

ском исследовании ПФСС лестничной структуры [2]. Аналогичные по характеру дифрактограммы характеризуют неспитые сополимеры. При электронно-микроскопическом исследовании последних не удалось зафиксировать характера фазового расслоения несмотря на его отчетливое проявление, выраженное в существовании различных дифракционных максимумов.

Принципиально иная картина наблюдается при электронно-микроскопическом исследовании спитых сополимеров. Типичный электронно-микроскопический снимок, характеризующий морфологию образца при соотношении ПДМС и ПФСС блоков (20 : 10), приведен на рис. 2. Аналогичные картины получены для всех изученных полимеров за исключением сополимера с минимальным количеством блоков ПФСС ( $n : m = 40 : 5$ ).

Из рассмотрения приведенного и аналогичных снимков следует, что надмолекулярная структура изучаемых спитых сополимеров реализуется в виде хаотически ориентированных фибриллярных образований, расположенных на фоне бесструктурной матрицы. Очевидно, что наблюдаемые фибриллярные образования построены из блоков ПФСС, в то время как непрерывная матрица образована блоками ПДМС. Диаметр фибриллярных образований составляет 300–800 Å.

Исходя из характера наблюдаемых фибриллярных образований, а также из полученных рентгенограмм, можно считать, что в процессе получения спитых сополимеров блоки ПФСС, выделяясь в отдельную микрофазу, образуют достаточно упорядоченную структуру.

Однако, если в случае ПФСС лестничного строения, морфология которых напоминает морфологию изучаемых блок-сополимеров, причины такого упорядочивания определялись именно лестничной структурой жесткоцепных молекул [3, 4], причины упорядочивания блоков ПФСС в рассматриваемых сополимерах требуют дальнейшего изучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов А. А., Завин Б. Г., Рабкина А. Ю., Левин В. Ю. Докл. АН СССР, 1985, т. 282, № 2, с 328.
2. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Цванкин Д. Я., Папков В. С., Левин В. Ю., Квачев Ю. П., Ильина М. Н., Макарова Н. Н. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 3, с. 208.
3. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Левин В. Ю., Папков В. С., Белавцева Е. М., Оболонкова Е. С., Макарова Н. Н., Квачев Ю. П. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 5, с. 395.
4. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Генин Я. В., Герасимов В. И., Левин В. Ю., Макарова Н. Н., Цванкин Д. Я. Докл. АН СССР, 1969, т. 187, № 6, с. 1285.

Институт элементоорганических соединений  
им А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
30.VII.1985

УДК 541(127+64):542.952

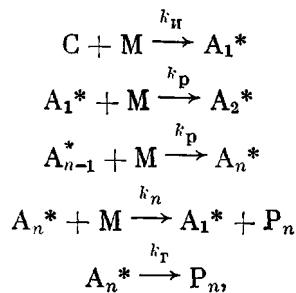
#### МАКРОКИНЕТИКА БЫСТРЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Берлин Ал. Ал., Минскер К. С., Прочухан Ю. А.,  
Карпасас М. М., Ениколопян Н. С.

Теория свободно-радикальных и ионных процессов полимеризации, протекающих в кинетическом режиме, достаточно хорошо разработана. Однако имеются реакции, например катионная жидкофазная полимеризация изобутилена, стирола, простых виниловых эфиров, анионная полимеризация виниловых мономеров и т. п., которые протекают с исключи-

тельно большими скоростями ( $k_p > 10^2 - 10^3$  л/моль·с), т.е. характерное время реакции сравнимо или меньше времени переноса компонентов реакции. Как следствие, процесс химического превращения мономера определяется процессами массо- и теплопереноса. Протекание реакции полимеризации может быть осложнено турбулентным характером течения потоков мономера и катализатора, пространственной неоднородностью состава реагирующей смеси и наличием полей скоростей и температуры [1].

В этом случае моделирование полимеризации как быстрой реакции и оценку кинетических закономерностей процесса необходимо проводить при использовании уравнений химической кинетики, теплопередачи, диффузии и конвекции, что было, в частности, показано на примере катионной полимеризации изобутилена, где была использована классическая схема полимеризации с передачей цепи на мономер [1]



где С, М,  $A_n^*$ ,  $P_n$  – катализатор, мономер, растущая цепь и «мертвые» макромолекулы, содержащие  $n$  мономерных звеньев соответственно. Полагая, что скорость инициирования достаточно велика ( $k_i \geq k_p$ ) концентрацию активных центров отождествляли с концентрацией катализатора. Согласно кинетической схеме, ММ полимерного продукта определяется реакцией передачи цепи на мономер, а суммарное ММР полимера в реакторе отражает неоднородность температурного поля в зоне реакции.

