

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. В. А. Иванов, Е. Б. Брун, В. А. Каминский

ОСОБЕННОСТИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ОБЛАСТИ ГЛУБОКИХ КОНВЕРСИЙ

В рамках квазистационарной теории теплового взрыва для автокаталитических реакций проведен теоретический анализ неизотермических режимов глубокой радикальной полимеризации. Для описания гель-эффекта использована кинетическая модель, учитывающая зависимость констант скорости реакции обрыва цепи от длины взаимодействующих макрорадикалов. Вытекающей из этой зависимости специфической особенностью полимеризации, рассматриваемой в качестве экзотермической реакции с автоускорением, является влияние температуры и конверсии мономера на энергию активации. Показано, что в условиях гель-эффекта значительно расширяется область допустимых разогревов, при которых возможно квазистационарное протекание реакции. На примере полимеризации ММА проведен численный расчет тепловых режимов процессов и их критических параметров.

Значительный тепловой эффект реакции и растущая с конверсией мономера вязкость реакционной смеси приводят к тому, что процессы радикальной полимеризации часто протекают в неизотермических условиях. Тепловой режим полимеризации влияет не только на ее скорость, но и на ММР полимерных продуктов, определяющие их эксплуатационные характеристики. Варьируя условия внешнего теплоотвода, можно менять тепловой режим реакции в широком диапазоне – от изотермического до адиабатического.

Количественным показателем степени неизотермичности реакции в теории горения является параметр Семенова χ , характеризующий отношение интенсивностей тепловыделения и теплоотвода [1]. Для реакций, обладающих значительной энергией активации, существует резкое различие по параметру χ на низкотемпературные (стационарные по температуре) и высокотемпературные (квазиадиабатические) режимы, так что можно говорить о критическом значении этого параметра χ_{kr} , разделяющем такие режимы.

Известно, что процессы радикальной полимеризации на начальных стадиях реакции обычно характеризуются высоким значением наблюдаемой энергии активации $E_{v0} = E_p + (E_i - E_{ob}^0)/2$, где E_p , E_i и E_{ob}^0 – энергии активации элементарных стадий роста, инициирования и обрыва цепи. При химическом инициировании $E_{v0} \sim 62 - 82$ кДж/моль, что позволяет применять для анализа тепловых режимов и молекулярно-массовых характеристик продуктов методы теории горения [1–4].

Задача определения критических условий теплового взрыва применительно к полимеризации впервые рассмотрена в работе [5], где проведен расчет зависимости χ_{kr} от условий полимеризации с учетом исчерпания мономера и инициатора. Однако в этой работе не учитывали важнейшую особенность радикальной полимеризации многих мономеров, для которых даже в изотермических условиях наблюдается автоускорение реакции (гель-эффект) [6]. Автоускорение сопровождается увеличением скорости тепловыделения, что приводит к дополнительному повышению температуры и способствует переходу реакции в высокотемпературный режим.

Тепловые режимы автокаталитических реакций изучали в квазистационарной теории теплового взрыва [7]. В основу этой теории положено представление о квазистационарном увеличении температуры в реакторе в предвзрывной период. В рамках такого представления уравнения материального и теплового баланса для реактора смешения можно записать в виде [7]

$$\frac{dp}{d\tau} = e^\theta f(p, \theta), \quad \tau = v_0 t \quad (1)$$

$$\gamma_1 \frac{d\theta}{d\tau} = e^\theta f(p, \theta) - \frac{\theta}{\chi} = 0, \quad (2)$$

где $\theta = \frac{E_{v0}(T - T_0)}{R_f T_0^2}$, $\gamma_1 = \frac{\rho C R_f T_0^2}{Q E_0}$, $\chi = \frac{Q E_{v0} v_0 W}{\alpha S R_f T_0^2}$.

