

**ВЗАИМОСВЯЗЬ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ  
С ГЕОМЕТРИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ**

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

Экспериментальные и расчетные данные, полученные в работах [1, 2] были положены в основу изучения сверхбыстрой низкотемпературной полимеризации ряда мономеров (изобутилена, стирола, виниловых эфиров и т. п.) с целью оптимизации основных параметров процесса — радиуса и длины реакционной зоны, скорости потока, концентрации исходных реагентов с учетом качества получаемого продукта, т. е. его ММР.

Использовалась система дифференциальных уравнений, описывающая изменение концентраций активных центров, мономера, а также температуры с учетом эффекта продольной диффузии [1].

Принимая во внимание тот факт, что с увеличением радиуса реакционной зоны изменяется характер протекания очень быстрых процессов полимеризации, т. е. имеет место переход от режима квазиидеального вытеснения к факельному, что приводит к снижению конверсии мономера и ухудшению молекулярно-массовых характеристик полимера (снижается  $\bar{P}_n$  и уширивается ММР), становится очевидным, что существует некий критический радиус  $R_{kp}$ , определяющий переход от одного режима работы реактора к другому.

Критический радиус лимитируется соотношением процессов диффузии  $D_t$  мономера M и активных центров  $A^*$ , а также гибели активных центров  $k_r$ . Из соотношения размерности  $R_{kp}$  определяется как

$$R_{kp} = m \sqrt{\frac{D_t}{k_r}}, \quad (1)$$

где за  $R_{kp}$  принято значение радиуса зоны реакции, при котором выход полимера в быстрых процессах полимеризации уменьшается на 10 вес. % по сравнению с выходом при  $R \rightarrow 0$ .

Примечательно, что такое соотношение действительно имеет место (рис. 1) с коэффициентом пропорциональности  $m=2 \pm 0,2$ .

Соотношение (1) в реальных условиях полимеризации мономера позволяет решать и обратную задачу. Изменяя радиус реакционной зоны и измеряя конверсию мономера от параметра  $R$  можно найти соотношение  $D_t/k_r$ . Важно, что в широком диапазоне значений  $k_r$ ,  $D_t$  и  $R$  имеет место общая зависимость между относительным выходом полимерных продуктов и соотношением  $R\sqrt{k_r/D_t}$  (рис. 2).

Важным аспектом проблемы, связанной с протеканием очень быстрых процессов полимеризации, является длина  $l$  распространения фронта реакции вдоль оси  $x$ . Так как протяженность реакционной зоны связана со скоростью полимеризации  $v_p$  и линейной скоростью движения спутных потоков  $w$ , то имеется взаимосвязь эффективного времени пребывания реакционной массы в зоне реакции ( $l/w$ ) с эффективным временем химической реакции, которое представляет собой меньшую из величин  $1/k_r$  или  $1/k_p [A^*]_0$ .

Для реактора идеального вытеснения в аналитической форме выход полимера определяется соотношением [3]

$$\beta = 1 - \exp \left\{ - \frac{k_p [A^*]_0}{k_r} \left[ 1 - \exp \left( - k_r \frac{l}{w} \right) \right] \right\}. \quad (2)$$

Если ввести параметр  $(l/w)_{\phi}$  — эффективное время пребывания, определяющий длину реакционной зоны, при которой выход полимера дости-

гает 90% от предельного при  $l \rightarrow \infty$ , то

$$(l/w)_{\text{эфф}} = -\frac{1}{k_r} \ln \left\{ 1 + \frac{k_r}{k_p [A^*]_0} \ln \left[ 0,1 + 0,9 \exp \left( -\frac{k_p [A^*]_0}{k_r} \right) \right] \right\} \quad (3)$$

В этом случае зависимость  $(l/w)_{\text{эфф}}$  от  $1/k_r [A^*]_0$  имеет вид, представленный на рис. 3. Важны два крайних случая.

При больших концентрациях катализатора  $k_r/k_p [A^*]_0 \ll 1$  выход полимера стремится к количественному (100 вес. %). Тогда  $(l/w)_{\text{эфф}} \approx 2,3/k_r [A^*]_0$ .

При малых концентрациях катализатора и  $k_r/k_p [A^*]_0 \gg 1$  предельный выход полимера мал. Тогда  $\beta = k_p [A^*]_0/k_r$  и  $(l/w)_{\text{эфф}} \approx 2,3/k_r$ .