Моделирование и расчеты показали [1], что в быстрых процессах полимеризация мономера действительно протекает неоднородно по объему в виде «факела», при этом наблюдается формирование градиента температур и концентраций мономера и катализатора; это определяет неоднородность условий протекания процесса и обуславливает уширение ММР полимерных продуктов (за счет возрастания доли низкомолекулярной фракции) и малую эффективность внешнего термостатирования.

В работе [1] не был выявлен ряд важных особенностей процесса сверхбыстрой полимеризации, в первую очередь, влияния продольной диффузии на топохимию полимеризации и молекулярно-массовые характеристики образующегося полимерного продукта. Имея в виду устойчивый эффект образования полимера перед точкой ввода катализатора при жидкофазной полимеризации изобутилена [2], можно ожидать заметного влияния продольной турбулентной диффузии на быстрые процессы полимеризации.

Исходная система дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций мономера, активных центров, а также температуры в реакционном объеме, предложена в работе [1]. Однако изучение влияния эффекта турбулентной диффузии в тепло- и массопереносе реакции полимеризации требует изменения граничных условий

$$\begin{aligned}
 T(-d, r) &= T_0 \text{ при } 0 < r < R \\
 [M](-d, r) &= \begin{cases} [M_0] & \text{при } R > r > r_0 \\ 0 & \text{при } r < r_0 \end{cases} \\
 [A^*](-d, r) &= 0 \text{ при } R > r > r_0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & [A^*](0, r) = [A^*]_0 \text{ при } r < r_0 \\
 & \frac{\partial [M](x, r_0)}{\partial r} = \frac{\partial [A^*](x, r_0)}{\partial r} = \frac{\partial T(x, r_0)}{\partial r} = 0 \\
 & \quad \text{при } -d < x < 0, \\
 & \frac{\partial [M](x, R)}{\partial r} = \frac{\partial [A^*](x, R)}{\partial r} = \frac{\partial [A^*](x, 0)}{\partial r} = \frac{\partial [M](x, 0)}{\partial r} = \frac{\partial T(x, 0)}{\partial r} = 0 \\
 & \quad \text{при } -d < x < l, \\
 & \frac{\partial T(x, R)}{\partial r} = \alpha \{T(x, R) - T_1\},
 \end{aligned}$$

а также учета вклада слагаемых, определяющих влияние продольной диффузии  $[M]$ ,  $[A_n]$ ,  $T$

$$D_t \frac{\partial^2 [M]}{\partial x^2}, D_t \frac{\partial^2 [A^*]}{\partial x^2}, \lambda_t \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

Здесь  $D_t$  — коэффициент турбулентной диффузии;  $\lambda_t$  — коэффициент теплопроводности;  $\alpha$  — коэффициент теплопередачи через стенку, равный

#### Зависимость глубины превращения мономера, степени полимеризации $\bar{P}_n$ и индекса полидисперсности $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ от радиуса реакционной зоны

$R, \text{м}$	Конверсия, вес.%	$\bar{P}_n$	$\bar{P}_w/\bar{P}_n$	Зона
0,01	100	13	2,0	
0,03	100	13	2,0	
0,05 *	100(97,7)	12(30)	2,1(3,1)	
0,08	99,3	10	2,1	
0,1	90,0(90,0)	8(21)	2,2(3,7)	<i>Б</i>
0,25	65,0	6	2,4	
0,50	32,0(29,7)	6(17)	2,4(4,0)	<i>Б</i>