Здесь p – конверсия реагента; T – абсолютная температура; Q – тепловой эффект реакции; W и S – объем и поверхность реактора; α – эффективный коэффициент теплоотдачи; C и ρ – теплоемкость и плотность реакционной смеси; v_0 и E_{v0} – начальная скорость и энергия активации; T_0 – внешняя температура; R_u – универсальная газовая постоянная. Условие применимости квазистационарного по температуре уравнения (2) заключается в том, что характерное время теплоотвода значительно меньше времени реакции, т. е. показатель адиабатичности $\gamma d\theta/dp \ll 1$ [7].

Уравнение (2) позволяет рассчитывать зависимость квазистационарной температуры от конверсии и параметров процесса. Отсутствие решений уравнения (2) означает переход реакции в режим теплового взрыва. При этом величина предвзрывного разогрева θ_{vz} и глубина предвзрывного протекания реакции p_{vz} определяются значением параметра x . Существует такое значение x_{kp} , что для $x < x_{kp}$ реакция протекает квазистационарно вплоть до предельных конверсий, а для $x > x_{kp}$ тепловой взрыв происходит при конечном значении $p = p_{vz}$, при этом разогрев достигает величины θ_{vz} . При $x = x_{kp}$ величины p_{vz} и θ_{vz} также принимают критические значения: $p_{vz} = p_{kp}$, $\theta_{vz} = \theta_{kp}$. Для расчета критических характеристик x_{kp} , θ_{kp} и p_{kp} можно воспользоваться уравнениями [7]

$$e^\theta f(p, \theta) - \frac{\theta}{x} = 0 \quad (3)$$

$$\theta(1 + \partial \ln f(p, \theta) / \partial \theta) = 1 \quad (4)$$

$$\partial f(p, \theta) / \partial p = 0 \quad (5)$$

При $x > x_{kp}$ расчет функций $\theta_{vz}(x)$ и $p_{vz}(x)$ проводят по уравнениям (3) и (4). При $x < x_{kp}$ для расчета максимального разогрева $\theta = \theta_{\max}(x)$ и конверсии $p = p_{\max}(x)$, при которой он достигается, необходимо использовать уравнения (3) и (5).

Авторы работы [7] применили этот подход для анализа конкретной автокатализической реакции с кинетической функцией $f(p, \theta) = (p_0 + p)(1 - p)$, где p_0 – некоторая константа. Поскольку функция f в этом случае не зависит от θ , энергия активации реакции E_{v0} не изменяется в ходе процесса. При этом, как следует из уравнения (4), величина критического разогрева $\theta_{kp} = \theta_{vz} = 1$, а остальные критические параметры определяются видом функции $f(p)$.

Более сложная ситуация возникает при анализе глубокой радикальной полимеризации, протекающей с автоускорением. Гель-эффект связан с изменением в ходе реакции кинетических констант элементарных реакций. При этом характер кинетической функции таков, что энергия активации полимеризации в области автоускорения зависит как от конверсии мономера, так и от температуры [8, 9].

Цель настоящей работы – анализ квазистационарных тепловых режимов полимеризации и условий перехода в режим теплового взрыва с учетом указанных особенностей процесса.

Для описания явления автоускорения нами использована модель, связывающая гель-эффект с появлением в области высоких конверсий мономера зависимости индивидуальных констант реакции обрыва цепи от степеней полимеризации i и j взаимодействующих макрорадикалов. Эту зависимость обычно представляют в виде [10, 11] $k_{ij} = k_{11}(\omega_i + \omega_j)/2$, где k_{11} – константа скорости гибели низкомолекулярных радикалов. Зависимость k_{11} от конверсии и температуры можно описать в рамках теории свободного объема [12]. Убывающая с ростом концентрации полимера функция ω , характеризует уменьшение подвижности макрорадикалов с увеличением их длины i в условиях формирования полимерной сетки зацеплений [13]. Наличие такой зависимости приводит к тому, что в области автоускорения эффективная константа обрыва цепи k_{eff} становится функцией концентраций радикалов R_i разной длины i

$$k_{\text{eff}} = \iint_0^{\infty} k_{ij} R_i R_j di dj / R^2 = k_{11} F$$

$$F = \int_0^{\infty} \omega_i R_i di / R, \quad R = \int_0^{\infty} R_i di \quad (6)$$

