

УДК 541(64+515+127)

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА ПРИМЕРЕ РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ¹

© 2004 г. В. П. Грачев, Г. В. Королев, Н. И. Перегудов, Н. Г. Самойленко

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семёнова, 1

Поступила в редакцию 29.12.2003 г.

Принята в печать 22.04.2004 г.

Методом компьютерного моделирования без учета влияния конверсии на константы скорости элементарных реакций изучена радикальная полимеризация винилацетата и стирола в реакторе идеального смешения. В качестве инициаторов выбраны пероксиды бензоила и дициклогексилпероксидкарбонат, имеющие одинаковые энергии активации распада и предэкспоненты, различающиеся на два порядка. В расчетах варьировали начальные концентрации инициаторов, исходную температуру в реакторе и коэффициент теплоотдачи реактора, определяющий скорость теплоотвода. По ходу превращения рассчитывали разогрев реакционной системы, скорость тепловыделения, текущие концентрации мономера, инициатора и радикалов – носителей цепи. На основе полученных данных с использованием представлений теории теплового взрыва Н.Н. Семёнова сформулирован ряд закономерностей полимеризации, которые следует ожидать при проведении радикальной полимеризации в неизотермических условиях. Даны практические рекомендации по выбору подходящего инициатора и безопасного осуществления полимеризационных процессов.

Радикальная полимеризация виниловых мономеров, как правило, сопровождается значительным тепловыделением. Тепловой эффект реакции зависит от природы мономера. Максимальное значение удельного теплового эффекта Q , равное 100 кДж/моль, наблюдается при полимеризации этилена. Для винилацетата (ВА) и стирола Q соответственно равен 89 и 71 кДж/моль [1]. Поскольку любой реакционный объем, в котором проводится процесс, от лабораторной колбы или пробирки до огромных промышленных реакторов, имеет вполне определенные геометрические и теплофизические характеристики, теплоотвод из полимеризационной системы всегда будет ограниченным. Это может привести при определенных технологических условиях к выходу процесса полимеризации из-под контроля.

Цель настоящей работы – математическое моделирование кинетики неизотермической радикальной полимеризации (на примере ВА и стирола), протекающей в реакторах идеального

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект 1529).

E-mail: grachov@icp.ac.ru (Грачев Вячеслав Петрович).

смешения с заданными геометрическими и теплофизическими характеристиками при различных температурах теплоносителя в охлаждающей рубашке реактора в присутствии инициаторов с разными константами скорости их распада k_d . При этом особое внимание уделено выявлению кинетических особенностей и закономерностей в условиях, максимально приближенных к реальным условиям и представляющих интерес в качестве исходной информации для разработки безопасных технологических регламентов полимеризации.

МЕТОДИКА КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Рассматривается процесс радикальной полимеризации, протекающий в реакторе с объемом V , поверхность теплоотдачи которого равна S . Теплообмен реактора с рубашкой осуществляется по закону Ньютона с коэффициентом теплоотдачи α . Предполагается, что в реакторе отсутствуют градиенты температур и концентраций (реактор идеального смешения). В этом случае

уравнение теплового баланса, определяющее саморазогрев системы, имеет вид [1]

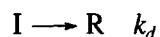
$$c\rho \frac{dT}{dt} = wQ - \alpha \frac{S}{V}(T - T_0), \quad (1)$$

где c , ρ – теплоемкость и плотность полимеризующейся массы; T – температура внутри реактора; T_0 – температура окружающей среды (рубашки реактора); w – скорость реакции, определяющая тепловыделение при радикальной полимеризации; t – время процесса.

В малых ампулах, предназначенных для исследования кинетики, достаточно легко выбрать условия (высокое значение отношения S/V), при которых величины $\Delta T = T - T_0$ будут так малы, что процесс будет протекать практически в изотермических условиях [2]. В больших реакторах неизбежны неизотермические режимы полимеризации. В данной работе рассматривается реактор с геометрическими параметрами $S/V = 0.4 \text{ дм}^{-1}$.

В основу кинетической модели положена упрощенная схема радикальной полимеризации, состоящая из следующих реакций.

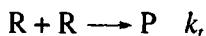
Инициирование



Рост цепи



Обрыв цепи



Здесь I – вещественный инициатор, R – радикал растущей цепи, M – мономер, P – “мертвый” полимер, k_d , k_{i1} , k_p , k_t – константы скорости соответствующих реакций. Вторая реакция инициирования (термическое инициирование) актуальна для стирола и записана как тримолекулярная в соответствии с работой [3]. По термически инициируемой полимеризации ВА в литературе информация отсутствует и k_{i1} для него в расчете принимается равной нулю. Поскольку скорость тепловыделения определяется в основном скоростью роста цепи $w = k_p[\text{R}][\text{M}]$, в схеме не учитываются реакции (передача цепи и т.д.), не дающие ощутимого вклада в тепловой баланс системы.

