

УДК 66.095.26

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО РЕЖИМА**

A. M. Маркевич

К настоящему времени изучению процессов сополимеризации посвящено значительное число экспериментальных и теоретических работ, которые позволяют определить кинетические характеристики этих реакций. Однако в большинстве случаев существующие методы требуют проведения экспериментов, связанных с анализом состава сополимера.

В этой работе предлагается метод определения некоторых характеристик реакции сополимеризации, проводимой в условиях нестационарного режима, не требующий анализа состава продукта.

В отличие от обычного для кинетики рассмотрения скорости реакции как функции времени, процесс сополимеризации описывается изменением других величин — концентрации мономера в реакционной зоне и количества поданной в реакционный сосуд исходной смеси газообразных мономеров. Выбор именно этих величин в качестве основных характеристик режима реакции позволяет предложить удобный для экспериментального выполнения кинетический метод определения констант сополимеризации и состава сополимера, а также определить условия получения сополимера постоянного состава.

Предлагаемый метод описания процесса сополимеризации исключает из рассмотрения время и соответственно не позволяет судить о скорости реакции и продолжительности процесса. Но именно потому, что процесс не рассматривается во времени, при рассмотрении конкретных систем не требуется никакого учета изменения активности введенного в систему катализатора или инициатора процесса, конечно, при условии, что при этом не меняется природа катализа или инициирования.

Процесс рассмотрен применительно к реакции сополимеризации двух мономеров и предполагает выполнение следующих условий эксперимента.

1. Реакция проводится в закрытом сосуде с подштокой и протекает в растворителе, который занимает некоторую часть общего объема реакционного сосуда. Накопление продукта не изменяет объем жидкой фазы и растворимость мономеров, которая подчиняется закону Генри. Процесс проводится изотермически.

2. В реакционном сосуде оба мономера могут находиться только в виде раствора или газа. Скорость растворения мономеров значительно выше скорости реакции, так что на любой стадии процесса концентрации каждого мономера в газе и в растворителе могут рассматриваться как равновесные. Убыль мономеров в зоне реакции компенсируется непрерывной подачей извне смеси мономеров постоянного состава, так что сумма парциальных давлений обоих мономеров всегда поддерживается постоянной.

3. Для первоначального заполнения реакционного сосуда и подштоки применяется исходная смесь мономеров одного и того же состава. Моно-

меры представляют собой газы либо вещества с достаточно высокой упругостью пара.

4. Механизм реакции, значения констант сополимеризации и природа катализатора или инициатора в ходе реакции не меняются.

Рассмотрим процесс сополимеризации мономеров M_1 и M_2 . Обозначим через V_1 и V_2 объемы соответственно газовой фазы реакционного сосуда и залитого в сосуд растворителя. Концентрации мономеров в газе a_1 и b_1 и в растворе a_2 и b_2 подчиняются закону Генри:

$$a_2 = k_1 a_1, \quad (1)$$

$$b_2 = k_2 b_1, \quad (2)$$

где k_1 и k_2 — константы Генри.

Обозначим суммарную концентрацию мономеров и паров растворителя c_1 в объеме V_1 через P_0 , которая на всех стадиях реакции поддерживается постоянной:

$$P_0 = a_1 + b_1 + c_1 = \text{const}. \quad (3)$$

Составим уравнение материального баланса реагентов. Очевидно, что поступающая в реакционный сосуд смесь в количестве dQ , содержащая dq_1 и dq_2 каждого из компонентов, расходуется, частично вступая в реакцию сополимеризации, частично изменяя концентрацию мономеров в реакционном сосуде. Это учитывается следующими двумя уравнениями, составленными для каждого мономера:

$$dq_1 = V_1 da_1 + V_2 da_2 + d\Pi_1, \quad (4)$$

$$dq_2 = V_1 db_1 + V_2 db_2 + d\Pi_2, \quad (5)$$

где $d\Pi_1$ и $d\Pi_2$ — количества мономеров M_1 и M_2 , вступивших в реакцию сополимеризации.