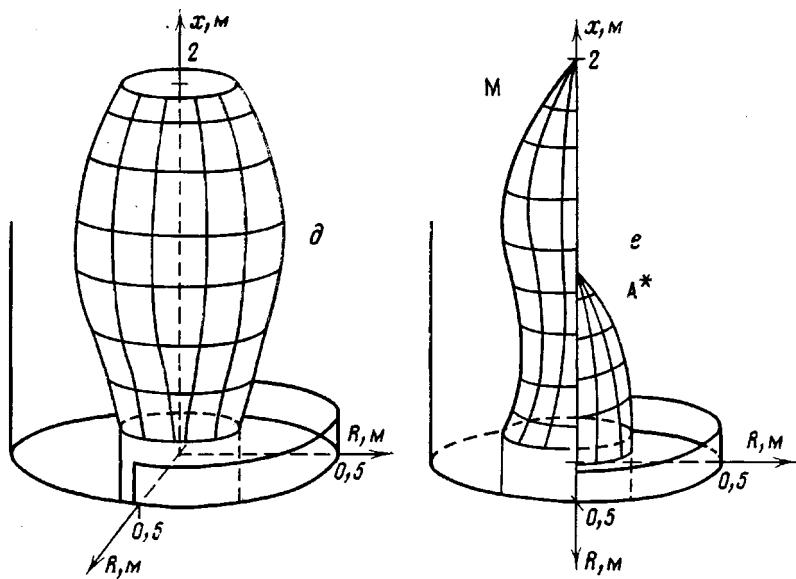
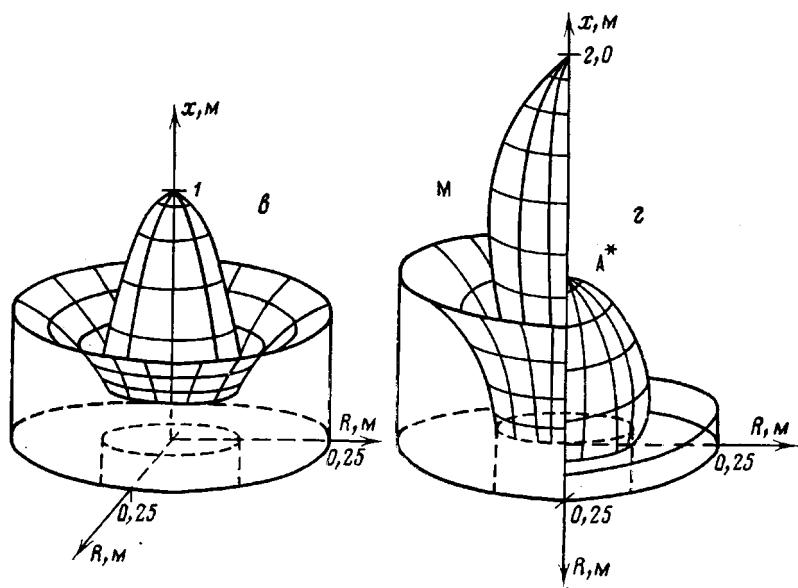
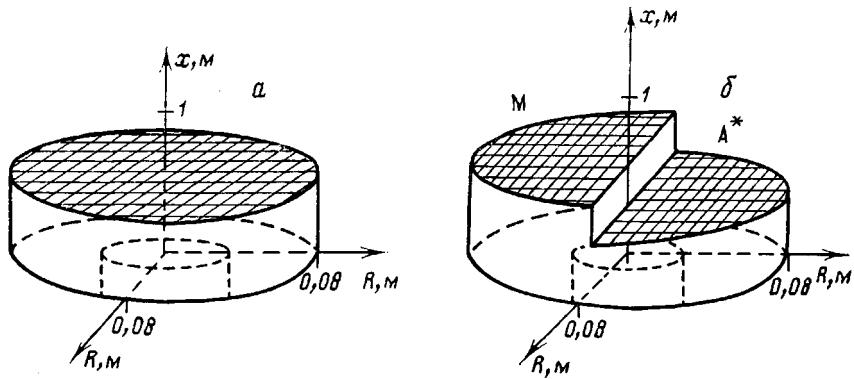
\* В скобках приведены экспериментальные результаты, полученные при полимеризации изобутилена ( $\text{AlCl}_3$  в хлористом этиле: 243 К;  $k_p = 10^5 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ ;  $k_f = 20 \text{ с}^{-1}$ ;  $[M]_0 = 1 \text{ моль/л}$ ;  $[A^*]_0 = 0,0045 \text{ моль/л}$ ;  $D_t = 0,025$ ).

$\alpha = Nu/D$  ( $Nu$  — критерий Нусельта,  $D$  — диаметр реакционной зоны);  $d$  — длина реакционной зоны возврата активных центров (варьировалась до достижения независимости решения от величины  $d$ ). Систему дифференциальных уравнений решали, как и в работе [1], с использованием неявной разностной схемы в стационарном режиме

$$\partial[M](x, r, t)/\partial t = \partial[A^*](x, r, t)/\partial t = \partial T(x, r, t)/\partial t = 0$$

Обнаружена зависимость конверсии мономера и молекулярно-массовых характеристик полимерного продукта от радиуса  $R$  реакционной зоны (считается, что зона реакции вдоль потока  $l$  достаточно велика, и реакция протекает полностью). Из таблицы видна четкая тенденция снижения конверсии мономера с увеличением  $R$ , при этом в топохимическом аспекте можно выделить три типа макрокинетического протекания процесса — зоны *А*, *Б* и *В*.