Расчет очень быстрых процессов полимеризации в зоне реакции квазиидеального вытеснения с учетом продольной диффузии, но при условии  $R \ll \sqrt{D_r/k_r}$  показал, что кривые зависимости  $(l/w)_{\text{эфф}}$  от  $1/k_r [A^*]_0$  при

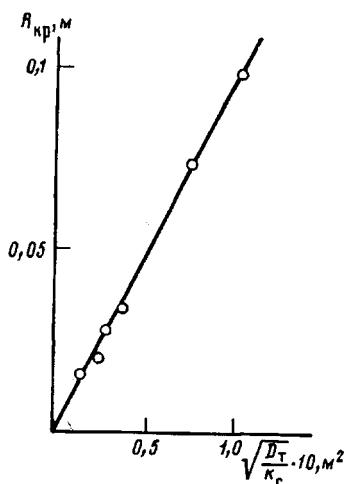


Рис. 1

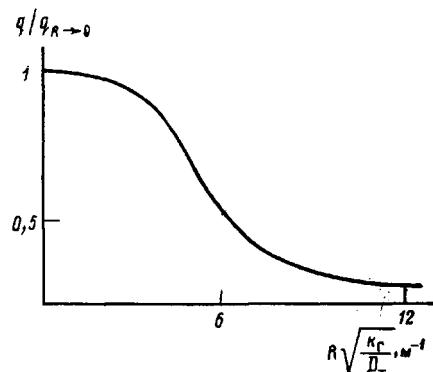


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $R_{kp}$  от  $\sqrt{D_r/k_r}$ . Здесь и на рис. 2 и 3  $[M]_0 = 1$ ;  $[A^*]_0 = 0,0045$  моль/л;  $w = 5$  м/с;  $k_p = 10^5$  л/моль·с;  $T_0 = 300$  К

Рис. 2. Зависимость относительной конверсии от  $R = \sqrt{k_r/D_r}$  для различных сочетаний  $k_r$  и  $D_r$

различных (в широком интервале) значениях близки к расчетным по уравнению (3) (рис. 3).

Как известно, определение элементарных констант для сверхбыстрых полимеризационных процессов чрезвычайно затруднительно, а в ряде случаев просто невозможно. Разработанный подход открывает путь экспериментального определения основных элементарных констант для реакций сверхбыстрой полимеризации различных мономеров. Изучая изменение выхода полимера от длины зоны реакции и (или) скорости потока при различных концентрациях катализатора при условии, что  $R$  меньше  $R_{kp}$ , можно легко оценить константы скорости  $k_p$  и  $k_r$ , если использовать обе области соотношений  $k_r/k_p [A^*]_0 \leq 1$  или хотя бы одну из них, если не удастся охватить эти области соотношений.

Предложенный метод расчета кинетических констант позволил оценить  $k_p$  и  $k_r$  для процесса катионной жидкофазной полимеризации изобутилена ( $\text{AlCl}_3 - 3,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л, [изобутилен] = 20 вес. %), которые составили для  $k_p = 1,0 \cdot 10^6$  л/моль·с (243 К);  $2,8 \cdot 10^5$  л/моль·с (226 К); для  $k_r = 17,5 \pm 5$  с<sup>-1</sup>.

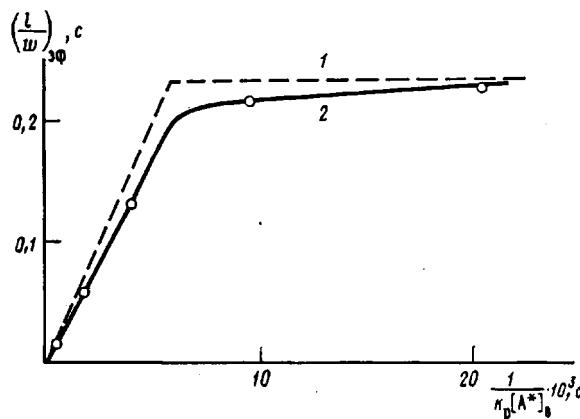


Рис. 3. Расчетная зависимость  $(l/w)_{af}$  от  $1/k_p[A^*]_0$  для реактора идеального (1) и квазиидеального вытеснения (2).  $R=0,08$  м

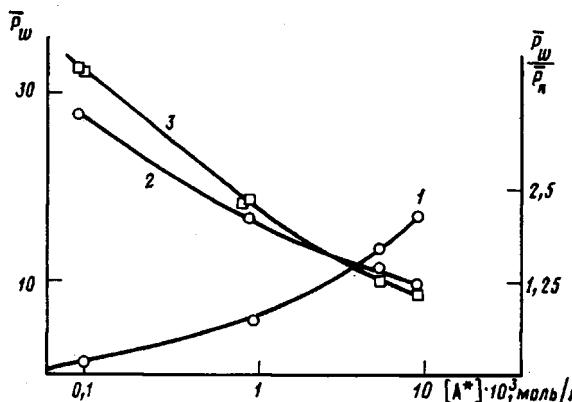


Рис. 4. Зависимость индекса полидисперсности полимерного продукта (1) и степени полимеризации изобутилена (2, 3) от концентрации катализатора. 1, 2 – расчетные, 3 – экспериментальные точки. 1, 2:  $[M]_0=1$ ;  $[A^*]_0=0,045$  моль/л;  $w=5$  м/с;  $k_p=10^5$  л/моль·с;  $T_0=300$  К; 3 –  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ; [изобутилен] = 20%;  $T_0=253$  К