Дифференциальные уравнения материального баланса для принятой кинетической схемы можно записать так:

$$d[\text{I}]/dt = -k_d(T)[\text{I}] \quad (2)$$

$$d[\text{M}]/dt = -3k_{i1}(T)[\text{M}]^3 - k_p(T)[\text{M}][\text{R}] \quad (3)$$

$$d[\text{R}]/dt = k_d(T)[\text{I}] + k_{i1}(T)[\text{M}]^3 - 2k_t(T)[\text{R}]^2 \quad (4)$$

Начальные условия для системы (1)–(4) будут следующими:

$$\text{при } t = 0 \quad [\text{I}] = [\text{I}]_0, \quad [\text{M}] = [\text{M}]_0, \quad [\text{R}] = 0 \quad (5)$$

Систему обыкновенных дифференциальных уравнений (1)–(4) с начальными условиями (5) решали численно методом Эйлера с пересчетом (предиктор – корректор). На каждом временном шаге интегрирования сначала делали половинный шаг и определяли наклон интегральной кривой в данной точке. Затем по этому наклону находили значения искомых функций на целом шаге.

Уравнения теплового баланса и уравнения для мономера и радикалов на каждом из двух шагов считали по методу Ньютона.

В настоящей работе в расчет заложены все константы в аррениусовской форме $k = A \exp(-E/RT)$ без учета влияния на них вязкости системы. Известно [4], что константы роста, и особенно константы обрыва цепи, существенно меняют свои значения с конверсией. К сожалению, практически все данные в литературе по зависимостям k_p и k_t от конверсии приведены для изотермических процессов, и разброс их таков, что не представляется возможным остановить свой выбор на конкретных результатах без детального анализа условий их получения. В последующих публикациях мы планируем осветить этот вопрос.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ПРИРОДЫ ИНИЦИATORA НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛАЦЕТАТА

Температурная зависимость скорости полимеризации и связанные с ней неизотермические эффекты определяются величиной энергии активации брутто-процесса E , основной вклад в которую, согласно теории цепных неразветвленных реакций, вносит энергия активации элементарного акта инициирования E_i . Для рассматриваемой схемы при протекании процесса в квазистацио-

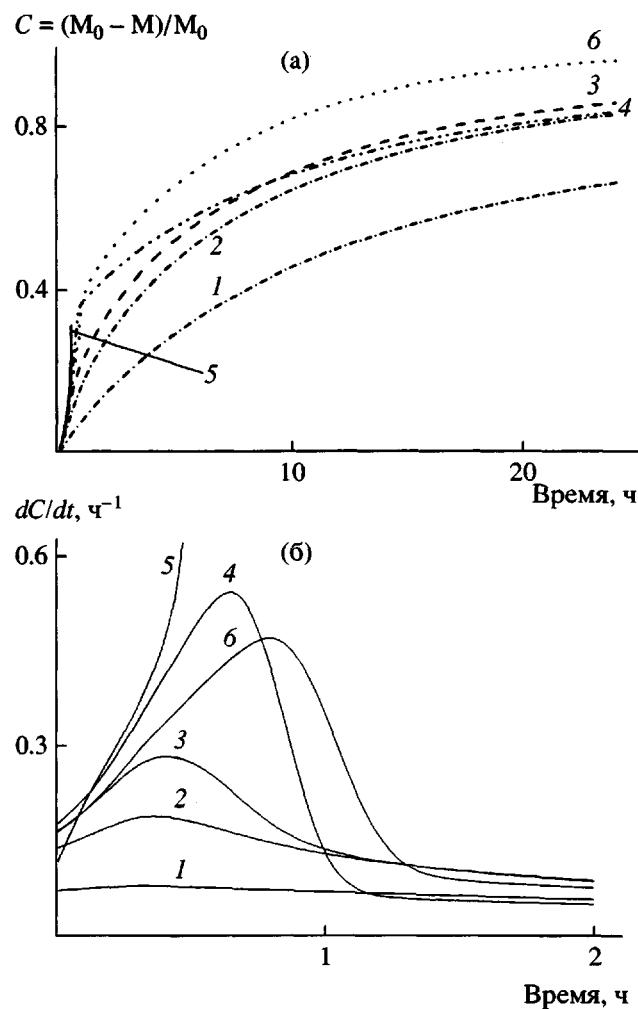


Рис. 1. Зависимости степени конверсии (а) и скорости полимеризации (б) от времени при полимеризации ВА при различных исходных концентрациях инициатора. $T_0 = 310$ К; $\alpha = 20$ Дж/с дм² К; [ЦПК] = 0.0003 (1), 0.0008 (2), 0.001 (3), 0.001076 (4) и 0.0011 моль/л (5); [БП] = 0.098 моль/л (б).

нарном режиме $E = 0.5E_i + E_p - 0.5E_r$. В этом выражении энергия активации для элементарного акта роста цепи $E_p < E_i$, а для обрыва цепи $E_r \rightarrow 0$. Очевидно, что для данной работы наибольший интерес представляют инициаторы с большими E_i . Были выбраны пероксид бензоила (БП), $k_d = 1.18 \times 10^{14} \exp(-125400/RT) \text{ с}^{-1}$ [5], и дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК), $k_d = 1.06 \times 10^{16} \exp(-125000/RT) \text{ с}^{-1}$ [6], предэкспоненциальные множители A в реакции распада которых различаются на два порядка.