Пользуясь выражениями (1), (2) и (3), заменим переменные, выразив их через a_1 . После преобразований получим:

$$d\Pi_1 = dq_1 - (V_1 + k_1 V_2) da_1, \quad (6)$$

$$d\Pi_2 = dq_2 + (V_1 + k_2 V_2) da_1. \quad (7)$$

Далее, пользуясь тем, что сумма

$$dq_1 + dq_2 = dQ, \quad (8)$$

где dQ — количество поданной в реакционный сосуд исходной смеси, а отношение

$$dq_1 / dq_2 = \alpha \quad (9)$$

определяет состав этой смеси (α), заменим также переменные q_1 и q_2 в уравнениях (6) и (7), выразив их через Q и α

$$d\Pi_1 = \frac{\alpha}{1 + \alpha} dQ - (V_1 + k_1 V_2) da_1, \quad (10)$$

$$d\Pi_2 = \frac{1}{1 + \alpha} dQ + (V_1 + k_2 V_2) da_1. \quad (11)$$

Разделив последние два выражения и замечая, что отношение

$$d\Pi_1 / d\Pi_2 = n \quad (12)$$

есть состав сополимера, получаем дифференциальное уравнение

$$n = \frac{\alpha - (1 + \alpha)(V_1 + k_1 V_2) da_1 / dQ}{1 + (1 + \alpha)(V_1 + k_2 V_2) da_1 / dQ}, \quad (13)$$

которое позволяет по экспериментальным данным, описывающим изменение концентрации одного из мономеров относительно расхода исходной смеси da_1 / dQ , найти состав сополимера для любой стадии процесса.

Воспользуемся теперь известным уравнением, которое также описывает состав сополимера, образовавшегося при данных a_2 и b_2 концентрациях мономеров:

$$n = \frac{a_2}{b_2} \cdot \frac{r_1 a_2 + b_2}{r_2 b_2 + a_2}, \quad (14)$$

где r_1 и r_2 — константы сополимеризации мономеров M_1 и M_2 . Приравнивая эти два уравнения и заменив значения a_2 и b_2 с помощью уравнений (4), (2) и (3) через a_1 , где для простоты принято

$$P = P_0 - c_1, \quad (15)$$

приходим к дифференциальному уравнению

$$\frac{k_1 a_1}{k_2 (P - a_1)} \cdot \frac{r_1 k_1 a_1 + k_2 (P - a_1)}{r_2 k_2 (P - a_1) + k_1 a_1} = \frac{a - (1 + \alpha) (V_1 + k_1 V_2) \frac{da_1}{dQ}}{1 + (1 + \alpha) (V_1 + k_2 V_2) \frac{da_1}{dQ}}, \quad (16)$$

которое описывает процесс полимеризации. Легко видеть, что полученное уравнение позволяет по экспериментальным данным, дающим значения a_1 и da_1 / dQ , найти константы сополимеризации r_1 и r_2 , не прибегая к определению состава сополимера. В принципе двух значений a_1 и da_1 / dQ , найденных для нестационарного режима реакции в одном и том же опыте, достаточно для составления системы из двух уравнений и вычисления значений констант сополимеризации.

Применимость выражения (16), очевидно, определяется условием применимости уравнения состава сополимера (14).