Укажем еще на одну особенность макрокинетических быстрых процессов полимеризации. В соответствии с химической схемой процесса [1] средняя ММ полимера не должна зависеть от концентрации мономера и катализатора. В действительности же наблюдается, как правило, снижение ММ образующегося полимера с увеличением указанных концентраций. Это обусловлено тем, что увеличение концентрации М и  $A^*$  ведет к возрастанию тепловыделения и, как следствие, существенному повышению температуры в зоне реакции (рис. 4). По этой причине может иметь место дополнительное уширение ММР продукта и снижение его  $P_n$ .

Таким образом, кинетические параметры полимеризации, протекающей с высокими скоростями, определяют геометрические размеры реакционной зоны. Установлена взаимосвязь между элементарными константами процесса  $k_p$  и  $k_t$  и геометрических размеров зоны реакции  $R$ ,  $l$  и технологических параметров процесса  $w$ . При этом выявлены новые (в отличие от стандартных – только кинетических и термодинамических) методы управления процессом, определяющие глубину конверсии мономера и молекулярно-массовых характеристик и образующегося полимера, которые можно регулировать принудительным ограничением зоны реакции  $R$ ,  $l$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.Л., Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Кириллов А.П., Свинухов А.Г., Ошмян В.Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 566.
2. Берлин А.Л., Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Прочухан Ю.А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 1424.
3. Берлин А.Л., Вольфсон С.А. Кинетические методы в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973, с. 245.

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
31.VII.1985

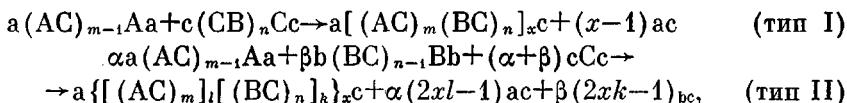
Институт химической физики  
АН СССР

УДК 541.64:539.199

## О КОНФОРМАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРАХ НЕКОТОРЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Ронова И. А., Пономарева М. А., Дубровина Л. В.,  
Павлова С.-С. А.

При исследовании поликонденсационных сополимеров полиблочного типа, полученных различными способами, возникла задача вычисления конформационных параметров макромолекул различного типа блок-сополимеров. Были рассмотрены блок-сополимеры двух типов, полученные по следующим схемам:



где  $\alpha$  и  $\beta$  – число молей исходных олигомеров  $(AC)_m$  и  $(BC)_n$ . В первом случае степени полимеризации блоков  $^1 AC$  и  $BC$  равны  $2\bar{m}_n$  и  $2\bar{n}_n$  соответственно и определяются степенью полимеризации олигомеров: для олигомера  $AC \bar{x}_{nA}=2m_n-1$ , для олигомера  $BC \bar{x}_{nB}=2\bar{n}_n-1$ . Во втором случае степени полимеризации, кроме того, зависят от соотношения компонентов и степени завершенности реакции и равны  $(ml)_n$  и  $(nk)_n$ .

Ранее мы сообщали о расчетах конформационных параметров макромолекул циклоцепного строения. Расчеты проводили в предположении свободного вращения вокруг виртуальных связей прямым машинным экспериментом с использованием метода онте-Карло по программам, написанным для ЭВМ [1–3]. Для расчета конформационных параметров блок-сополимеров использовали ту же методику с некоторыми изменениями. Сополимер первого типа моделировали, как обычный линейный полимер, состоящий из повторяющихся структурных единиц, каждая из которых равна сумме блоков  $AC$  и  $BC$ . Такая объединенная структурная единица и была повторяющимся элементом цепи при ее построении. Для сополимеров второго типа сополимер также рассматривали как линейный полимер, состоящий из структурных единиц, содержащих блок  $AC$  длиной  $ml$  и блок  $BC$  длиной  $nk$ . Количество последовательных присоединений одно-

<sup>1</sup>  $\bar{m}$  и  $\bar{n}$  – среднечисленные коэффициенты полимеризации исходных гомополимеров, но для упрощения считали их величинами постоянными, полагая, что это не скажется на конечных результатах расчетов.