Именно зависимость (6) определяет основные кинетические особенности полимеризации на стадии гель-эффекта. Поскольку распределение радикалов R_i по длинам i зависит от соотношения скоростей реакций инициирования, роста, обрыва и передачи цепи, k_{eff} в этой области также яв-

ляется функцией этих скоростей [14–16]. При этом ее зависимость от температуры не описывается законом Аррениуса, так как формально введенная энергия активации реакции обрыва цепи

$$E_{\text{af}} = R_{\text{r}} d(\ln k_{\text{af}})/d(T^{-1}) \quad (7)$$

определяется условиями проведения процесса и изменяется с конверсией и температурой. Функция f , входящая в уравнения (1)–(5), в этом случае имеет вид

$$\begin{aligned} f &= (1-p) (k_{\text{ob}}^0/k_{11}F)^{\frac{1}{2}} \\ k_{11} &= k_{\text{ob}}^0 \exp[B(V_{f_0}^{-1}-V_f^{-1})] \\ F &= (c+2\gamma F^{\frac{1}{2}}) \int_0^\infty \omega_i \exp(-ci-\gamma F^{\frac{1}{2}}i-\gamma F^{-\frac{1}{2}}Q_i) di \\ Q_i &= \int_0^i \omega_j dj, \quad c = k_{\text{p}}/k_p, \quad \gamma = (k_{11}v_{\text{u}})^{\frac{1}{2}}/2k_p M_0 (1-p) \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь v_{u} – скорость инициирования; k_p , k_{u} , k_{ob}^0 – константы скоростей элементарных реакций роста, передачи и обрыва цепи; V – свободный объем реакционной смеси; M – концентрация мономера; B – численный параметр теории свободного объема (индексом «0» здесь и далее обозначены значения параметров при $p=0, \theta=0$).

С помощью выражений (8) можно определить характер зависимости f от параметров процесса полимеризации в широкой области изменения конверсии. На начальных стадиях полимеризации ($\omega_i=1$, $F=1$, $k_{11}=k_{\text{ob}}^0$) функция f не зависит от температуры. При этом, как следует из уравнений (1)–(5), при $\kappa>1/e$ условию теплового взрыва удовлетворяют уже начальные параметры системы. При $\kappa<1/e$ реакция протекает в стационарном по температуре режиме вплоть до начала гель-эффекта.

В дальнейшем тепловой режим реакции определяется характером автоускорения реакции, т.е. видом зависимости функции f от температуры и конверсии мономера. В изотермическом случае вид этой зависимости проанализирован в работе [14]. Зависимость функции f от температуры определяется значением эффективной энергии активации реакции обрыва цепи. Как следует из уравнений (7) и (8), величина E_{af} определяется видом зависимости функции F от безразмерных параметров γ и c . Учитывая, что зависимость параметров γ и c от температуры, согласно определению (8), подчиняется закону Аррениуса, и используя уравнение (7), имеем [16]

$$\begin{aligned} E_{\text{af}} &= E_{\text{ob}} + m(E_{\text{u}} + E_{\text{ob}} - 2E_p) + 2m'(E_{\text{u}} - E_p) \\ 2m &= d \ln F / d(\ln \gamma) \\ 2m' &= d \ln F / d(\ln c) \\ E_{\text{ob}} &= R_{\text{r}} d \ln(k_{11}) / d(T^{-1}), \end{aligned} \quad (9)$$

где E_{u} – энергия активации реакции передачи цепи. Заметим, что энергия активации реакции обрыва цепи E_{ob} в уравнениях (9) является энергией активации процесса диффузии и, как правило, пренебрежимо мала [17].