При малых радиусах  $R$  (зона *А*) диффузия реагентов достаточна, активные центры  $A^*$  сравнительно равномерно распределены по радиусу (рисунок, *б*) и, как следствие, температуры равномерно распределены по радиусу реакционной зоны (рисунок, *а*), ограниченной непроницаемой стенкой. Это приводит к формированию плоского фронта реакции. Поверхности равных концентраций  $M$  и  $A^*$  и температуры представляют собой плоскость, перпендикулярную оси зоны реакции. Все это обусловли-



вает высокую (до 100%) конверсию мономера и режим квазиидеального вытеснения.

Другой предельный случай (локальный факельный режим) реализуется при относительно больших значениях  $R$  (зона  $B$ ). Активные центры  $A^*$  гибнут и не успевают диффундировать к периферийным областям реакционного объема, являющимся, таким образом, зонами проскока непреагировавшего мономера (рисунок,  $e$ ). При этом формируются специфические, сложные по конфигурации поля  $M$ ,  $A^*$  и  $T$  (рисунок,  $\delta$ ), определяющие возникновение диффузационного турбулентного факела, размеры которого определяются соотношением двух конкурирующих процессов — смешения (диффузии) спутных потоков и гибели активных центров  $A^*$ . Реакция не достигает стенок реактора, и конверсия за счет проскока мономера между границей факела и стенкой реактора заметно уменьшается.

Зона  $B$  (третий макроскопический тип) определяет режим процесса, обусловленный формированием факела без зон проскока мономера. Этот режим характеризуется образованием градиента температур,  $A^*$  и  $M$  как по оси  $x$ , так и по  $R$  (рисунок,  $e$ ,  $g$ ), что заметно влияет на однородность образующегося полимерного продукта (ММР уширяется). При этом несколько повышается конверсия мономера по сравнению с предельным случаем (зона  $B$ ).

Следует отметить, что по форме распространения фронта реакции два (из трех макроскопических) типа процесса по существу идентичны диффузионному турбулентному горению.

Возникновение градиента температур в быстрых процессах полимеризации, его изменения при переходе от одного макрокинетического режима к другому (зона  $A$ ,  $B$ ,  $B$ ) оказывает заметное влияние на молекулярно-массовые характеристики полимера (таблица).

При увеличении радиуса  $R$  ширина ММР ( $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ ) возрастает. Одновременно снижается среднечисленная ММ полимерного продукта. Это связано с тем, что для зоны реакции с малым значением  $R$  температура в объеме распределена относительно равномерно, в то время как возникновение градиента температур в виде факела по координатам реакционного объема при радиусах выше некоторого  $R_{kp}$  (под  $R_{kp}$  понимается некоторое значение  $R$ , обуславливающее переход из режима зоны  $A$  в режим зоны  $B$ ) ведет к уширению ММР за счет накопления доли низкомолекулярной фракции. Одновременно следует иметь в виду, что ММР полимерного продукта уширяется по мере удаления от точки ввода катализатора вдоль оси  $x$ , что является следствием увеличения температуры, т. е. формирование полимерных молекул протекает в различных температурных условиях вдоль оси  $x$ . Как видно из таблицы, расчеты правильно отражают тенденцию влияния радиуса и согласуются с экспериментом.

Авторы благодарят В. Г. Ошмяна за помощь в составлении программы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Берлин А. А., Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Кириллов А. П., Свинухов А. Г., Ошмян В. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 566.
- Берлин А. А., Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Прочухан Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 1424.

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября  
Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
31.VII.1985

Поля температур ( $a$ ,  $e$ ,  $\delta$ ) и концентраций мономера и активных центров ( $b$ ,  $g$ ,  $e$ ) для  $R=0,08$  ( $a$ ,  $b$ ),  $0,25$  ( $e$ ,  $g$ ), и  $0,5$  м ( $\delta$ ,  $e$ ) при максимальной для данного  $R$  конверсии  $99,3$  ( $a$ ,  $b$ ),  $65,0$  ( $e$ ,  $g$ ),  $32,0\%$  ( $\delta$ ,  $e$ ) и  $\Delta T=20$  ( $a$ ,  $b$ ),  $22$  ( $e$ ,  $g$ ) и  $9^\circ$  ( $\delta$ ,  $e$ );  $T_0=300$  К;  $[M]_0=1$  моль/л;  $[A]_0=0,0045$  моль/л;  $D_t=0,025$ ; линейная скорость  $5$  м/с [ $1$ ];  $k_p=10^5$  л/моль·с;  $k_r=20$  с $^{-1}$ ;  $R/r=2,5$