

УДК 66.095.26

**ОБ ОПТИМАЛЬНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ РЕЖИМЕ ИНИЦИИРУЕМОЙ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Ф. А. Шатхан

Скорость радикальной полимеризации, осуществляемой в присутствии инициатора, во многих случаях может быть с достаточной точностью описана дифференциальным уравнением вида

$$-\frac{d[M]}{dt} = a_1 e^{-E_1/RT} [M]^\alpha [I]^\beta, \quad (1)$$

а скорость распада инициатора — уравнением

$$-\frac{d[I]}{dt} = a_2 e^{-E_2/RT} [I], \quad (2)$$

где $[M]$, $[I]$ — концентрации мономера и инициатора, α , β — порядок реакции по мономеру и инициатору, a_1 , a_2 — предэкспоненциальные множители, E_1 , E_2 — энергии активации.

Одним из основных факторов, определяющих скорость реакции, является температура. Если $E_1 > E_2$, то скорость реакции (1) с повышением температуры возрастает быстрее, чем скорость распада инициатора (2). В этом случае для осуществления полимеризации за минимальное время желательно поддерживать максимально возможную температуру, значение которой зависит главным образом от требований к свойствам получаемого полимера. Если же $E_1 < E_2$, что обычно наблюдается при радикальной полимеризации, то оптимальная температура, как будет показано ниже, должна повышаться по мере протекания реакции и лишь в определенный момент времени достигать своего максимального значения.

Задачи, аналогичные данной, рассматривались в работах [1—5], в которых исследовался оптимальный температурный режим для параллельных химических реакций. В настоящей заметке для решения задачи воспользуемся методом расчета, изложенным Кричевской [1].

Введем обозначения для приведенных концентраций мономера и инициатора

$$x = \begin{cases} \frac{1}{1-\alpha} [M]^{1-\alpha} & \text{при } \alpha \neq 1 \\ \ln [M] & \text{при } \alpha = 1 \end{cases}, \quad y = \frac{1}{\beta} [I]^\beta,$$

тогда уравнения (1), (2) запишутся

$$-\frac{dx}{d\tau} = a_1 \beta e^{-E_1/RT} y \quad (3)$$

$$-\frac{dy}{d\tau} = a_2 \beta e^{-E_2/RT} y. \quad (4)$$

Изобразим процесс, описываемый (3), (4), в виде траектории на плоскости $x - y$ (рис. 1). Будем считать заданными начальными концентрации мономера и инициатора x_0, y_0 , максимальную температуру T^* и конечную

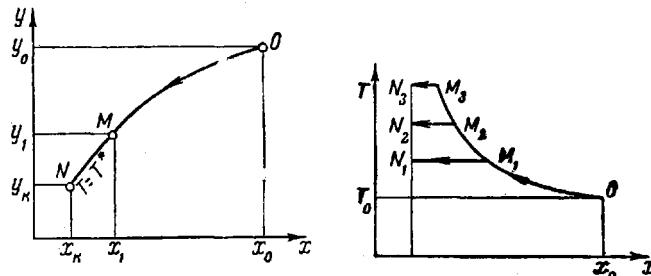


Рис. 1. Вид оптимальной траектории процесса полимеризации в плоскости приведенных концентраций мономера (x) и инициатора (y)

Рис. 2. Графики оптимальной температуры при заданной конверсии мономера и различных значениях максимальной температуры

концентрацию x_k , соответствующую желаемой степени превращения мономера. Начало траектории будет лежать в точке $O(x_0, y_0)$, а конец — на прямой $x = x_k$. Оптимальным будет такой ход процесса, при котором желаемая степень превращения мономера окажется достигнутой за наименьшее время. Выразим время реакции из (3), (4)

$$\tau = a \int_{x_k}^{x_0} \frac{dx}{p^{1/(m-1)} y}, \quad (5)$$

где

$$a = \frac{1}{a_1 \beta} \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{1/(m-1)}, \quad m = \frac{E_2}{E_1}, \quad p = \frac{dy}{dx}.$$

Как известно из вариационного исчисления, для того чтобы функционал (5) достигал экстремума, функция $y(x)$ должна быть решением уравнения Эйлера

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial p} \right) - \frac{\partial F}{\partial y} = 0, \quad F = \frac{1}{p^{1/(m-1)} y}. \quad (6)$$

Решая (6), получим

$$py^{m-1} = c_1, \quad (7)$$

$$\frac{1}{m} y^m = c_1 x + c_2, \quad (8)$$

где c_1, c_2 — постоянные интегрирования.