На рис. 1 представлены результаты расчетов конверсии C и скорости полимеризации dC/dt ВА при температуре рубашки $T_0 = 310$ К для реактора

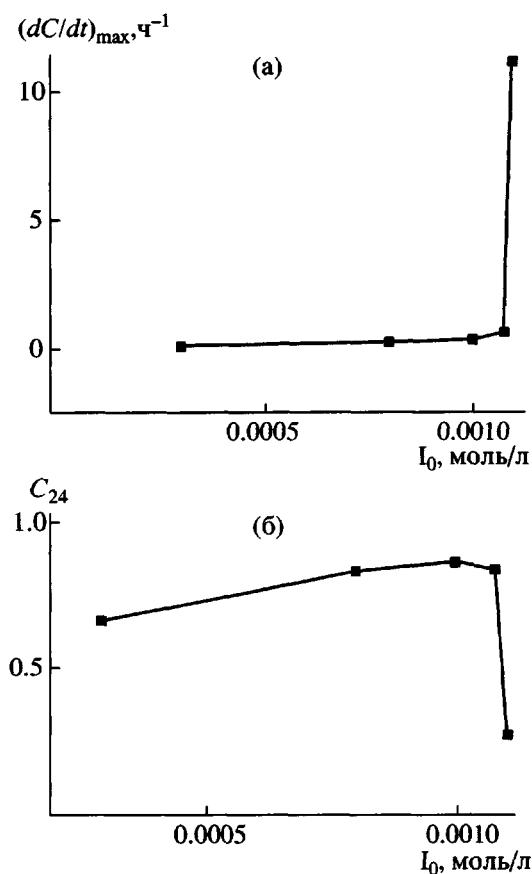


Рис. 2. Влияние исходной концентрации инициатора (ЦПК) на максимальную скорость (а) и степень конверсии за 24 ч (б) при полимеризации ВА. $T_0 = 310$ К; $\alpha = 20$ Дж/с дм² К.

со значением $\alpha = 20$ Дж/с дм² К. S-образный характер на начальном участке конверсионных кривых приводит к экстремальной зависимости скорости полимеризации от времени. Видно (рис. 1б), что с повышением $[I]_0$ скорость процесса при малых конверсиях растет, а зависимость максимальной скорости $(dC/dt)_{\max} = f([I]_0)$ имеет критические условия по инициатору (рис. 2а), в связи с чем выход полимера за 24 ч C_{24} при увеличении $[I]_0$ проходит через максимум (рис. 2б). Из рис. 3 следует, что причиной такой зависимости скорости полимеризации и выхода полимера от $[I]_0$ является разогрев реакционной системы. С повышением $[I]_0$ максимальная величина ΔT_{\max} резко возрастает, и часть полимеризационного процесса (тем большая, чем выше ΔT_{\max}) протекает в условиях столь высоких скоростей инициирования, при которых инициатор расходуется неэффективно [7]. При этом в некотором интервале $[I]_0$ наблюдается качественное изменение харак-

тера разогрева системы. Существует критическая величина исходной концентрации инициатора $[I]_0 \geq [I]_{0\text{кр}}$, начиная с которой ($[I]_0 \geq [I]_{0\text{кр}}$) величина ΔT растет на всем протяжении полимеризационного процесса и перестает увеличиваться только тогда, когда инициатор оказывается полностью израсходованным. Максимум ΔT в данном случае связан просто с последующим физическим охлаждением реактора, в котором источник тепловыделения перестал функционировать (обозначим его через $\Delta T'_{\max}$). При $[I]_0 \leq [I]_{0\text{кр}}$ в точке ΔT_{\max} инициатор расходуется не полностью, и полимеризационный процесс продолжается после спада ΔT . Сам спад при этом происходит в две стадии: первая, очень быстрая, почти зеркально отражающая темп предшествующего роста $\Delta T \rightarrow \Delta T_{\max}$, и вторая, наоборот, очень медленная. Причина быстрого спада ΔT , очевидно, та же, что и причина предшествующего быстрого роста – экспоненциальная зависимость скорости полимеризации от температуры $w = w_0 \exp(-E/RT)$. В связи с этим замена ЦПК на равноЭффективную (т.е. в 100 раз большую) концентрацию БП, имеющую стократно меньший предэкспонент, не влияет на характер зависимости $\Delta T = f(t)$ при $[I]_0 \leq [I]_{0\text{кр}}$ (ср. кривые 4 и 6 на рис. 3). Однако кинетика полимеризации на глубоких стадиях и выход полимера C_{24} при замене ЦПК на БП изменяется (ср. кривые 4 и 6 на рис. 1). Увеличение C_{24} указывает на роль величины предэкспоненциального множителя A реакции распада инициатора при равенстве исходных скоростей инициирования: “потери” инициатора на стадии максимального разогрева системы для ЦПК с высоким значением A составляют около 50%, в то время как для БП, где A в 100 раз ниже, они менее 2%. Поэтому вслед за быстрым спадом $\Delta T_{\max} \rightarrow \Delta T'_0$ после максимума скорости инициирования на БП становится почти вдвое выше, чем на ЦПК, и дальнейшая полимеризация (при $\Delta T'_0 \approx 3^\circ$ для БП и $\Delta T'_0 \approx 2^\circ$ для ЦПК) продолжается, соответственно, с большей скоростью в случае БП.

