

Э. И. МАКСИМОВ

**МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 22 VII 1969)

Как известно, при полимеризации большинства мономеров выделяется значительное количество тепла, которое влияет на закономерности процесса и приводит в ряде случаев к порче продукта или разрушению реакторов. Поэтому возникает необходимость в макрокинетическом рассмотрении полимеризации. Реакции радикальной полимеризации имеют ряд особенностей, учет которых составит основное содержание данной работы.

Система безразмерных уравнений, описывающая процесс радикальной полимеризации, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{d\tau} &= \frac{1}{\gamma} \frac{d\eta}{d\tau} - \frac{\theta}{\kappa}; \\ \frac{d\eta}{d\tau} &= \gamma i^n (1 - \eta)^m \exp \frac{\theta}{1 + \beta\theta}, \\ \frac{di}{d\tau} &= -Ki \exp \frac{\omega\theta}{1 + \beta\theta}. \end{aligned} \quad (1)$$

Начальные условия:

$$\text{при } \tau = 0 \quad \theta = 0, \eta = 0, i = 1,$$

где

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0), \quad \eta = 1 - \frac{M}{M_0}, \quad i = \frac{I}{I_0}, \quad \gamma = \frac{cRT_0^2}{Q\phi E}, \\ \omega &= \frac{E_i}{E}, \quad \tau = \frac{t}{\gamma} k_{\text{п}0} I_0^n M_0^{m-1} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right), \quad \beta = \frac{RT_0}{E}, \\ K &= \frac{\gamma k_{i0} \exp(-E_i/RT_0)}{k_{\text{п}0} I_0^n M_0^{m-1} \exp(-E/RT_0)}, \quad \kappa = \frac{c\rho V}{\alpha S} \gamma k_{\text{п}0} I_0^n M_0^{m-1} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right). \end{aligned}$$

Здесь T — температура; R — универсальная газовая постоянная; E и E_i — энергии активации; $k_{\text{п}0}$ и k_{i0} — предэкспоненты соответственно полимеризации и распада инициатора; I и M — концентрации соответственно инициатора и мономера; Q — тепловой эффект полимеризации (на единицу массы); ϕ — весовая доля мономера в исходной смеси; c — средняя теплоемкость; ρ — плотность; α — эффективный коэффициент теплоотдачи; V — объем; S — поверхность; индекс 0 присвоен начальным значениям.

Первое уравнение системы (1) — уравнение теплового баланса, записанное при следующих допущениях. Тепловой эффект реакции полимеризации не зависит от молекулярного веса полимера; не учитываются энергетические затраты реакции распада инициатора вследствие малости концентрации последнего; распределением температур в объеме пренебрегается и вводится эффективный коэффициент теплоотдачи, так как обычно в реакторах обеспечивается хорошее перемешивание, в результате которого градиент температур сосредоточивается в стенке или узком пограничном слое.

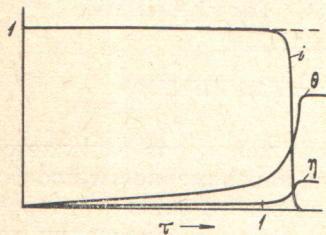
Второе уравнение — уравнение полимеризации. Предполагается, что m и n могут принимать любые положительные значения; это, по-видимому,

хорошо описет все экспериментальные результаты; предполагается также, что эффективность инициатора в ходе процесса не меняется.

Третье уравнение описывает независимый (неиндуцированный) распад инициатора на радикалы.

1. Изотермическая полимеризация ($\kappa \rightarrow 0$). В частном случае $m=1$ и $n=0,5$ изотермическая полимеризация рассматривалась в (1), здесь будем рассматривать более общий случай $m \neq 1$.

Выражение, описывающее изменение глубины полимеризации от времени, имеет вид:



$$\eta = 1 - \left\{ 1 - \frac{(1-m)\gamma}{nK} [1 - \exp(-nK\tau)] \right\}^{1/(1-m)}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что конечная глубина полимеризации (при $\tau \rightarrow \infty$)

$$\eta_K = 1 - \left[1 - \frac{(1-m)\gamma}{nK} \right]^{1/(1-m)} \quad (3)$$

для $m > 1$ при любых значениях $(1-m)\gamma/nK$ всегда меньше единицы, но стремится к единице, если $(1-m)\gamma/nK \rightarrow \infty$; для $m > 1$ при $(1-m)\gamma/nK < 1$ — также меньше единицы; при $(1-m)\gamma/nK \geq 1$ — равна единице. (В последнем случае время полной полимеризации конечно.)