Параметры m и m' , определяющие вид зависимости E_{af} от энергий активации элементарных стадий, зависят от условий проведения реакции и могут изменяться в ходе процесса при изменении конверсии и температуры. Так, в случае $F=1$, $m=m'=0$ и $E_{\text{af}}=E_{\text{ob}} \approx 0$. Однако по мере усиления гель-эффекта величина E_{af} быстро возрастает. Чтобы показать это, используем полученное ранее для сильного гель-эффекта ($F \ll 1$) асимптотическое выражение [11]

$$F^{\frac{1}{2}} = \gamma Q_{\infty} / \ln \frac{2+\epsilon}{1+\epsilon}, \quad Q_{\infty} = \int_0^{\infty} \omega_i di, \quad (10)$$

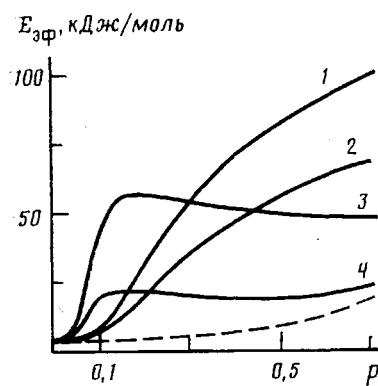


Рис. 1

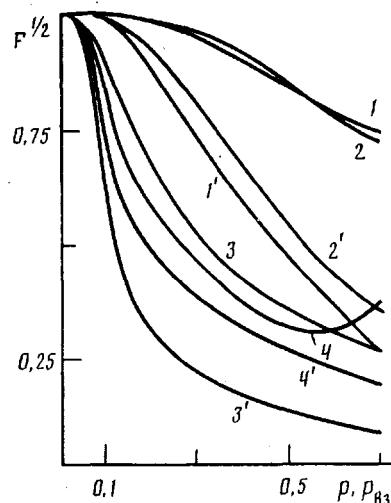


Рис. 2

Рис. 1. Расчетные зависимости эффективной энергии активации реакции обрыва цепи от конверсии. Штриховая кривая — расчетная зависимость $E_{\alpha\phi}$ от конверсии. Здесь и на рис. 2-4: $T_0=300$ К; 1 — $\gamma_0=5 \cdot 10^{-4}$, $c=10^{-5}$; 2 — $\gamma_0=5 \cdot 10^{-4}$, $c=10^{-4}$; 3 — $\gamma_0=5 \cdot 10^{-5}$, $c=5 \cdot 10^{-5}$; 4 — $\gamma_0=5 \cdot 10^{-5}$, $c=10^{-4}$

Рис. 2. Зависимость от конверсии параметра автоускорения $F^{1/2}$ при $\theta=\theta_{B3}$ (кривые 1-4), $\theta=0$ (кривые 1'-4'). 1' — $\gamma_0=5 \cdot 10^{-4}$, $c=10^{-5}$; 2' — $\gamma_0=5 \cdot 10^{-4}$, $c=10^{-4}$; 3' — $\gamma_0=5 \cdot 10^{-5}$, $c=10^{-5}$; 4' — $\gamma_0=5 \cdot 10^{-5}$, $c=10^{-4}$

где величина $\varepsilon=c/\gamma F^{1/2}$ характеризует относительную долю полимера, образовавшегося при фиксированной конверсии p в результате реакции передачи цепи. Тогда для m и m' имеем

$$m=1-2m', \quad m'=[1+\gamma Q_\infty(1+\varepsilon)(2+\varepsilon)/c]^{-1} \quad (11)$$

Из соотношений (11) следует, что при $\varepsilon \ll 1$ ($m \approx 1$, $m' \approx 0$) $E_{\alpha\phi}=E_a+2 \times (E_{\alpha\phi}-E_p)$, а при $\varepsilon \gg 1$ ($m \approx 0$, $m' \approx 0,5$) $E_{\alpha\phi}=E_{\alpha\phi}+E_a-E_p$. Поскольку энергии активации инициирования, роста и передачи цепи существенно превышают значение $E_{\alpha\phi}$, энергия активации $E_{\alpha\phi}$ в области сильного гель-эффекта резко возрастает по сравнению с начальной. При анализе $E_{\alpha\phi}$ иногда необходимо также учитывать и возможное увеличение с концентрацией полимера энергии $E_{\alpha\phi}$. Однако это увеличение обычно невелико и становится существенным лишь на заключительных стадиях полимеризации вблизи температуры стеклования реакционной смеси (рис. 1). Заметим еще, что, поскольку значение ε возрастает с конверсией p , зависимость $E_{\alpha\phi}$ от p носит немонотонный характер.

