

УДК 66.095.26+678.746

ОПТИМАЛЬНЫЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Ф. А. Шатхан, И. М. Гильман

Температура является одним из основных факторов, определяющих интенсивность процесса полимеризации и качество получаемого полимера. При термической блочной полимеризации стирола, как и других мономеров, с повышением температуры возрастает скорость реакции, однако одновременно уменьшается молекулярный вес и ухудшается ряд свойств полимера. Поэтому выбор оптимального температурного режима полимеризации подчинен двум условиям: проведению процесса за возможно более короткое время и получению полимера с достаточно хорошими свойствами.

Практически давно установлено, что для удовлетворения указанным требованиям полимеризацию стирола надо проводить при переменной температуре, повышающейся по мере превращения мономера. Однако кинетические уравнения процесса не использовались для расчета оптимального режима. Сравнение различных вариантов ступенчатых температурных графиков блочной полимеризации стирола было проведено Левиным и Уткиным [1], что позволило им сделать заключение о предпочтительности одного из вариантов ступенчатого режима. В настоящей заметке приводится попытка аналитического решения задачи об оптимальном режиме полимеризации стирола на основании кинетических закономерностей процесса.

Кинетические уравнения блочной полимеризации стирола. Исследование кинетики термической полимеризации стирола в массе посвящено большое число работ [1—12]. На рис. 1 представлены экспериментальные данные различных авторов о зависимости начальной скорости полимер-

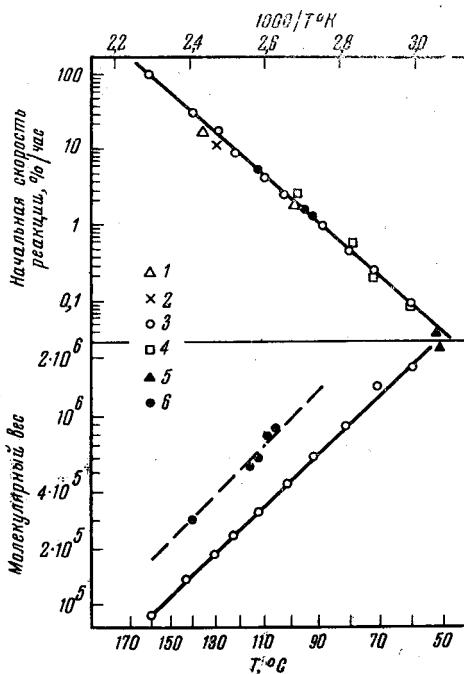


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации и молекулярного веса от температуры: 1 — по данным [4], 2 — по данным [6], 3 — по данным [10], 4 — по данным [11], 5 — по данным [12], 6 — по нашим данным

зации w_0 и молекулярного веса полистирола (ПС) M от температуры. По оси ординат отложены в логарифмическом масштабе w_0 и M , а по оси абсцисс — обратная величина абсолютной температуры T . Тот факт, что данные работ [4, 6, 10—12] легли на прямые линии, свидетельствует о хорошей воспроизводимости результатов и указывает на экспоненциальную зависимость w_0 и M от температуры. На рис. 1 приведены также данные наших опытов о влиянии температуры полимеризации на скорость реакции и молекулярный вес образующегося полимера.

Полимеризацию стирола проводили в запаянных стеклянных ампулах. Конверсия стирола доводилась до 30—50% при различных значениях температуры. В каждом опыте температуру реакции поддерживали постоянной. Перед опытами стирол перегоняли в вакууме и обезгаживали трехкратным замораживанием, оттаиванием и вакуумированием. Ампулы помещали в ультратермостат, где в течение опыта поддерживали заданную температуру с точностью $\pm 0,5^\circ$. Конверсию стирола определяли двумя методами: а) по коэффициенту рефракции, б) бромированием по Кауфману. Молекулярный вес образцов подсчитывали по формуле [13]: $[\eta] = KM^a$, где $K = 1,34 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,71$. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в толуольном растворе при 25° по трем значениям, полученным при последовательном разбавлении исходного раствора.