Рассмотрим интегральную форму выражения (16). Разделив переменные, приведем это уравнение к виду, удобному для интегрирования:

$$dQ = \frac{A a_1^2 + B a_1 + C}{D a_1^2 + F a_1 + R} da_1, \quad (17)$$

где A, B, C, D, F и R обозначают следующие выражения

$$A = k_1 w_2 (r_1 k_1 - k_2) + k_2 w_1 (r_2 k_2 - k_1), \quad (18)$$

$$B = k_2 P (k_1 w_1 + k_2 w_2 - 2 r_2 k_2 w_1), \quad (19)$$

$$C = r_2 k_2^2 w_1 P^2, \quad (20)$$

$$D = k_2 \alpha (r_2 k_2 - k_1) - k_1 (r_1 k_1 - k_2), \quad (21)$$

$$F = k_2 P (k_1 \alpha - k_1 - 2 r_2 k_2 \alpha), \quad (22)$$

$$R = r_2 k_2^2 \alpha P^2, \quad (23)$$

и соответственно w_1 и w_2 равны:

$$w_1 = (1 + \alpha) (V_1 + k_1 V_2), \quad (24)$$

$$w_2 = (1 + \alpha) (V_1 + k_2 V_2). \quad (25)$$

Примем в качестве начальных условий для интегрирования уравнения (17) момент начала реакции ($Q = 0$), принимая при этом, что реакционный сосуд заполнен смесью мономеров до их парциального давления P ,

но реакция сополимеризации еще не началась. Введем следующие обозначения: при

$$Q = 0, \quad a_1 = a_0, \quad a_0 + b_0 = P, \quad (26)$$

и вычислим значения начальных концентраций a_0 и b_0 . Составим для этой цели уравнение материального баланса для какой-либо стадии начального заполнения реакционного сосуда исходной смесью, когда давление в реакционном сосуде еще не достигло величины P . Очевидно, что эти уравнения аналогичны полученным ранее выражениям (4) и (5) с той лишь разницей, что на этой стадии продукты реакции отсутствуют

$$dP_1 = dP_2 = 0. \quad (27)$$

Таким образом получаем

$$dq_1 = V_1 da_1 + V_2 db_1, \quad (28)$$

$$dq_2 = V_1 db_1 + V_2 da_1. \quad (29)$$

Разделив эти уравнения и заменив значения a_2 и b_2 в соответствии с выражениями (1), (2) и (3), приходим к уравнению

$$\alpha = \frac{dq_1}{dq_2} = \frac{V_1 + k_1 V_2}{V_1 + k_2 V_2} \cdot \frac{da_1}{db_1} = \varphi \frac{da_1}{db_1}, \quad (30)$$

где отношение dq_1 / dq_2 , как и прежде, есть состав исходной смеси. Разделив переменные и интегрируя полученное выражение в пределах от нуля соответственно до a_0 и b_0 , после преобразований получаем искомое значение:

$$a_0 = aP / (\alpha + \varphi), \quad (31)$$

где

$$\varphi = (V_1 + k_1 V_2) / (V_1 + k_2 V_2).$$

Соответственно начальная концентрация второго мономера равна:

$$b_0 = \varphi P / (\alpha + \varphi). \quad (32)$$

Состав β_0 газовой смеси в реакционном сосуде, отвечающий началу реакции, когда $Q = 0$, может быть найден простым делением

$$\beta_0 = a_0 / b_0 = \alpha / \varphi. \quad (33)$$

Это выражение показывает, что состав смеси мономеров в реакционном сосуде, даже в начале реакции, не равен составу исходной смеси α , что объясняется различной растворимостью мономеров и соответственно различными значениями констант Генри k_1 и k_2 . Только при условии $k_1 = k_2$, когда $\varphi = 1$, β_0 становится равным α .

Вернемся к рассмотрению выражения (17) и проинтегрируем его при условиях (26), отвечающих началу реакции. После необходимых преобразований приходим к выражению:

$$Q = \frac{A}{D}(a_1 - a_0) + \frac{AF - BD}{2D^2} \ln \frac{Da_0^2 + Fa_0 + R}{Da_1^2 + Fa_1 + R} + \\ + \frac{AF^2 - 2ADR + 2CD^2 - BFD}{2D^2N} \ln \frac{(2Da_1 + F - N)(2Da_0 + F + N)}{(2Da_1 + F + N)(2Da_0 + F - N)} \quad (34)$$

где

$$N = \sqrt{F^2 - 4DR}, \quad (35)$$

которое описывает реакцию сополимеризации в виде зависимости между скоростью подачи смеси в реакционный сосуд и текущей концентрацией одного из мономеров в реакционном сосуде.