Время достижения некоторой глубины $\eta_1 = \frac{x-1}{x} \eta_K$ (где $x > 1$ выбирается, исходя из требуемой точности) рассчитывается по уравнению:

$$\tau_{из} = -\frac{1}{nK} \ln \left\{ 1 - \frac{nK}{(1-m)\gamma} + \frac{nK}{(1-m)\gamma} \left[\frac{1}{x} + \frac{x-1}{x} \left(1 - \frac{(1-m)\gamma}{nK} \right)^{1/(1-m)} \right]^{1-m} \right\}. \quad (4)$$

Из анализа (3) и (4) следует, что при $\eta_K \rightarrow 0$ $t_{из} \rightarrow \frac{\ln x}{nK_{i0} \exp - E_i/RT_0}$,

т. е. время полимеризации ограничивается временем распада инициатора, а при $\eta_K \rightarrow 1$ $t_{из} \rightarrow \frac{x^{m-1}-1}{m-1} \frac{1}{k_{п0} I_0^n M_0^{m-1} \exp(-E/RT_0)}$ влиянием распада инициатора можно пренебречь.

2. Адиабатическая полимеризация ($\kappa \rightarrow \infty$). В этом случае из решения системы (1) получается следующее уравнение для конечной глубины полимеризации:

$$\frac{nK}{\gamma} \int_0^{\eta_K} \exp \left[\frac{(\omega-1)\eta/\gamma}{1+\beta\eta/\gamma} \right] \frac{d\eta}{(1-\eta)^m} = 1. \quad (5)$$

Из анализа (5) следует, что, как и в изотермическом случае, конечная глубина полимеризации для $m \geq 1$ при любых значениях остальных параметров всегда меньше единицы; для $m < 1$ может достигать единицы. Однако для адиабатической полимеризации зависимость η_K от концентрации мономера и инициатора гораздо слабее. Это легко видно при сравнении приближенных выражений для $\eta_K \ll 1$. (Учитывая, что β и γ малы, ищем приближение для η_K одинакового с ними порядка).

$$\eta_K = \frac{\gamma}{nK}, \quad (3a)$$

$$\eta_K = \frac{\gamma}{\omega-1} \ln \left(1 + \frac{\omega-1}{nK} \right). \quad (5a)$$

Как видно из (5a), при адиабатической полимеризации сильное влияние на η_K оказывает параметр ω . При $\omega > 1$, а в большинстве реальных

случаев это так, конечная глубина полимеризации в адиабатическом случае много меньше, чем в изотермическом.

Из численного решения системы (1) вытекает, что большую часть времени адиабатической полимеризации (рис. 1) расхождение мономера и инициатора мало. Тогда полное время адиабатической полимеризации равно

$$\tau_{ад} = \left[1 - \exp\left(-\frac{x-1}{x\gamma} \eta_k\right) \right] (1 + \Delta), \quad (6)$$

где Δ — поправка, учитывающая влияние на время расходования мономера, инициатора, а также параметра β . Согласно численному решению для параметров, соответствующих полимеризации этилена, стирола, метилакрилата, $\Delta = 0,1 \div 0,2$.

Уравнение полимеризации, записанное выше, теоретически выводится для ($m = 1, n = 0,5$) в предположении квазистационарности по промежуточным веществам (2). Поэтому полученные выше уравнения будут справедливы, если время адиабатической полимеризации будет много больше времени установления квазистационарного режима. Рассмотрение этого вопроса возможно, если известна связь константы скорости полимеризации с константами скоростей элементарных стадий.

Так, для известного случая $k_{II} = k_p(k_i/k_t)^{0,5}$, где k_p — константа скорости роста; k_t — константа скорости обрыва, время установления квазистационарного режима находится из уравнения

$$d(\Sigma M^*) / dt = k_i I - k_t (\Sigma M^*)^2,$$

где (ΣM^*) — суммарная концентрация промежуточных веществ (макро-радикалов). Сравнение времен дает критерий

$$\gamma k_t / k_p \gg 1. \quad (7)$$

Так, для стирола этот критерий равен 10^4 , для метилметакрилата $5 \cdot 10^3$.