При $[I]_0 \geq [I]_{0\text{кр}}$ роль A проявляется в увеличении $\Delta T'_{\max}$ и предельных значений C для инициатора с меньшей величиной A (рис. 4). Причина этого – большее число полимерных цепей, генерированных при полном расходовании I (имеющем место в условиях $[I]_0 \geq [I]_{0\text{кр}}$), в случае более

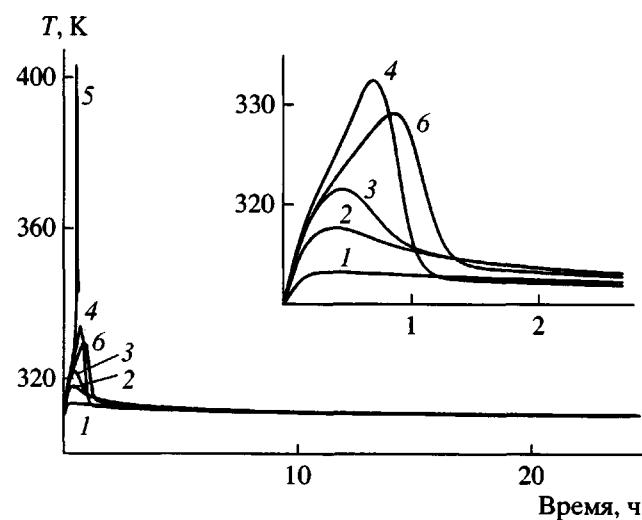


Рис. 3. Зависимость температуры от времени при полимеризации ВА при различных исходных концентрациях инициатора. $T_0 = 310$ К; $\alpha = 20$ Дж/с дм² К; [ЦПК] = 0.0003 (1), 0.0008 (2), 0.001 (3), 0.001076 (4) и 0.0011 моль/л (5); [БП] = 0.098 моль/л (6).

“медленного” (имеющего меньшую величину A) инициатора из-за его более высокой исходной концентрации. Соотношение концентраций [ЦПК] = 0.0011 моль/л и [БП] = 0.098 моль/л на рис. 4 равно отношению предэкспонентов $A_{\text{ЦПК}}$ и $A_{\text{БП}}$, что обеспечивает одинаковую скорость инициирования в начале процесса при $t = 0, T = T_0$.

Следует отметить, что переход к качественно иному режиму полимеризации с $\Delta T \rightarrow \Delta T'_{\max}$, где в области $\Delta T'_{\max}$ происходит очень быстрое “выгорание” инициатора и соответственно полная остановка полимеризационного процесса, наблюдается в очень узком диапазоне $\Delta[I]_0$. Повышение $[I]_0$ всего лишь на 2%, практически не влияющее на исходную скорость полимеризации (увеличение на 1%), приводит к качественному изменению зависимости $\Delta T = f(t)$ и всего полимеризационного процесса в целом. Очевидно, что такие $\Delta[I]_0$ находятся за пределами возможностей рецептурного контроля.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В РУБАШКЕ РЕАКТОРА

На рис. 5 представлены данные о кинетике полимеризации и разогреве в том же реакторе ($\alpha = 20$) при различных начальных температурах

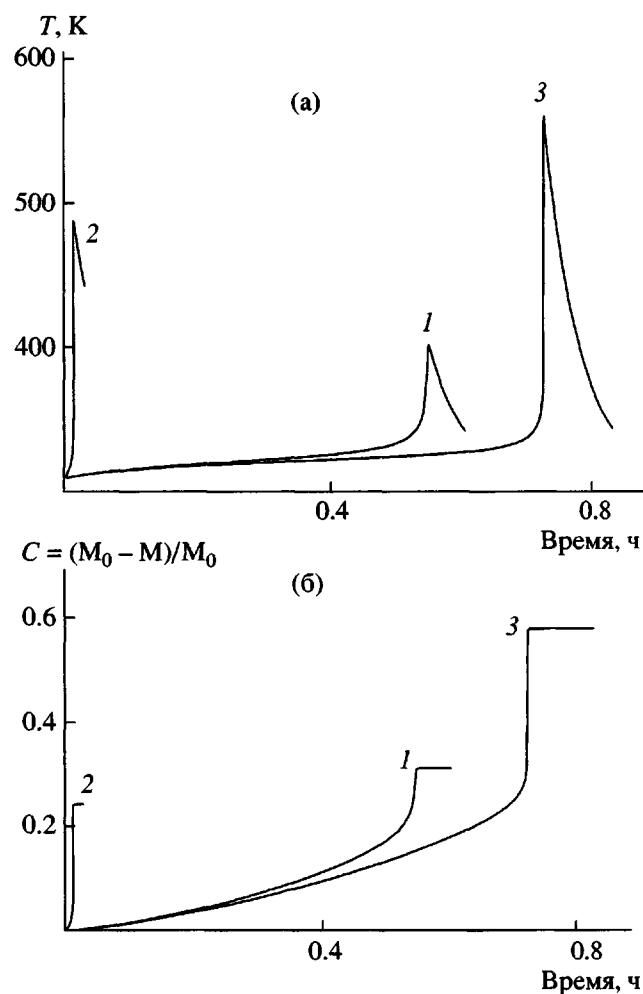


Рис. 4. Влияние типа инициатора на изменение температуры в реакторе (а) и изменение степени конверсии (б) при полимеризации ВА. $T_0 = 310$ К; $\alpha = 20$ Дж/с дм² К; [ЦПК] = 0.0011 (1) и 0.099 моль/л (2); [БП] = 0.099 моль/л (3).