Анализ уравнения (34) показывает, что в ходе реакции, т. е. с ростом Q , a_1 изменяется монотонно. При $Q \rightarrow \infty$, a_1 стремится к пределу, определяемому условием:

$$2Da_1 + F + N = 0, \quad (36)$$

откуда, как легко видеть:

$$a_1 \rightarrow (a_1)_{\text{пред}} = -(F + N) / 2D. \quad (37)$$

Заменив в выражении (37) значения F , N и D в соответствии с выражениями (21), (22), (23) и (35), получим выражение для предельного значения концентрации мономера M_1 в газовой фазе реакционного сосуда:

$$(a_1)_{\text{пред}} = \frac{k_2 P}{2} \cdot \frac{2r_2 k_2 a + k_1 - k_2 a - k_1 \sqrt{(1-a)^2 + 4r_1 r_2 a}}{k_2 a (r_2 k_2 - k_1) - k_1 (r_1 k_1 - k_2)}. \quad (38)$$

Таким образом, в реакционном сосуде имеет место непрерывное изменение состава смеси мономеров, который в ходе реакции сополимеризации меняется, стремясь к некоторому постоянному значению, отличному от состава исходной смеси. Действительно, если, как было показано выше, концентрация мономера M_1 в пределе стремится к $(a_1)_{\text{пред}}$, то концентрация второго мономера M_2 стремится к

$$b_1 \rightarrow P - (a_1)_{\text{пред}}, \quad (39)$$

и соответственно состав β смеси мономеров в газовой фазе реакционного сосуда стремится к величине, определяемой отношением:

$$\frac{(a_1)_{\text{пред}}}{P - (a_1)_{\text{пред}}} = (\beta)_{\text{пред}}, \quad (40)$$

которое, как не трудно убедиться путем подстановки значения $(a_1)_{\text{пред}}$ из выражения (38), равно:

$$(\beta)_{\text{пред}} = \frac{k_1 k_2 (1 - a - \sqrt{(1-a)^2 + 4r_1 r_2 a}) + 2r_2 k_2^2 a}{k_1 k_2 (1 - a + \sqrt{(1-a)^2 + 4r_1 r_2 a}) + 2r_1 k_1^2}. \quad (41)$$

Рассмотрим, наконец, как изменяется состав сополимера в ходе реакции. Очевидно, что состав сополимера может быть найден для любой стадии реакции по выражению (14). Определим пределы изменения состава сополимера. Значение n_0 , отвечающее началу реакции, получим при подстановке a_0 и b_0 , взятых по выражениям (31) и (32). Выполнив эти действия и заменив в соответствии с уравнениями (1) и (2) величины a_0 и b_0 на отвечающие им концентрации мономеров в растворе, имеем:

$$n_0 = \frac{k_1 a}{k_2 \varphi} \cdot \frac{r_1 k_1 a + k_2 \varphi}{r_2 k_2 \varphi + k_1 a}. \quad (42)$$

Аналогично предельное значение состава сополимера $(n)_{\text{пред}}$, отвечающее условию $Q \rightarrow \infty$, может быть найдено подстановкой значений $(a_1)_{\text{пред}}$ и $(b_1)_{\text{пред}}$, взятых из выражений (38) и (41), при таком же пересчете концентрации для раствора. Проделав необходимые преобразования, находим, что

$$(n)_{\text{пред}} = a, \quad (43)$$

т. е., что состав сополимера в пределе стремится к составу исходной смеси мономеров.