3. Полимеризация при теплообмене с окружающей средой. Первое уравнение системы (1) рассматривается в теории теплового взрыва Н. Н. Семенова (3).

Следовательно, для полимеризации (как и для взрывчатых веществ) имеется два тепловых режима протекания процесса: $\theta_m < 1$ и $\theta_m \gg 1$ (θ_m — максимальный разогрев), разделенных критическим значением параметра $\chi_{кр}$. При вычислении $\chi_{кр}$ необходимо учитывать влияние параметров β и γ , так как они для полимеризующихся систем больше, чем для взрывчатых веществ. Кроме того, необходимо учитывать влияние на $\chi_{кр}$ расходования инициатора за период индукции. Роль, аналогичную γ для мономера, для инициатора играет величина $Ke^{\omega-1}$, определяющая расходование инициатора в режиме, близком к критическому ($\theta = 1$).

Тогда, следуя (3, 4), получим критическое значение в виде

$$\chi_{кр} = e^{-1} (1 + \beta) [1 - 2,7(m\gamma + nKe^{\omega-1})^{2/3}]^{-1}. \quad (8)$$

Для полимеризации этилена, стирола, метилметакрилата и ряда других параметры β, γ и $Ke^{\omega-1}$ составляют $10^{-2} \div 7 \cdot 10^{-2}$.

На рис. 2 показаны изменения конечной глубины (кривая 1) и времени (кривая 2) полимеризации от χ , полученные численным решением (1) на ЭВМ. (Параметры соответствуют полимеризации этилена с дитрет.-бутил-

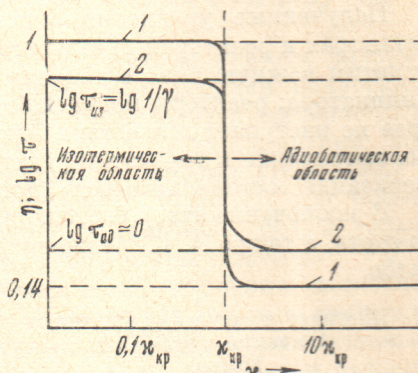


Рис. 2

перекисью в качестве инициатора: $\beta = 5 \cdot 10^{-2}$; $\gamma = 2 \cdot 10^{-3}$; $\omega = 2,4$; $K = 0,9 \cdot 10^{-3}$). Результаты расчета показывают, что при $\kappa < \kappa_{кр}$ закономерности полимеризации практически совпадают с закономерностями изотермической полимеризации, при $\kappa > \kappa_{кр}$ — с адиабатической. Лишь для времени полимеризации вблизи $\kappa_{кр}$ вследствие влияния теплоотдачи имеется отличие от адиабатической полимеризации. С учетом теплоотдачи (5) время полимеризации составило

$$\tau = \left[1 + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{\kappa^p} \frac{p!}{(1+p)^{1+p}} \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{x-1}{x\gamma} \eta_{кр}\right) \right] (1 + \Delta). \quad (9)$$

Полученные уравнения описывают полимеризацию в периодических реакторах и реакторах идеального вытеснения (трубчатых). В связи с этим отметим важную роль в тепловых режимах полимеризации расходования инициатора: реакторы могут работать во «взрывном» режиме, однако перегрев не наступает вследствие быстрого «выгорания» инициатора. Так, при полимеризации в трубчатом реакторе, работающем в режиме $\theta_m \gg 1$, полимеризация «останавливается», достигнув $8 \div 10\%$ превращения.

В заключение автор благодарит З. Б. Майофис за проведение численного счета, а также А. Г. Мержанова и Г. В. Королева за обсуждение результатов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Павлов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., **1**, № 6, 869 (1959).
- ² Х. С. Багдасарян, Кинетика радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
- ³ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967.
- ⁴ В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская и др., Журн. прикл. мех. и техн. физ., № 3 (1964).
- ⁵ А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев, ДАН, **176**, № 6 (1967).