T_0 на стенке реактора и при фиксированной концентрации инициатора. Сравнение с рис. 1 и 3 свидетельствует о практически полной аналогии влияния T_0 и $[I]_0$. С повышением T_0 , как и в случае увеличения $[I]_0$, максимальный наклон кривых $C = f(t)$, характеризующий скорость процесса, сначала растет медленно, а затем по достижении условия $T_0 \geq T_{kp}$ возрастает скачком; величина C_{24} проходит через максимум. С увеличением T_0 претерпевают качественное изменение и кривые $T = f(t)$ – от кривых с ΔT_{\max} (выраженным в тем большей степени, чем выше T_0) до кривых с максимумом $\Delta T'_{\max}$, величина которых ограничивается лишь полным расходом инициатора. При этом переход к кривым с большими $\Delta T'_{\max}$ происходит

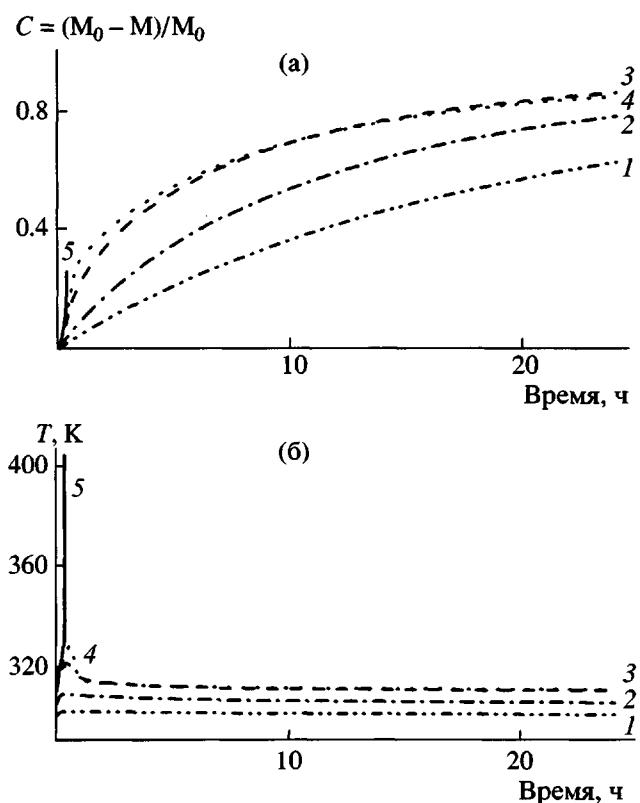


Рис. 5. Влияние температуры стенки реактора на изменение степени конверсии (а) и изменение температуры реакционной массы (б) во времени при полимеризации ВА. [ЦПК] = 0.001 моль/л; $\alpha = 20$ Дж/с дм² К; $T_0 = 300$ (1), 305 (2), 310 (3), 310.4 (4) и 311 К (5).

так же, как и в случае варьирования $[I]_0$, в очень узком интервале изменения T_0 , меньшем 1°, что в реальных технологических условиях лежит за пределами точности терmostатирования. Причины одинакового действия T_0 и $[I]_0$ достаточно очевидны и сводятся к увеличению начальной скорости полимеризации с ростом T_0 или $[I]_0$. Иными словами, первопричиной всех обнаруженных закономерностей при фиксированной величине α является начальная стационарная скорость процесса.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕПЛООТВОДА

Условия теплоотвода из реактора однозначно определяются коэффициентом теплоотдачи α . Варьирование α от 0 до 20 было проведено при фиксированных значениях температуры окружающей среды T_0 и начальной концентрации инициатора $[I]_0$ (рис. 6). Условие $\alpha = 0$ соответствует адиабатическому процессу. Из рис. 6 следует, что