Таким образом, состав сополимера при выбранных условиях эксперимента никогда не остается постоянным и в ходе реакции непрерывно меняется от начального значения, определяемого выражением (42), до предельного значения a . Состав сополимера является функцией только одной

величины — количества поданной в реакционный сосуд исходной смеси, считая от начала реакции, и никак не зависит от скорости реакции. Совершенно безразлично, идет ли реакция быстро или медленно, или даже с переменной скоростью. Более того, реакция может быть остановлена и затем через некоторое время снова продолжена; такая остановка никак не повлияет на состав сополимера и состояние процесса, конечно, при условии, что в периодах остановки и пуска не меняются значения констант сополимеризации и растворимость мономеров. Скорость, с которой

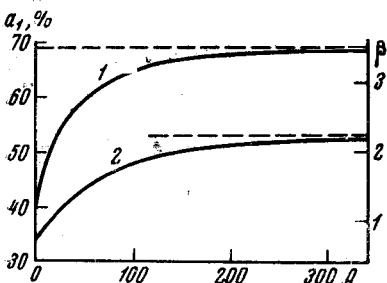


Рис. 1

Рис. 1. Изменение концентрации мономера M_1 (1) и состава смеси β (2) в газовой фазе реакционного сосуда в ходе реакции сополимеризации

Пределы изменения α_1 и β (при $Q = 0$, $\alpha_0 = 40\%$; $\beta_0 = 0,67$; при $Q \rightarrow \infty$ (α_1)_{пред} $\rightarrow 69,1\%$, (β)_{пред} $= 0,23$) рассчитаны по уравнению (34) при значениях параметров: $\alpha = 1$; $V_1 = V_2 = 1$; $k_1 = 2$; $k_2 = 1$; $r_1 = 0,05$; $r_2 = 1$; $P = 10$; Q — количество сополимера

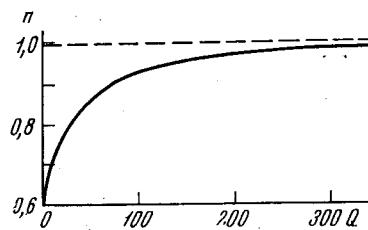


Рис. 2

Рис. 2. Изменение состава сополимера (n) в ходе реакции сополимеризации

В начале реакции при $Q = 0$, $n = 0,605$. При $Q \rightarrow \infty$, $n \rightarrow \alpha$. Рассчитано по уравнениям (34) и (14) при значениях параметров $\alpha = 1$; $V_1 = V_2 = 1$; $k_1 = 2$; $k_2 = 1$; $r_1 = 0,05$; $r_2 = 1$; $P = 10$

состав сополимера приближается к предельному значению, т. е. величина dn/dQ , носит сложный характер и определяется значительным числом параметров, входящих в уравнение (34). В реальных условиях эксперимента значения всех параметров должны быть известны. Это позволит, не проводя определения состава сополимера, решить вопрос о том, когда именно, на какой стадии процесса, т. е. при каких значениях Q , отклонение состава сополимера от требуемой величины α окажется меньше некоторого заданного значения Δ , т. е.

$$\Delta = \alpha - n. \quad (44)$$

Рассмотрим конкретный пример и выберем произвольные значения параметров. Пусть реакционный сосуд будет заполнен растворителем наполовину так, что объемы жидкой и газовой фаз равны $V_1 = V_2$ и примем их равными единице. Примем также, что один из мономеров растворяется вдвое лучше другого ($k_1 = 2$, $k_2 = 1$), и что константы сополимеризации отличаются в 20 раз ($r_1 = 0,05$, $r_2 = 1$). Пусть давление в реакционном сосуде будет $P = 10$. Состав исходной смеси мономеров примем равным единице ($\alpha = 1$).

Результаты расчета, выполненного по уравнениям (34), (33) и (14) представлены на рис. 1 и 2, где по оси абсцисс в относительных единицах нанесена скорость подачи исходной смеси в реакционный сосуд и по оси ординат — величины α_1 , β и n — характеризующие процесс сополимеризации. Пунктиром показаны предельные значения (α_1)_{пред}, (β)_{пред} и (n)_{пред}.