Как видно из рис. 1, полученные данные о скорости реакции хорошо совпадали с результатами работ [4, 6, 10—12]. Уравнение для начальной скорости полимеризации, соответствующее прямой линии на рис. 1, записывается

$$w_0 = a_1 e^{-b_1/T} \% / \text{час}, \quad (1)$$

где $a_1 = 8,85 \cdot 10^{11} \% / \text{час}$, $b_1 = E/R = 9980^\circ \text{К}$, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

По мере убывания концентрации мономера скорость реакции замедляется. Шульц [4] и Штаудингер [5] предписывали реакции первый порядок по мономеру. Однако в действительности зависимость скорости реакции от конверсии стирола является более сложной. Досталь [7], Дацкий [8, 9] и другие исследователи отмечали, что скорость блочной полимеризации стирола почти не уменьшается до конверсии 30—40%, а затем начинает резко падать. Наиболее полные сведения о влиянии конверсии на скорость полимеризации стирола приведены в монографии [10]. По данным [10], на рис. 2 построен график для функции концентрации $f([M]) = w/w_0$, где w — текущая скорость полимеризации, w_0 — начальная скорость полимеризации при той же температуре, $[M]$ — концентрация стирола в процентах. Таким образом, скорость блочной полимеризации стирола в любой момент времени может быть описана уравнением вида:

$$w = a_1 e^{-b_1/T} f([M]) = -\frac{d[M]}{dt}. \quad (2)$$

Молекулярный вес ПС в процессе термоинициируемой блочной полимеризации, как показали работы [3, 4, 12], практически не зависит от величины конверсии мономера и определяется только температурой реакции. Из рис. 1 видно, что точки, соответствующие нашим измерениям молекулярного веса и данным работ [10, 12], легли на прямые линии, имеющие одинаковый наклон. Однако абсолютные значения молекулярных весов в наших опытах оказались выше, чем в указанных работах, что, возможно, объясняется различными методами определения молекулярных весов. Уравнение, выражающее зависимость M от температуры, имеет вид:

$$M = a_2 e^{b_2/T}, \quad (3)$$

где $b_2 = 4670^\circ \text{К}$, $a_2 = 3$, по нашим данным; $a_2 = 1,6$, по данным [10, 12], T — абсолютная температура.

Если реакция проводится при переменной температуре, то средний молекулярный вес \bar{M}_k конечного полимера считаем равным средневесовому значению от молекулярных весов полимеров, образовавшихся на всех стадиях полимеризации, т. е. полагаем, что

$$\bar{M}_k = \frac{1}{[M_0] - [M_k]} \int_{[M_k]}^{[M_0]} M d[M], \quad (4)$$

где $[M_0]$, $[M_k]$ — начальная и конечная концентрации стирола, M — молекулярный вес, определяемый формулой (3).

