

8. Hanson P., Norman R. O. C. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1973. V. 2. № 3. P. 264.  
 9. Смирнов В. И., Курлов Г. Н., Черкасов Ю. А., Гайнцева Л. Л. // Журн. науч. и  
 прикл. фото- и кинематографии. 1985. Т. 30. № 3. С. 192.  
 10. Штерн Э., Тимонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической  
 химии. М. 1974. С. 99.

Иркутский институт органической  
 химии СО АН СССР

Поступила в редакцию  
 28.IV.1986

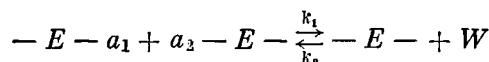
УДК 541(64+127) : 542.954

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАТИМОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ

Кузнецов В. В., Силинг М. И.

Процессы синтеза поликонденсационных полимеров за исключением их первой стадии можно рассматривать как поликонденсацию олигомеров. Реакции поликонденсации, приводящие к получению многих важных полимеров, являются обратимыми [1]. Основные результаты теоретического исследования кинетики обратимой поликонденсации изложены в работах [2, 3]. Использование ЭВМ делает возможным численный расчет кинетики практически любой поликонденсационной системы. Это, однако, не снижает значения аналитических решений. Аналитическая форма решения кинетической задачи обладает большей общностью и наглядностью, ее использование позволяет с меньшими затратами труда и времени представить качественную картину и выявить главные закономерности процесса. Ниже на основе асимптотического анализа математической модели получены аналитические зависимости, описывающие кинетику обратимой поликонденсации олигомеров в ряде случаев. Некоторые асимптотические аналитические зависимости для математической модели кинетики поликонденсации другого вида представлены в работе [4].

Рассмотрим поликонденсацию, в которой в качестве исходных соединений выступают олигомеры со среднечисленной степенью поликонденсации  $\bar{X}_n$



Здесь символами  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $E$  и  $W$  обозначены соответственно концевые функциональные группы макромолекул, повторяющееся звено макромолекулы и низкомолекулярный продукт поликонденсации (НМП). Обозначим через  $k_1$  и  $k_2$  константы скоростей прямой и обратной реакций, относительно которых будем считать выполняющимся принцип Флори. Мерой влияния обратимости на кинетику процесса служит отношение скоростей обратной и прямой реакции. Представим это отношение в виде

$$\begin{aligned} \frac{k_2[E][W]}{k_1[a_1][a_2]} &= \frac{k_2}{k_1} \frac{2[E]}{[a_1] + [a_2]} \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{[a_1]}{[a_2]} \right) \frac{[W]}{[a_1]} = \\ &= \frac{\bar{X}_n}{K} \frac{[W]}{[a_1]} \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{[a_1]}{[a_2]} \right), \end{aligned}$$

где  $K$  – константа равновесия, а  $\bar{X}_n$  – текущее значение среднечисленной степени поликонденсации. Из полученного выражения видно, что силу влияния НМП, растворенного в реакционной массе, на кинетику поликонденсации характеризует безразмерный параметр  $\lambda = \bar{X}_n/K$ .

При увеличении  $\lambda$  влияние обратимости возрастает. Поликонденсацию при  $\lambda \ll 1$  можно назвать поликонденсацией со слабым влиянием обратимости, а поликонденсацию при  $\lambda \gg 1$  – поликонденсацией с доминирующим влиянием обратимости. Типичными примерами поликонденсации со слабым влиянием обратимости являются глубокие стадии полиамидирования ( $\bar{X}_n \sim 10^2$ ,  $K \sim 500$ ,  $\lambda \sim 10^{-1}$ ), а поликонденсации с доминирующим влиянием обратимости – умеренные и глубокие стадии полиэтерификации ( $\bar{X}_n \sim 10-10^2$ ,  $K \sim 1$ ,  $\lambda \sim 10-10^2$ ).