Из (7) следует, что переменная p возрастает по мере убывания концентрации y , а поэтому возрастает оптимальная температура в силу того, что

$$p = \frac{a_2}{a_1} e^{E_1 - E_2/RT}. \quad (9)$$

Так как конечная точка траектории на прямой $x = x_k$ не закреплена, помимо уравнения Эйлера должно выполняться условие трансверсально-

сти $(\partial F / \partial p)_{x_k} = 0$. Но оно соблюдается только при $p \rightarrow \infty$. Следовательно, оптимальная температура, повышающаяся по мере протекания реакции, в некоторой точке M траектории обязательно достигает своего максимального значения T^* , каким бы большим оно ни было выбрано. Соответственно величина p достигает в точке M максимального значения $p^* = (a_2 / a_1) e^{E_1 - E_2 / RT^*}$. Очевидно, что дальнейший оптимальный ход процесса может совершаться только по изотерме при $T = T^*$. Таким образом, уравнения (7), (8) определяют оптимальную траекторию на участке OM , а на участке MN выполняется $dy / dx = p^* = \text{const}$. Общее время реакции $\tau_{OM} + \tau_{MN}$ окажется минимальным, если координаты точки M (x_1, y_1) будут:

$$x_1 = x_k + \left(\frac{y_0}{mp^*} \right)^{m/(m-1)} (x_0 - x_k)^{-1/(m-1)} \quad (10)$$

$$y_1 = mp^* (x_1 - x_k). \quad (11)$$

Тогда уравнение оптимальной температуры при $x \geq x_1$ запишется

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{R}{E_2} \ln \frac{x - x_k}{x_0 - x_k}, \quad (12)$$

где $T_0 = \frac{E_2 - E_1}{R} \cdot \frac{1}{\ln \left(\frac{a_2}{a_1} m \frac{x_0 - x_k}{y_0} \right)}$ — начальная температура.

Примерный вид графика оптимальной температуры показан на рис. 2. Интегрируя (5), найдем зависимость выхода компонента x от времени при оптимальном температурном режиме

$$x = x_0 - \frac{y_0}{a} \left(\frac{y_0}{m(x_0 - x_k)} \right)^{1/(m-1)} \tau \quad \text{на участке } OM \quad (13)$$

$$x = x_1 - \frac{y_1}{p^*} \left(1 - e^{-\frac{p^* m^{1/(m-1)}}{d} (\tau - \tau_{OM})} \right) \quad \text{на участке } MN. \quad (14)$$

Уравнения (12), (13), (14) определяют оптимальную температуру как функцию времени. Минимальное время процесса равно

$$\tau_{OM} + \tau_{MN} = ap^{*-1/(m-1)} \frac{x_0 - x_1}{y_1} + ap^{*-m/(m-1)} \ln \frac{m}{m-1}. \quad (15)$$

Из (13) следует, что реакция (3) на участке возрастающей температуры при оптимальных условиях протекает с постоянной скоростью. Продолжительность изотермического ведения процесса, как видно из (15), не зависит от концентраций реагентов и при одном и том же ограничении максимальной температуры — величина постоянная.

Выводы

Для инициируемой радикальной полимеризации, описываемой кинетическими уравнениями (1), (2), определены оптимальные температурные условия, обеспечивающие проведение реакции за минимальное время. Определена зависимость выхода полимера от времени при оптимальном температурном режиме. График оптимальной температуры состоит из участка восходящей кривой и участка изотермы.

Центральный научно-исследовательский институт Поступила в редакцию
комплексной автоматизации 11 V 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Кричевская, Ж. физ. химии, 26, 3, 1952.
 2. Л. М. Письмен, И. И. Иоффе, Химич. пром-сть, 1962, № 4, 260.
 3. М. Г. Слинько, Я. М. Буждан, В. С. Бесков, И. Д. Емельянов, Кинетика и катализ, 3, 145, 1962.
 4. Р. Арис, Оптимальное проектирование химических реакторов, Изд. ин. лит., 1963.
 5. Ф. А. Шатхан, Автоматика и телемеханика, 25, 368, 1964.
-

OPTIMAL TEMPERATURE CONDITIONS OF INITIATED RADICAL POLYMERIZATION

F. A. Shatkhan

Summary

The optimal temperature conditions have been determined for initiated radical polymerization allowing the process to be carried out in minimum time. When the total activation energy of polymerization is less than the energy of activation of initiator decomposition the optimal temperature should monotonously rise from the initial value, depending on the predetermined degree of conversion of the monomer, until the maximum allowable value.