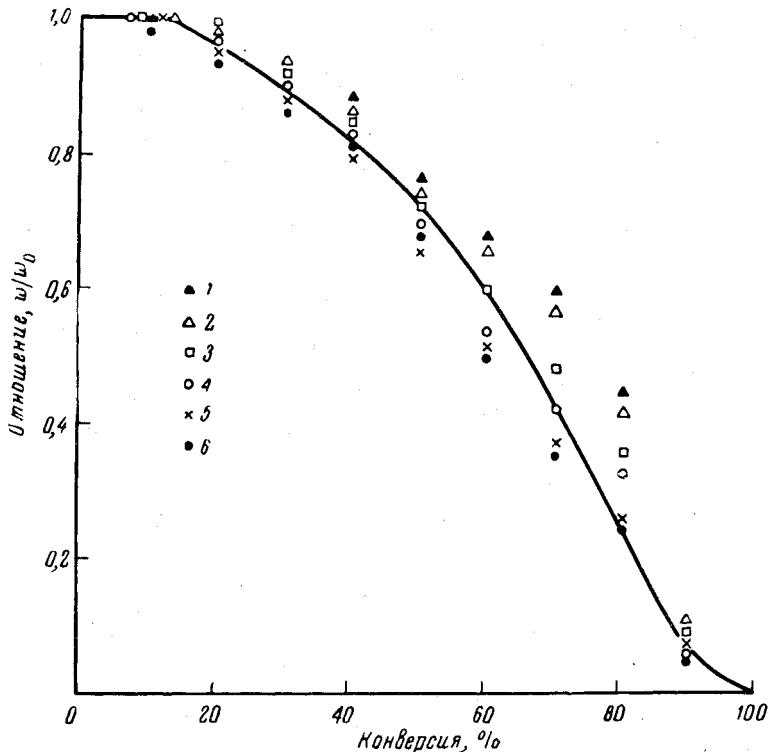


Рис. 2. Влияние конверсии стирола на скорость полимеризации: 1 — при температуре полимеризации 90°, 2 — при 100°, 3 — при 110°, 4 — при 120°, 5 — при 130°, 6 — при 140°

Оптимальный температурный режим. Будем считать оптимальным такой график изменения температуры, при котором полимеризация стирола совершается за минимальное время, а молекулярный вес конечного полимера имеет заданную величину. Тогда искомая функция оптимальной температуры $T = T([M])$ должна минимизировать время, в течение которого концентрация $[M]$ в соответствии с уравнением (2) изменяется от 100% до 0, а интеграл (4) принимает заданное значение. Решение такой изопериметрической экстремальной задачи, как известно из вариационного исчисления [14], сводится к минимизации функционала

$$I = \int_0^{100} F([M], T) d[M] = \min, \quad (5)$$

где

$$F = [1/a_1 e^{-b_1/T} f([M])] + \lambda a_2 e^{b_2/T},$$

λ — постоянный множитель.

Поскольку подынтегральное выражение не зависит от производной искомой экстремали $T([M])$, уравнение Эйлера для функционала (5) принимает вид:

$$\frac{\partial F}{\partial T} = - \frac{1}{a_1} \frac{b_1}{T^2} e^{b_1/T} \frac{1}{f([M])} - \lambda a_2 b_2 e^{b_2/T} = 0. \quad (6)$$

Из (6) получаем уравнение, выражающее зависимость оптимальной температуры полимеризации от текущей концентрации мономера

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{\ln f([M])}{b_1 - b_2}, \quad (7)$$

где $T_0 = (b_1 - b_2) / [\ln(\lambda a_1 a_2 (b_2 / b_1))]$ — начальное значение оптимальной температуры.

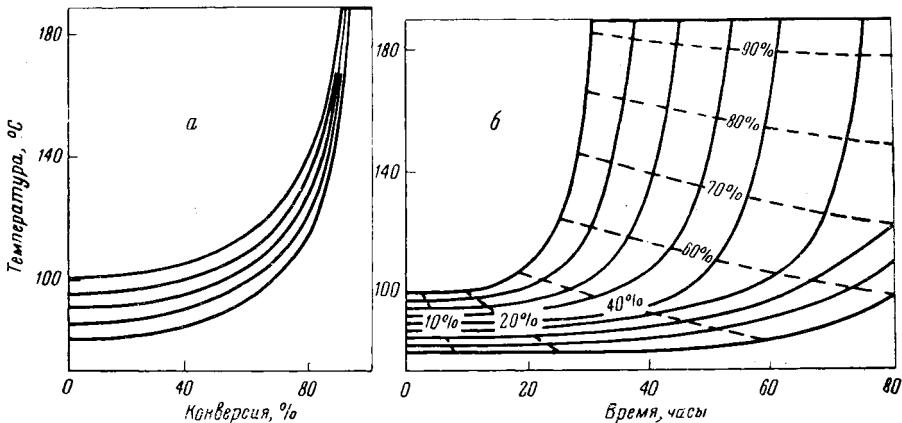


Рис. 3. Графики оптимальных температурных режимов, как функции конверсии стирола (а) и времени реакции (б)