Рассмотрим математическую модель кинетики поликонденсации, протекающей в идеально перемешиваемом расплаве. Пусть коэффициент массоотдачи НМП в паровую фазу равен  $\alpha$ . Тогда скорость отвода НМП из реакционной массы, отнесенная к ее объему, составляет  $\omega\alpha([W] - [W]^*)$ , где  $\omega$  – отношение поверхности массоотдачи к объему реакционной массы. Символы с надстрочным индексом здесь и далее обозначают равновесные значения соответствующих величин. Математическая модель кинетики поликонденсации имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d[a_1]}{d\tau} &= -k_1[a_1][a_2] + k_2[E][W], \quad [a_1](0) = [a_1]_0 \\ \frac{d[W]}{d\tau} &= p(k_1[a_1][a_2] - k_2[E][W]) - \omega\alpha([W] - [W]^*), \\ [W](0) &= [W]_0 \\ [a_2] &= [a_1] + [a_2]_0 - [a_1]_0 = [a_1] + r[a_1]_0, \quad [a_2](0) = [a_2]_0 \\ [E] &= [E]_0 + [a_1]_0 - [a_1], \quad [E](0) = [E]_0, \end{aligned}$$

где  $r = \frac{[a_2]_0 - [a_1]_0}{[a_1]_0}$ . Параметр  $p=1$ , если группы  $a_1$  и  $a_2$  различны, и  $p=1/2$ , если эти группы одинаковы. Рассмотрим указанную модель при  $\bar{X}_n > 10$ . В данном случае  $[a_1] \ll [E]$  и из балансового соотношения для  $[E]$  следует, что

$$[E] \approx \text{const} = \rho/M_e,$$

где  $\rho$  – плотность реакционной массы, а  $M_e$  – молекулярная масса повторяющегося звена макромолекулы.

Приведем математическую модель к безразмерной форме. При этом в качестве характерного значения времени удобно использовать величину  $\tau_{1/2} = 1/k_1[a_1]_0$  – время достижения 50%-ной степени завершенности поликонденсации при условии равенства нулю величин  $[W]$  и  $r$ . В качестве характерного значения концентрации удобно использовать значение  $[a_1]_0$ . Безразмерная форма модели имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{du}{d\theta} &= -u(u+r) + \frac{p}{2}(r+2)\lambda_0 v, \quad u(0)=1 \\ \frac{dv}{d\theta} &= -pu' - \omega\beta(v-v^*), \quad v(0)=q \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь  $u = [a_1]/[a_1]_0$ ,  $v = [W]/[a_1]_0$ ,  $q = [W]_0/[a_1]_0$ ,  $v^* = [W]^*/[a_1]_0$ ,  $\theta = \tau/\tau_{1/2}$ ,  $\lambda_0 = \bar{X}_{n0}/K$ ,  $\beta = \alpha\tau_{1/2}$ . Величина  $\beta$  характеризует соотношение скоростей массоотдачи НМП и прямой реакции.

В модель (1) входят параметры  $\lambda_0$ ,  $\omega\beta$ ,  $v^*$  и  $q$ , которые для процессов обратимой поликонденсации могут изменяться в широких пределах, причем, если параметр  $\lambda_0$  является внутренней характеристикой поликонденсации, то  $\omega\beta$ ,  $v^*$  и  $q$  зависят от конкретного способа проведения реакции. При поликонденсации со слабым влиянием обратимости нет необходимости в интенсивном массоотводе НМП. Процесс протекает достаточно быстро при условии, что скорость удаления НМП из расплава путем массо-

отдачи и скорость прямой реакции являются величинами одного порядка. Таким образом, для реальных процессов поликонденсации со слабым влиянием обратимости характерно, что  $\omega\beta \sim 1$ . Поликонденсация при доминирующем влиянии обратимости протекает достаточно интенсивно лишь тогда, когда скорость массоотдачи является величиной того же порядка, что и скорость обратной реакции. Это имеет место при  $\omega\beta \sim \lambda_0$ . Равновесная величина  $v^*$  определяется содержанием НМП в паровой фазе. Если массоотдача происходит в поток инертного газа, не содержащего паров НМП,  $v^* = 0$ . Если пары НМП не отдуваются с зеркала жидкости,  $v^* \neq 0$  и определяется давлением паров и коэффициентом активности НМП в расплаве.