На рис. 1 приведены результаты расчета этой функции на примере полимеризации метилметакрилата, инициированной ДАК, для которой $E_a=129$ кДж/моль, $E_p=14,2$ кДж/моль [16]. Расчеты показывают, что величина $E_{\alpha\phi}$ зависит от начального (при $p=0$) значения параметра γ_0 , определяющего на начальной стадии реакции длину кинетической цепи v_0 ($v_0=(2\gamma_0)^{-1}=k_p M_0/(k_{ob} v_a)^{1/2}$). Уменьшение γ_0 , например, при падении скорости инициирования, приводит к усилению гель-эффекта и резкому увеличению $E_{\alpha\phi}$ на начальной стадии автоускорения. Наличие передатчица цепи замедляет рост $E_{\alpha\phi}$ (кривая 2), а в случае $\varepsilon > 1$ может привести даже к уменьшению $E_{\alpha\phi}$ при увеличении p (кривые 3, 4).

Резкое увеличение эффективной энергии активации $E_{\alpha\phi}$ реакции обрыва цепи на стадии гель-эффекта приводит к уменьшению наблюдаемой энергии активации полимеризации $E_v=E_p + \frac{1}{2}(E_a-E_{\alpha\phi})$, т. е. к ослаблению зависимости скорости полимеризации от температуры. Проанализируем влияние разогрева на характер автоускорения реакции. При $\theta \ll 1$

затухание зависимости скорости полимеризации от температуры. Проанализируем влияние разогрева на характер автоускорения реакции. При $\theta \ll 1$

функция f может быть представлена в виде

$$f(p, \theta) = f(p, 0) e^{-\alpha \theta}, \quad (12)$$

где $\alpha = (E_{\text{аф}} - E_{\text{о6}}^0) / 2E_{\text{в0}}$ определяет изменение энергии активации полимеризации при изменении конверсии и температуры; $f(p, 0)$ характеризует степень автоускорения в изотермических условиях. На начальных стадиях реакции $E_{\text{аф}} = E_{\text{о6}}^0$ и функция f не зависит от температуры. Увеличение $f(p, 0)$ с ростом p на стадии автоускорения сопровождается увеличением α , что приводит к снижению гель-эффекта при увеличении температуры реакционной смеси.

Используем полученные результаты для анализа критических характеристик тепловых режимов полимеризации. Важным следствием зависимости в области автоускорения функции f от температуры является рост предельно допустимого разогрева $\theta_{\text{вз}}$, т. е. расширение области низкотемпературных режимов квазистационарного протекания реакции. Раскладывая функцию $\ln f(p, \theta)$ аналогично выражению (12) в ряд возле значения $\theta = \theta_{\text{вз}}$, с учетом выражения (4) получим

$$\theta_{\text{вз}} = (1 - \alpha)^{-1} \Big|_{\theta=\theta_{\text{вз}}}, \quad (13)$$

и если $\alpha > 0$, то $\theta_{\text{вз}} > 1$. При анализе выражения (13) необходимо учитывать, что значение α (или $E_{\text{аф}}$) при $\theta = \theta_{\text{вз}}$ может существенно отличаться от соответствующего значения при $\theta = 0$. Так, например, снижение гель-эффекта при увеличении температуры может привести к практически полному устраниению его на взрывном пределе ($F(\theta_{\text{вз}}) \sim 1$). При этом, как следует из формулы (9), $E_{\text{аф}} = E_{\text{о6}}$ и $\theta_{\text{вз}} = \left(1 - \frac{1}{2} E_{\text{о6}} / E_{\text{в0}}\right)$. Однако если критические условия достигаются на стадии сильного гель-эффекта ($F(\theta_{\text{вз}}) \ll 1$), то в предельных случаях слабой ($\varepsilon \ll 1$) и сильной ($\varepsilon \gg 1$) передачи цепи энергия активации обрыва не зависит от температуры. Тогда при $\varepsilon \ll 1$ для $\theta_{\text{вз}}$ имеем

$$\theta_{\text{вз}} = E_{\text{в0}} (2E_p - E_{\text{о6}})^{-1} \quad (14)$$

Заметим, что, поскольку при химическом инициировании $E_{\text{в0}}$ обычно значительно превышает величину $2E_p - E_{\text{о6}}$, гель-эффект в этом случае может приводить к существенному увеличению предельно допустимого разогрева. В случае $\varepsilon \gg 1$ параметр α также не зависит от θ , но величина $\theta_{\text{вз}}$ определяется другим выражением

$$\theta_{\text{вз}} = [1 - (E_{\text{о6}} + E_{\text{п}} - E_p) / 2E_{\text{в0}}]^{-1} \quad (15)$$

Как следует из выражения (15), в этом случае величина $\theta_{\text{вз}}$ в основном определяется соотношением энергий активации роста и передачи цепи. В наиболее часто встречающемся случае $E_{\text{п}} > E_p$ и $\theta_{\text{вз}}$ также больше единицы. В общем случае энергия активации обрыва $E_{\text{аф}}$ определяется всем комплексом кинетических констант, и для расчета критических параметров теплового взрыва полимеризующейся смеси необходимо рассматривать полную систему уравнений (3)–(8). Величины $\theta_{\text{вз}}$ и $p_{\text{вз}}$, характеризующие область квазистационарного по температуре режима протекания полимеризации, зависят в этом случае не только от параметра χ , но и от значения кинетических параметров. Такими параметрами, определяющими закономерности полимеризации на стадии гель-эффекта, являются зависящие от скоростей инициирования и передачи цепи параметры γ и c .

На рис. 2–4 представлены результаты численных расчетов по уравнениям (3)–(8) зависимости критических характеристик процесса полимеризации MMA от параметра χ при разных начальных значениях параметров γ_0 и c . Выбор этих параметров обусловлен конкретными значениями кинетических констант для указанного процесса [16, 17]. Поскольку при изменении в широких пределах условий полимеризации MMA его конверсия, отвечающая максимуму скорости, не превышает 0,7, все расчеты

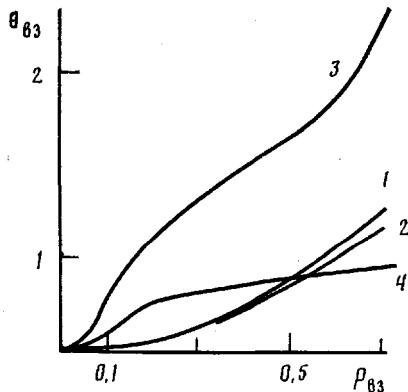


Рис. 3

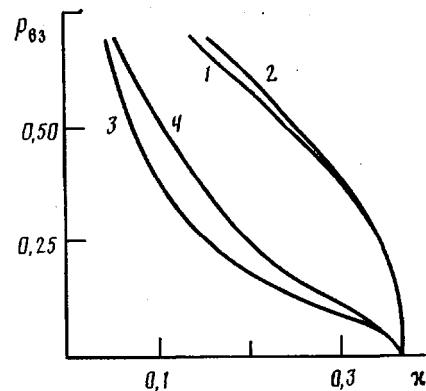


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость величины максимального предвзрывного разогрева от максимальной предвзрывной конверсии мономера

Рис. 4. Зависимость максимальной предвзрывной конверсии от параметра Семенова

Рис. 5. Зависимость от конверсии величины разогрева θ (а) и параметра автоускорения F (б) при квазистационарном режиме протекания реакции: $\gamma_0=5 \cdot 10^{-4}$, $c=10^{-5}$; $\kappa=0,3$ (1), 0,2 (2) и 0,1 (3). Штриховыми линиями обозначены значения этих величин на взрывном пределе

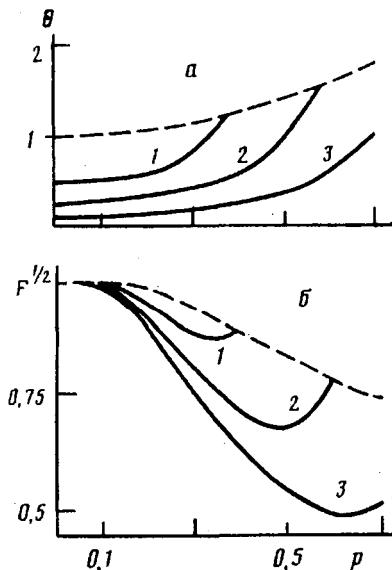


Рис. 5

ограничены этим значением конверсии. При анализе кривых 1–4 (рис. 2, 3), полученных на взрывном пределе $\theta=\theta_{\text{вз}}(\kappa)$, $p=p_{\text{вз}}(\kappa)$, необходимо учитывать, что разным точкам этих кривых соответствуют разные значения параметра κ (его можно определить из соответствующих кривых рис. 4) и, следовательно, разные режимы проведения полимеризации.

Как показано выше, величина $\theta_{\text{вз}}$ в первую очередь определяется степенью автоускорения полимеризации. При этом по степени отклонения величины F от единицы можно судить, насколько существенно влияние зависимости констант скорости обрыва макрорадикалов от их длин на взрывные характеристики системы.

При достаточно высокой скорости инициирования ($\gamma_0 \geq 5 \cdot 10^{-4}$) значения $F^{1/2}$ при $\theta=\theta_{\text{вз}}$, $p=p_{\text{вз}}$ мало отличаются от единицы. При этом введение передатчика цепи практически не оказывает влияния на взрывные характеристики системы (рис. 2, кривые 1, 2). Однако при $\gamma_0=5 \cdot 10^{-5}$ условия теплового взрыва достигаются в области заметного гель-эффекта, и введение передатчика цепи приводит к изменению критических характеристик (рис. 2, кривые 3, 4). Для сравнения на рис. 2 приведены значения $F^{1/2}$, полученные в изотермических условиях (кривые 1'–4'). В этом случае наблюдается монотонное уменьшение величины $F^{1/2}$ при увеличении конверсии мономера, причем это уменьшение тем сильней, чем меньше значение параметра γ_0 . Введение передатчика цепи снижает гель-эффект. Заметим, что значения параметра $F^{1/2}$ при $\theta=\theta_{\text{вз}}$ значительно превышают

аналогичные значения при $\theta=0$, что свидетельствует об уменьшении степени автоускорения на взрывном пределе.

На рис. 3 представлена зависимость величины максимального предвзрывного разогрева от максимальной предвзрывной степени превращения. $\theta_{\text{вз}}$ монотонно возрастает с увеличением $p_{\text{вз}}$, при этом тем быстрее, чем сильнее проявляется автоускорение. Интересно отметить, что введение передатчика цепи может резко уменьшить величину $\theta_{\text{вз}}$ (кривая 4). Слабая зависимость $\theta_{\text{вз}}$ от $p_{\text{вз}}$ в этом случае свидетельствует о том, что ϵ в этом случае много больше единицы, и для определения $\theta_{\text{вз}}$ можно использовать выражение (15).

Таким образом, главной особенностью неизотермической полимеризации в условиях автоускорения является возможность значительного расширения области допустимых разогревов реакции. Если на начальной стадии полимеризации величина критического разогрева $\Delta T = R_c T_0^2 / E_v$ составляет $10-15^\circ$, то в области автоускорения даже при разогреве в $30-50^\circ$ реакция может протекать квазистационарно по температуре. В этой области для расчета кинетики полимеризации можно использовать уравнения (1), (2). На рис. 5 представлены результаты расчета квазистационарного по температуре режима протекания реакции при различных условиях теплоотвода. Кривые 1 и 2 соответствуют надкритическому режиму полимеризации, и по достижении максимального предвзрывного разогрева (штриховая линия) реакция переходит в режим теплового взрыва. Зависимость параметра $F^{1/2}$ от конверсии в этих случаях имеет немонотонный характер. Уменьшаясь на начальных стадиях полимеризации, параметр $F^{1/2}$ возрастает вблизи критической области. Кривая 3 соответствует докритическому режиму полимеризации.

Расчет максимальной предвзрывной глубины реакции в зависимости от значения параметра $\kappa > \kappa_{\text{кр}}$ показывает (рис. 4), что усиление гель-эффекта при уменьшении γ_0 приводит к достижению критических условий на более ранних стадиях полимеризации. При расчете критического значения $\kappa_{\text{кр}}$ необходимо учесть, что на заключительных стадиях полимеризации при приближении к предельной конверсии возможно изменение эффективности инициирования и константы скорости роста цепи. Приведем приближенную оценку значения $\kappa_{\text{кр}}$ (без учета этих факторов), полагая, что максимальная скорость полимеризации достигается при $p=0,7$. Причтимая $p_{\text{кр}}=0,7$, получим, что критическое значение $\kappa_{\text{кр}}=0,126$ при $\gamma_0=-5 \cdot 10^{-4}$ и снижается с уменьшением γ_0 до $\kappa_{\text{кр}}=0,034$ при $\gamma_0=5 \cdot 10^{-5}$. Как следует из результатов расчета, использование передатчика цепи увеличивает критические значения параметра Семенова.

Список литературы

1. Зельдович Я. Б., Баренблatt Г. И., Либрович В. Б., Махвидадзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М., 1980. 478 с.
2. Давтян С. П. // Успехи химии. 1984. Т. 43. № 2. С. 251.
3. Жирков П. В., Давтян С. П., Карапян А. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1405.
4. Жирков П. В., Эстрин Я. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 30. № 6. С. 1169.
5. Максимов Э. И. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. № 5. С. 1091.
6. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1979. 242 с.
7. Мержанов Э. И., Дубовицкий Ф. М. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 10. С. 2235.
8. Hayden P., Melvill H. // J. Polymer Sci. 1960. V. 43. № 1. P. 120.
9. Jasinghani R., Ray W. H. // Chem. Engng Sci. 1977. V. 32. № 5. P. 811.
10. Каминский В. А., Брун Е. Б., Иванов В. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 4. С. 923.
11. Брун Е. Б., Каминский В. А., Гладышев Г. П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 134.
12. Fujita H., Kishimoto A. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 2. P. 393.
13. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 6. P. 3316.
14. Каминский В. А., Иванов В. А., Брун Е. Б., Слинько М. Г. // Хим. пром-сть. 1986. № 8. С. 481.
15. Soh S. R., Sundberg D. S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 5. P. 1289.

16. Иванов В. А., Брун Е. Б., Каминский В. А., Рабинович А. Е. // Хим. пром-сть. 1988.

№ 8. С. 468.

17. Meyergoff G., Soc R., Konloumbris M.// J. Polymer Sci. Polymer Preprint. 1985.

V. 26. № 1. P. 203.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию

16.10.89

V. A. Ivanov, Ye. B. Brun, V. A. Kaminskii

**FEATURES OF NONISOTHERMAL RADICAL POLYMERIZATION
IN THE REGION OF HIGH CONVERSIONS**

S u m m a r y

Nonisothermal regimes of the deep radical polymerization have been theoretically analysed in the framework of the quasistationary theory of the heat explosion for autocatalytic reactions. Gel effect is described using the kinetic model taking into account the dependence of the rate constants of chain termination on the length of interacting macroradicals. The feature of the polymerization described as an exothermal autoaccelerated reaction being a result of this dependence is the effect of temperature and monomer conversion on the activation energy. In the gel effect conditions the region of possible heating allowing the quasistationary proceeding of the reaction is essentially increased. For polymerization of MMA the heat regimes of processes and their critical parameters are numerically calculated.