Эти кривые наглядно иллюстрируют тот факт, что при рассматриваемых условиях проведения опыта состав сополимера непрерывно меняется. Особенно сильно это изменение в начальной стадии реакции. Затем состав вновь образующегося сополимера становится все стабильнее и, начиная с некоторой стадии процесса, когда расход Q достигает некоторого значе-

ния Q_1 , удовлетворяет заданному условию (44). Это, однако, относится только к тому сополимеру, который образовался при $Q > Q_1$, тогда как все количество продукта, накопленное до этого, при $Q < Q_1$, не отвечает условию (44) и представляет собой сополимер, состав каждой молекулы которого отличается от требуемого более чем на Δ . Этот сополимер, полученный в начальной стадии процесса, оставаясь в реакционном сосуде, смешивается с вновь образующимся сополимером, давая механическую смесь сополимеров различного состава, что изменяет свойства суммарного продукта. Доля такого образовавшегося в начальной стадии сополимера, состав которого отличается от a более чем на Δ , определяется значениями параметров выражения (34) и количеством поданной в сосуд исходной смеси и может быть найдена в каждом случае для данных конкретных условий.

Выше был рассмотрен метод проведения процесса сополимеризации, при котором для загрузки и подпитки реакционного сосуда применялась смесь мономеров одинакового состава. Очевидно, что такой метод в принципе не пригоден для получения сополимера постоянного состава, поскольку полимер постоянного состава образуется только в единственном случае, когда состав смеси в реакционном сосуде равен $\beta_{\text{пред}}$, а подпитка осуществляется составом a . Отсюда вытекает необходимость применения двух смесей — загрузочной и подпиточной, состав которых должен быть различен.

Состав загрузочной смеси γ может быть найден аналогично тому, как ранее был найден состав β_0 . Полагая в уравнении (30) отношение dq_1 / dq_2 , равным γ , имеем:

$$\gamma = \varphi da_1 / db_1. \quad (45)$$

Интегрируя затем это выражение от нуля соответственно до $(a_1)_{\text{пред}}$ и $(b_1)_{\text{пред}}$ и учитывая, что сумма $(a_1)_{\text{пред}}$ и $(b_1)_{\text{пред}}$ равна P , находим:

$$\gamma = \varphi (a_1)_{\text{пред}} / (b_1)_{\text{пред}} = \varphi (\beta)_{\text{пред}}. \quad (46)$$

Значение γ , определяемое выражением (46), есть искомый состав загрузочной смеси, который при заполнении им реакционного сосуда до давления P , после насыщения растворителя создает в реакционном сосуде требуемое соотношение мономеров, равное $(\beta)_{\text{пред}}$, что обеспечивает постоянство состава сополимера на всей стадии процесса сополимеризации. Состав подпиточной смеси с самого начала реакции должен поддерживаться равным a .

Выводы

1. Рассмотрен нестационарный режим реакции сополимеризации двух мономеров, проводимый в реакционном сосуде с подпиткой.
2. В работе принят кинетический метод рассмотрения процесса с той существенной разницей, что в качестве параметров, определяющих режим процесса, выбраны концентрация мономеров в рабочей зоне и количество поданной в сосуд исходной смеси. Время в описании процесса не участвует.
3. Предложен метод определения констант сополимеризации, основанный на данных нестационарного режима процесса. Метод не требует определения состава сополимера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 XII 1965

STUDY OF COPOLYMERIZATION AT UNSTATIONARY CONDITIONS

A. M. Markevich

Summary

For certain reaction conditions of copolymerization it has been found dependence between the change of concentration of the reaction components and the amount of the monomers mixture injected into reaction vessel. The method permits to find the copolymerization constants not measuring the copolymer composition.