Каждая температурная кривая отвечает различной заданной величине молекулярного веса

Из уравнения (7) следует, что значение оптимальной температуры по мере убывания концентрации мономера возрастает и в некоторый момент времени t^* , предшествующий окончанию процесса, достигает любого заданного максимального значения T^* . К этому моменту (при $T_0 = 80-90^\circ$ и $T^* = 190-200^\circ$) достигается примерно 95%-ная конверсия стирола, а средний молекулярный вес полимера равен

$$\bar{M} = \frac{M_0}{100 - 5} \int_{5}^{100} f([M]) \frac{b_2/(b_1 - b_2)}{d[M]} \approx 0,65 M_0, \quad (8)$$

где $M_0 = a_2 e^{b_2/T_0}$ — начальный молекулярный вес, соответствующий начальной температуре T_0 . Время, необходимое для достижения 95%-ной конверсии стирола при оптимальном температурном режиме, равно

$$t^* \approx \frac{60}{m} \text{ час.} \quad (9)$$

Дальнейшее оптимальное протекание реакции должно совершаться по изотерме при $T = T^*$.

Графики оптимальных температурных режимов блочной полимеризации стирола, рассчитанные по уравнениям (2), (7) и соответствующие различным значениям начальной температуры T_0 и молекулярного веса \bar{M} , представлены на рис. 3. Они имеют примерно такой же вид, как и графики оптимального режима инициируемой полимеризации, рассчитанные

из условия максимальной конверсии мономера [15, 16]. Каждая кривая показывает, как надо наилучшим образом повышать температуру от ее начального значения, взятого в интервале 80—100°, до максимально допустимой величины T^* . При таких температурных режимах молекулярный вес ПС, определяемый уравнением (8), создается за минимально возможное время (9).

В конце полимеризации для уменьшения содержания остаточного мономера в полимере может потребоваться кратковременное повышение температуры сверх указанного значения T^* или принятие каких-либо специальных мер, не рассматриваемых в настоящей статье.

С целью проверки расчетного оптимального режима процесса, в лабораторных условиях было проведено несколько опытных процессов полимеризации стирола, в течение которых температура изменялась точно по оптимальной кривой. Результаты одного из опытов приведены на рис. 4. Кривая A показывает изменение температуры полимеризации во времени. Кривые B и B' рассчитаны по уравнениям (2), (4), (7) и показывают изменение конверсии мономера и молекулярного веса полимера в течение процесса. Как видно из графиков, экспериментальные точки хорошо ложатся на расчетные кривые.

О практической осуществимости оптимального режима на установке промышленного типа. В промышленных условиях блочная полимеризация стирола осуществляется в двух последовательно расположенных аппаратах непрерывного действия. Сначала стирол полимеризуется в проточном аппарате с перемешивающим устройством до конверсии 28—33%, а затем полимеризация завершается в многосекционной колонне. На первой стадии полимеризации, протекающей в аппарате с перемешивающим устройством, при постоянной температуре 80—90°, процесс ведется почти по оптимальной кривой, как видно из рис. 3. Затем в колонне температура полимеризации постепенно повышается от верхней секции к нижней. Отвод и подвод тепла к каждому килограмму полимеризующейся массы за единицу времени, необходимый для осуществления оптимального режима, определяется уравнением

$$Q = \Delta H \frac{w}{100} - c \frac{dT}{dt} \text{ ккал/кг·час}, \quad (10)$$

где ΔH — удельная теплота полимеризации, c — средняя теплоемкость полимеризующейся массы. Используя уравнения (2), (7), приводим выражение (10) к виду

$$Q = a_1 e^{-b_1/T_0} f([M])^{-b_2/(b_1-b_2)} \left[\frac{\Delta H}{100} - \frac{c}{b_1-b_2} \frac{df([M])}{d[M]} \left(\frac{1}{T_0} + \frac{\ln f([M])}{b_1-b_2} \right)^{-2} \right] \quad (11)$$