Рассмотрим кинетику поликонденсации со слабым влиянием обратимости, т. е. при  $\lambda_0 \ll 1$ , для наиболее типичного случая:  $\omega\beta \sim 1$ ,  $q \sim 1$ ,  $v^* \ll 1$ . Параметр  $\lambda_0$  вносит в модель (1) регулярное возмущение [5]. Решение модели может быть приближенно вычислено как отрезок асимптотического ряда по степеням  $\lambda_0$ . Определим первые два члена прямого разложения решения модели по степеням  $\lambda_0$ .

$$u \approx u_0 + \lambda_0 u_1, \quad v \approx v_0 + \lambda_0 v_1$$

Подставляя это разложение в модель (1) и группируя члены, содержащие одинаковые степени  $\lambda_0$ , получим, что функция  $u_0$  является решением задачи Коши

$$u_0' = -u_0(u_0 + r), \quad u_0(0) = 1$$

и имеет вид

$$u_0 = \frac{\frac{r}{1+r} \exp[-r\theta]}{1 - \frac{1}{1+r} \exp[-r\theta]} \quad (2)$$

Функция  $v_0$  определяется из задачи Коши

$$v_0' = -pu_0' - \omega\beta v_0, \quad v_0(0) = q$$

и может быть выражена формулой

$$v_0 = e^{-\omega\beta\theta} \left[ q - p \int_0^\theta e^{\omega\beta x} u_0'(x) dx \right]$$

Задача Коши для функции  $u_1$  имеет вид

$$u_1'' - \frac{u_0''}{u_0'} u_1 = \frac{p}{2}(r+2)v_0, \quad u_1(0) = 0$$

После вычисления  $u_1$  получим

$$u \approx u_0 + \lambda_0(r+2)u_0' \frac{p}{2} \int_0^\theta \frac{v_0}{u_0'} dx \quad (3)$$

Нулевой член асимптотики описывает зависимость  $u$  от  $\theta$  при необратимой поликонденсации. В случае стехиометрического соотношения функциональных групп формула (2) переходит при раскрытии неопределенности в известную гиперболическую зависимость

$$u_0 = \frac{1}{1+\theta}, \quad (4)$$

записываемую обычно в виде  $\frac{\bar{X}_n}{\bar{X}_{n0}} = 1 + k_1 [a_1]_0 \tau$ .

Асимптотическое разложение (3) достаточно хорошо (с точностью порядка  $\lambda_0^2$ ) описывает функцию  $u$  при  $u_0 \sim 1$ . Для тех значений  $\theta$ , при которых  $u_0 \ll 1$ , требуется дополнительный анализ модели.

В случае доминирующего влияния обратимости, т. е. при  $\lambda_0 \gg 1$ , модель (1) удобнее рассматривать в виде задачи для одного дифференциального уравнения второго порядка

$$\frac{d^2u}{d\theta^2} + \left[ \omega\beta + 2u + r + \frac{p}{2}(r+2)\lambda_0 p \right] \frac{du}{d\theta} + \omega\beta u(u+r) = \frac{p}{2}\omega\beta(r+2)\lambda_0 v^* \quad (5)$$

$$u(0) = 1, \quad u'(0) = -(1+r) + (r+2)\lambda_0 q \frac{p}{2}$$

Чтобы поликонденсация в рассматриваемом случае протекала с заметной скоростью, величины скоростей массоотдачи НМП и обратной реакции должны иметь один порядок, а величина  $\omega\beta$  порядок  $\lambda_0$ . В связи с этим введем в рассмотрение величину  $\gamma = \alpha/k_2[E]$ , характеризующую соотношение скоростей массоотдачи и обратной реакции, и представим  $\beta$  в виде  $\beta = \lambda_0(r+2)\gamma \frac{p}{2}$ . Рассмотрим поликонденсацию при доминирующем влиянии обратимости в случае, когда  $\omega\gamma \sim 1$ ,  $q \sim 1$  и равновесная величина  $u^*$ , соответствующая равновесной концентрации НМП  $v^*$  и определяемая зависимостью  $u^*(u^*+r) = (r+2)\lambda_0 v^* \frac{p}{2}$ , также имеет порядок 1. Обозначив малый параметр  $1/(r+2)\lambda_0 \frac{p}{2}$  символом  $\epsilon$ , перепишем уравнение (5) в виде