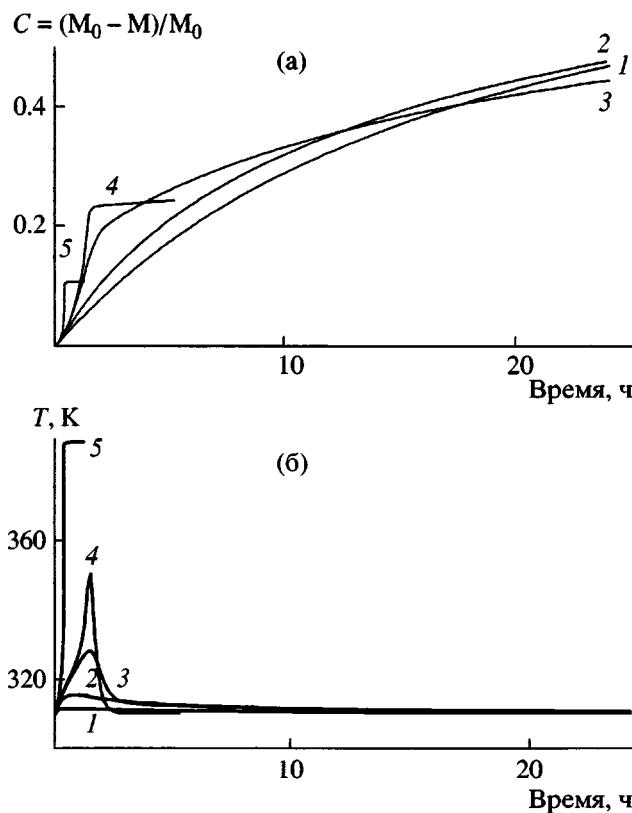


Рис. 6. Влияние коэффициента теплоотдачи реактора на изменение степени конверсии (а) и температуры реакционной массы (б) во времени при полимеризации ВА. [ЦПК] = 0.0001 моль/л; $T_0 = 310$ К; $\alpha = 20$ (1), 8 (2), 5.6 (3), 5.4 (4) и 0 Дж/с дм² К (5).

вид кривых $C = f(t)$ и $T = f(t)$ зависит от α , от условий теплоотвода, причем эта зависимость аналогична зависимостям от $[I]_0$ и T_0 . При варьировании α переход к ситуации с большими ΔT_{\max} (полный расход инициатора при низких конверсиях) происходит также в очень узком интервале изменения коэффициента теплоотдачи.

Чтобы уяснить роль теплоотдачи, обратимся к классическим работам по тепловому взрыву [8]. Н.Н. Семеновым [9] предложен подход, который применительно к нашей реакционной системе выглядит следующим образом. Строится (рис. 7а) зависимость скорости тепловыделения $dQ/dt = f_Q(T)$ для адиабатических условий ($\alpha = 0$) и скорости теплоотвода $dq/dt = f_q(T)$ в реакторе. Если эти две зависимости (в области восходящей ветви зависимости скорости тепловыделения) не имеют общих точек (пересечение или по крайней мере касание), то полимеризационная система обречена

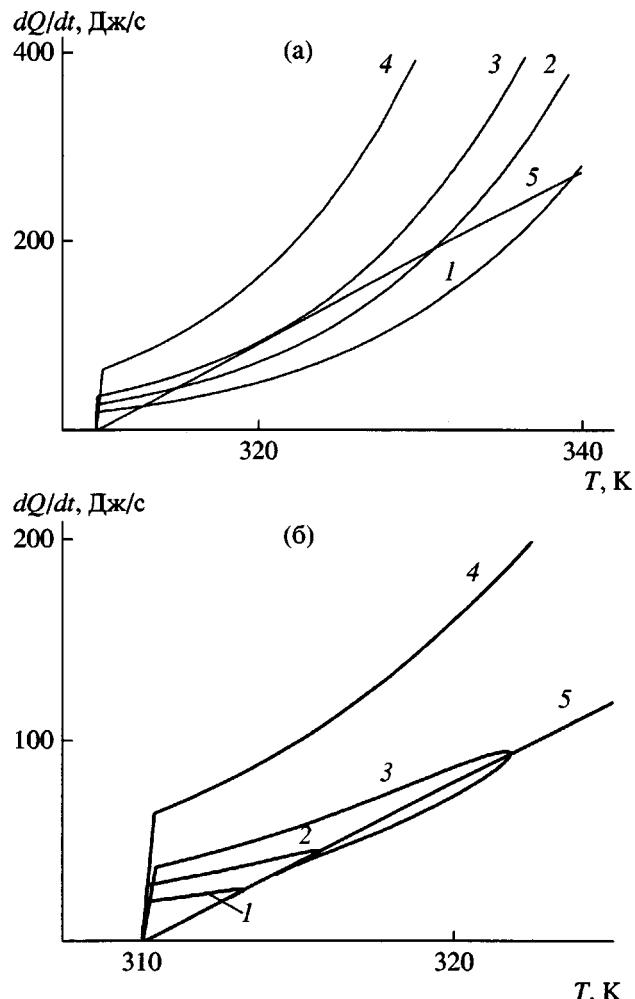


Рис. 7. Зависимость скорости тепловыделения от температуры реакционной массы при полимеризации ВА при $\alpha = 0$ (а), $\alpha = 20$ Дж/с дм² К (б). $T_0 = 310$ К; [ЦПК] = 0.0003 (1), 0.0006 (2), 0.001 (3) и 0.003 моль/л (4); 5 – температурная зависимость скорости теплоотвода при $\alpha = 20$ Дж/с дм² К.

на прогрессирующий саморазогрев (режим теплового взрыва, кривая 4), ограниченный лишь полным расходованием инициатора и(или) мономера. Пересечение с нисходящей ветвью тепловыделения, связанной с расходованием инициатора и мономера (за пределами данного графика), всегда имеет место, но это уже не отражается на развитии процесса. Если же имеется пересечение с восходящей ветвью (кривые 1, 2) или хотя бы одна общая точка – касание (кривая 3), то при $\alpha \neq 0$ из-за баланса тепловыделения и теплоотвода саморазогрев в реакторе прекращается (при T , равной абсциссе точки касания T_c) и далее из-за расходования инициатора и мономера величина ΔT