Числовой подсчет показывает, что для осуществления оптимального режима отвод тепла от полимеризующейся массы надо продолжать до

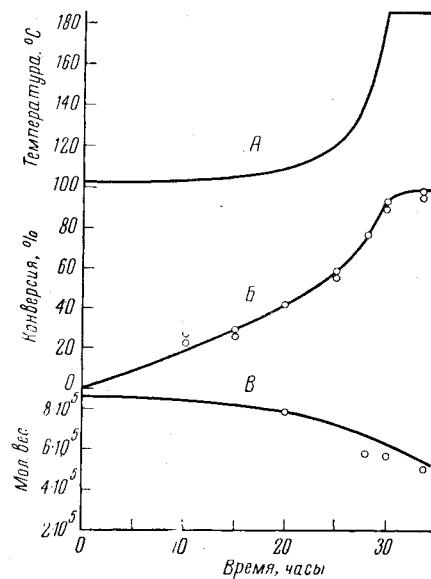


Рис. 4. Опытная полимеризация стирола при изменении температуры по оптимальному графику

конверсии 70—80%. В колонне существующей конструкции такой режим не осуществим по ряду технологических и конструктивных причин. Для лучшего приближения к нему надо облегчить условия теплоотвода на стадии полимеризации от 30 до 80%. Для этого может потребоваться установка дополнительного аппарата с принудительным движением массы из форполимеризатора в колонну. Это предложение требует специальной конструктивной разработки и нуждается в более детальном исследовании.

Выводы

1. Изложен метод расчета оптимального температурного режима блочной полимеризации стирола на основании кинетического уравнения для скорости реакции и уравнения для молекулярного веса получаемого полимера.

2. Оптимальный температурный режим дает возможность получить полимер с заданным молекулярным весом за минимально возможное время. График оптимальной температуры состоит из участка восходящей температурной кривой и участка изотермы.

3. Проверка оптимального режима в лабораторных условиях показала хорошее совпадение расчетных графиков протекания процесса с наблюдаемыми данными.

Центральный научно-исследовательский
институт комплексной автоматизации
Кусковский химический завод

Поступила в редакцию
8 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Уткин, А. Н. Левин, Пласт. массы, 1962, № 11, 8.
2. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., 34, 187, 1936.
3. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., 36, 184, 1937.
4. Г. В. Шульц, Э. О. Гуземан, Успехи химии, 7, 13, 1938.
5. H. Staudinger, W. Frost, Ber., 68, 2351, 1935.
6. S. Willing, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1145, 1946.
7. H. Dostal, Z. phys. Chem., A179, 23, 1937.
8. Г. Ф. Далецкий, Уч. зап. Саратовск. ун-та, 18, 116, 1949.
9. Г. Ф. Далецкий, Е. П. Корчагина, Уч. зап. Саратовск. ун-та, 30, 85, 1952.
10. R. H. Boundy, R. F. Bouege, Styrene, N. Y., 1952, p. 216.
11. J. Schneller, Thesis, 1957.
12. G. Népgici-Olivé, S. Olivé, Makromolek. Chem., 53, 122, 1962.
13. C. E. H. Bawn, R. F. J. Freeman, A. R. Kamalidin, Trans. Faraday Soc., 46, 1107, 1950.
14. И. М. Гельфанд, С. В. Фомин, Вариационное исчисление, М., 1961.
15. Ф. А. Шатхан, Высокомолек. соед., 7, 449, 1965.
16. Ф. А. Шатхан, Пласт. массы, 1965, № 4, 13.

OPTIMUM TEMPERATURE REGIME OF STYRENE POLYMERIZATION IN BLOCK

F. A. Shatkhān, I. M. Ghil'man

Summary

It was given the method of calculation and the results of the experimental test of the optimum temperature regime of styrene polymerization in block providing the preparation of polymer of required molecular weight at the minimum possible time. The optimum temperature plot consists of the aescending curve and of the ihotherm.