$$\epsilon \frac{d^2u}{d\theta^2} + [p + \omega\gamma + \epsilon(2u+r)] \frac{du}{d\theta} + \omega\gamma u(u+r) = \omega\gamma u^*(u^*+r) \quad (6)$$

$$u(0) = 1, \quad \epsilon \frac{du}{d\theta}(0) = -\epsilon(1+r) + q$$

Малый параметр  $\epsilon$  вносит в уравнение (6) сингулярное возмущение [5, 6]. Задачи такого типа подробно рассмотрены в работе [5]. Известно, что сингулярное возмущение в задачах этого типа наиболее сильно скаживается в очень узком интервале изменения  $\theta$ , прилегающем к началу координат. Этот интервал называется пограничным слоем. Реальные значения времени, с которыми имеют дело при изучении кинетики поликонденсации, лежат вне пограничного слоя. Вне пограничного слоя нулевой член асимптотики удовлетворяет уравнению, получаемому из выражения (6) при  $\epsilon=0$

$$(p+\omega\gamma)u_0' + \omega\gamma u_0(u_0+r) = \omega\gamma u^*(u^*+r)$$

Общее решение этого уравнения определяется зависимостью

$$u_0 = u^* + \frac{A(r+2u^*) \exp \left[ -\frac{\omega\gamma}{p+\omega\gamma}(r+2u^*)\theta \right]}{1 - A \exp \left[ -\frac{\omega\gamma}{p+\omega\gamma}(r+2u^*)\theta \right]}, \quad (7)$$

где  $A$  — произвольная константа. Определить величину  $A$  по начальным данным задачи (6) не представляется возможным, так как область, в которой зависимость (7) приближенно описывает  $u$  при малых  $\epsilon$ , отделена от начала координат пограничным слоем.

Для анализа модели внутри пограничного слоя следует перейти к «растянутой» независимой переменной  $\theta_v = \frac{\theta}{\varepsilon^v}$ ,  $v > 0$ . Параметр  $v$  выбирается таким образом, чтобы получаемое внутреннее разложение на внешней границе пограничного слоя могло быть сращено с внешним разложением. Кроме того, выбор  $v$  должен обеспечить принципиальную выполнимость начальных условий задачи (6) для внутреннего разложения. В нашем случае выполнение обоих требований обеспечивается при  $v=1$ . При этом внутри пограничного слоя нулевой член асимптотики удовлетворяет задаче

$$\frac{d^2 u_0}{d\theta_1^2} + (p + \omega\gamma) \frac{du_0}{d\theta_1} = 0, \quad u_0(0) = 1, \quad \frac{du_0}{d\theta_1}(0) = q$$

и имеет вид

$$u_0 = 1 + \frac{q}{p + \omega\gamma} \left( 1 - \exp \left[ -(p + \omega\gamma) \frac{\theta}{\varepsilon} \right] \right) \quad (8)$$

Из формулы (8) видно, что внутри пограничного слоя  $u_0$  может очень резко изменяться, а при  $\theta \sim \varepsilon$  стабилизируется и принимает значение  $1 + \frac{q}{p + \omega\gamma}$ . Ширина пограничного слоя имеет порядок  $\varepsilon$ .

Срашивая внутреннее и внешнее разложения на внешней границе пограничного слоя, найдем значение константы  $A$  нулевого члена внешнего разложения

$$A = \frac{1 - u^* + \frac{q}{p + \omega\gamma}}{1 + r + u^* + \frac{q}{p + \omega\gamma}} \quad (9)$$

Таким образом, формулы (7) и (9) при  $u_0 \sim 1$  с точностью порядка  $\varepsilon$  описывают функцию  $u$  для реальных времен поликонденсации. Асимптотическое поведение при  $\varepsilon \ll 1$  решений задач рассматриваемого типа общего вида проанализировано в монографии [6].

Во многих реальных процессах поликонденсации с доминирующим влиянием обратимости реализуется условие  $u^* \ll 1$ . В этом случае величиной  $u^*$  при определении нулевого члена асимптотического разложения можно пренебречь. Дифференциальное уравнение, которому отвечает  $u_0$  вне пограничного слоя при  $\omega\gamma \sim 1$ ,  $q \sim 1$ ,  $u^* \ll 1$  с точностью до коэффициентов совпадает с дифференциальным уравнением необратимой поликонденсации. Отсюда следует важный вывод о том, что в идеально перемешиваемом расплаве для реальных времен кинетика поликонденсации при доминирующем влиянии обратимости и указанных условиях описывается кинетическим уравнением необратимой поликонденсации с эффективной константой скорости

$$k_{\text{эфф}} = k_1 \frac{\omega\gamma}{p + \omega\gamma}$$

В общем случае, когда  $r \neq 0$ , функция  $u_0$  вне пограничного слоя описывается зависимостями (7) и (9) с подстановкой  $u^* = 0$  и с точностью до коэффициентов совпадает с зависимостью (2). В частном случае стехиометрического соотношения функциональных групп величина  $\bar{X}_n / \bar{X}_{n_0}$  линейно возрастает с увеличением  $t$ . Тангенс угла наклона этой прямой равен  $k_{\text{эфф}}[a_1]_0$ . Экспериментально этот факт подтверждается, например, данными работы [7] о кинетике синтеза ПЭТФ в аппарате с мешалкой.

К аналогичному выводу пришли авторы работ [4, 8] при изучении кинетики синтеза ПЭТФ в тонких слоях расплава и математическом моделировании процесса с учетом диффузии НМП в реакционной массе. Таким образом, линейная зависимость степени поликонденсации от ее продолжительности характерна не только для необратимого процесса при стехиометрическом соотношении мономеров, но и для ряда других случаев поликонденсации.

При слабом и доминирующем влиянии обратимости протекают процессы синтеза таких важных полимеров, как ПА и ПЭТФ. Полученные аналитические зависимости могут быть использованы при исследовании кинетики обратимой поликонденсации, а также в расчетах и проектировании поликонденсационной аппаратуры.

Авторы благодарят Е. В. Захарова за участие в обсуждении результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М., 1968. 444 с.
2. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. С. 107.
3. Кучанов С. И., Брун Е. Б. Успехи химии. 1979. Т. 48. № 2. С. 297.
4. Gajewski H., Gärtner J. Math. Nachr. 1981. B. 102. S. 141.
5. Найфе А. Введение в методы возмущений. М., 1984. С. 116, 276.
6. Васильева А. Б., Бутузов В. Ф. Сингулярно возмущенные уравнения в критических случаях. М., 1978. С. 6.
7. Rafler G., Bonatz E., Reinisch G. Faserforsch. und Textiltechn. 1973. B. 24. № 7. S. 269.
8. Gajewski H., Zacharias K., Gärtner J., Rafler G. Acta Polymerica. 1982. B. 33. № 2. S. 138.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию:  
29.IV.1986

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СМЕШИВАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН В ЭКСТРУДАТАХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Цебренко М. В., Данилова Г. П.

При практическом использовании ультратонких синтетических волокон, образующихся при течении расплава смеси полимеров [1–3], важным, но неизученным является вопрос их стабильности при повышенных температурах. В литературе этой теме посвящено всего несколько работ [4–6], в каждой из которых рассматривается только конкретная пара полимеров.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей разрушения ультратонких синтетических волокон в экструдатах смесей различных по химической природе полимеров и обобщение полученных данных.

Объектами исследования являлись смеси полиоксиметилена (ПОМ) со спирто-растворимыми сополиамидами (СПА), сopolимером этилена и винилацетата (СЭВА), ПС; ПЭВП с СПА; СПА с сополимером этилена и бутилена (СЭБ); ПОМ/СЭБ; СЭВА/СПА. Полимеры охарактеризованы в таблице, а более подробно — в работах [7–10]. СЭБ — это опытный образец Охтинского НПО «Пластполимер» с содержанием бутилена 3%, температурой плавления 120°.

Методики смешения полимеров описаны в работах [7–10]. Смеси СПА/СЭБ готовили перемешиванием порошка СПА в 20%-ном растворе СЭБ в *n*-ксилоле при 130°,