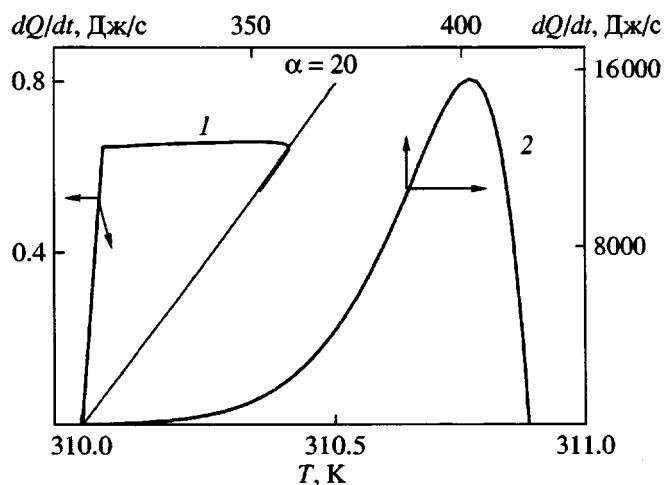


Рис. 8. Зависимость скорости тепловыделения от температуры реакционной массы при полимеризации стирола (1) и ВА (2). $\alpha = 20 \text{ Дж/с} \cdot \text{дм}^2 \text{ К}$; [ЦПК] = 0.003 моль/л.

начинает падать тем стремительнее, чем выше успела вырасти температура реактора к этому моменту (рис. 7б). Следовательно, максимумы на кривых (рис. 3, 5б, 6б) суть результат касания или пересечения кривых dQ/dt и dq/dt в координатах рис. 7а. Очевидно, что изменения наклон (варьирование α) прямых $dq/dt \sim \alpha \Delta T$ при фиксированной dQ/dt , можно создать любые ситуации: от пересечения (касания), что приводит к виду кривых $T = f(t)$ с ΔT_{\max} , до несоприкосновения, что обусловит режим теплового взрыва и соответственно вид кривых $T = f(t)$ с величиной $\Delta T'_{\max}$, ограниченной лишь полным расходом инициатора. Следовательно, применение подхода Н.Н. Семенова к неизотермической радикальной полимеризации, представленное на рис. 7, позволяет прогнозировать ход процесса с целью выбора оптимального варианта, обеспечивающего максимальную производительность в рамках гарантированной безопасности.

ВЛИЯНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ, СВЯЗАННЫХ С ПРИРОДОЙ МОНОМЕРА

Очевидно, что выраженность неизотермических эффектов при полимеризации мономеров различной природы при фиксированных внешних условиях (T_0 , $[I]_0$ и α) определяется в первую очередь численным значением теплоты полимеризации и константой скорости роста цепи $k_p =$

$= k_{p0}\exp(-E/RT)$; величина константы скорости обрыва цепи $k_t = k_{t0}\exp(-E/RT)$ при этом влияет в гораздо меньшей степени из-за близости значений k_t для различных мономеров и малости значений E . Поэтому в качестве второго объекта был выбран стирол, как мономер, резко отличающийся от ВА по k_p и по Q . Кроме того, как уже отмечалось ранее, стирол обладает способностью к самоинициированию цепей при взаимодействии молекул мономера друг с другом, вследствие чего становится невозможной остановка полимеризационного процесса при больших ΔT из-за “выгорания” инициатора, как это наблюдалось в случае ВА.

На рис. 8 приведены кривые $dQ/dt = f(T)$ для стирола и ВА при равных начальных условиях (T_0 , I_0 и α). Результаты отображены для каждого мономера в своем масштабе. При выбранных условиях теплоотвода $\alpha = 20$ кривая тепловыделения для ВА и теплоотвода (на графике сливаются с осью абсцисс) не пересекаются и $\Delta T'_{\max} > 100^\circ$. Точка пересечения кривой тепловыделения и линии теплопотерь для стирола расположена в области таких низких разогревов, что полимеризация на всем протяжении от начала и до конца будет протекать в практически изотермических условиях $\Delta T_{\max} < 0.4^\circ$. Разница обусловлена в основном более, чем десятикратным уменьшением k_p по сравнению с полимеризацией ВА. Перейти для стирола в неизотермическую область при $\alpha = 20 \text{ Дж/с} \cdot \text{дм}^2 \text{ К}$ оказалось возможным лишь путем повышения концентрации инициатора на несколько порядков (рис. 9). Однако и в этом случае величина ΔT не превышает несколько градусов при $T_0 = 310 \text{ К}$. Увеличение T_0 с 310 до 330 К приводит к возникновению выраженного температурного пика ($\Delta T_{\max} \approx 15^\circ$), но при этом происходит практически полное “выгорание” инициатора с соответствующей остановкой полимеризации в области низких конверсий ($C \approx 0.3$). Такой эффект известен и в области изотермической полимеризации [7, 10]. Он возникает в условиях очень высоких скоростей расхода инициатора w_i в среде мономеров с низкими значениями k_p . Чем выше величина k_p , тем более высокие значения w_i необходимы для появления эффекта “dead-end polymerization” (полимеризации, не доходящей до конца) [7, 10]. Поэтому в случае ВА он наблюдался только при срыве процесса в режим теплового взрыва (при $\Delta T > 100^\circ$), когда w_i достигает огром-

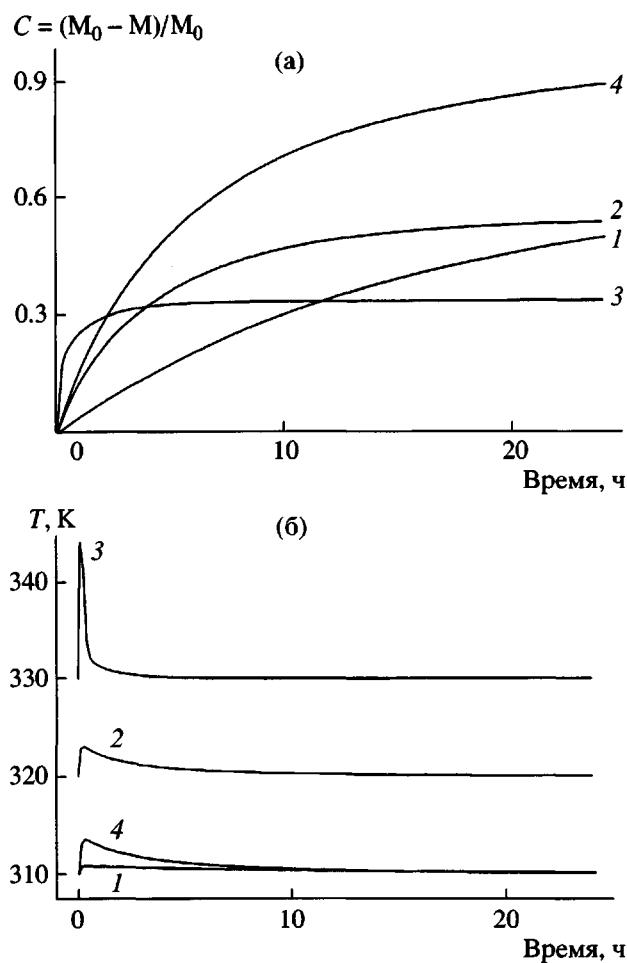


Рис. 9. Зависимости степени конверсии (а) и температуры (б) от времени при полимеризации стирола в реакторе с $\alpha = 20$ Дж/с дм² К; [ЦПК] = 0.1 (1–3) и 1.0 моль/л (4); $T_0 = 310$ (1, 4), 320 (2) и 330 К (3).

ных значений. Очевидно, что первопричиной такого различия ВА и стирола служит разница в длине кинетической цепи в полимеризации. Согласно теории цепных неразветвленных реакций (применительно к полимеризации), величина v при прочих равных условиях пропорциональна численному значению k_p , которое в случае стирола меньше в 10–20 раз.

Очевидно, что степень неизотермичности полимеризационного процесса можно увеличить не только путем повышения $[I]_0$. Можно перейти к реактору с уменьшенным теплоотводом. На рис. 10 представлены данные для реактора с уменьшенным в 50 раз значением $\alpha = 0.4$ Дж/с дм² К (вместо $\alpha = 20$). При сравнении этих данных с ВА (рис. 1, 3) при сопоставимых величинах максимальных пе-

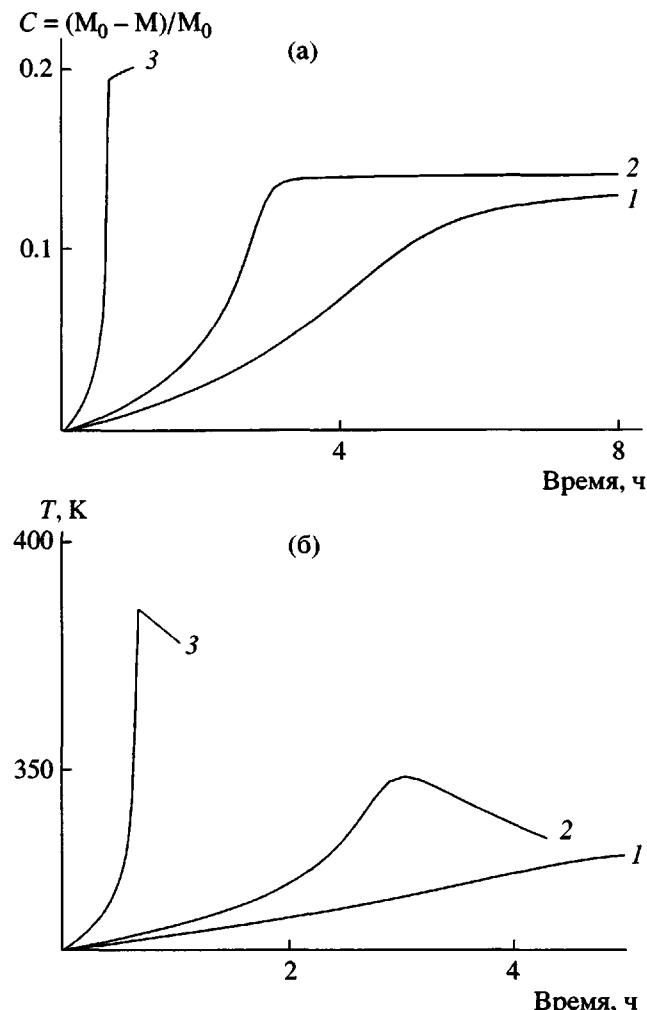


Рис. 10. