

Молекулярно-массовое распределение (ММР) является одной из основных характеристик качества синтезируемого полимера. Информация о влиянии условий полимеризации и состава катализатора на ММР полимера позволяет выяснить кинетическую схему реакции полимеризации, природу активных центров, а также сформулировать подходы для получения полимеров с заданными свойствами. Большое число каталитических систем формируют полимеры, ММР которых не может быть описано существующими модельными функциями, что обычно является следствием кинетической неоднородности системы. Численное обращение производящих функций – один из методов расчета ММР полимеров. Этот метод использовался для расчета ММР при радикальной полимеризации этилена, стирола, сополимеризации этилена и винилацетата, при модификации полиэтиленов пероксидами [1,2].

Производящие функции имеют долгую историю применения в математическом моделировании процессов полимеризации, они используются для расчета моментов ММР, средних молекулярных масс и других молекулярных характеристик полимеров при моделировании сложных процессов полимеризации, в том числе с разветвлением. В данной статье методы расчета ММР полимеров путем обращения производящих функций по формулам Stehfest и Papoulis адаптированы для ионной полимеризации в каскаде реакторов смешения на каталитической системе с двумя типами активных центров и с учетом передачи цепи на полимер. Рассматривается непрерывный установившийся процесс ионной полимеризации мономера в растворе, протекающий в каскаде из N_r одинаковых реакторов идеального смешения объемом V . Мономер и инициатор подаются в первый реактор с постоянной объемной скоростью Q , среднее время пребывания частиц раствора в одном реакторе равно τ . Концентрация мономера и инициатора во входном потоке равна M_0 и соответственно. Кинетическая схема полимеризации включает мгновенное инициирование, рост цепи на активных центрах двух типов (АЦ-I, АЦ-II), передачу цепи на мономер, полимер и АОС (алюминийорганическое соединение или другой агент передачи цепи), а также переход АЦ-I в АЦ-II [3]. Система уравнений материального баланса мономера, АОС, АЦ-I и АЦ-II, а также растущих и неактивных цепей для установившегося непрерывного процесса полимеризации в k -м реакторе имеет вид (1)–(5) где M_k , $R_{i,j,k(l)}$ – концентрация мономера, АОС и цепей с i АЦ-I, j АЦ-II, степени полимеризации l , $M_{i,j,k}$ – концентрации АЦ-I и АЦ-II в k -м реакторе; k_1 – константы скоростей роста цепи, передачи цепи на мономер, АОС и полимер для АЦ i -го типа, $i=1,2$; k_{12} – константа скорости перехода АЦ-I в АЦ-II; δ_{ij} – символ Кронекера. После преобразования системы (1)–(5) получим: (6), где M_k , $R_{i,j,k(l)}$; (7) (8); где N_l , N_i , N_j – максимальные значения степени полимеризации, числа АЦ-I и АЦ-II макромолекул, используемые при расчетах. Если уравнения (8) записаны в приближении длинных цепей и правильно выбраны граничные условия, пакет

символьных вычислений Mathematica позволяет решить систему (6)-(8) непосредственно и построить распределения макромолекул по числу АЦ и степени полимеризации на выходе из i -го реактора каскада для двухцентрового катализатора при изменении его активности, наличии передачи цепи на полимер и при произвольном распределении температур по реакторам каскада [3]. В рассматриваемом методе производящие функции определяются для дискретных ММР, чтобы их переменная преобразования s была вещественной. Введем производящие функции для распределений цепей полимера : $P_i(s)$ (9)

Умножая уравнения (8) на s^l и суммируя по l от 1 до Nl , получили систему конечного числа уравнений относительно производящих функций: (10) здесь при $0 \leq m \leq n$ и равно 0 при $0 \leq n$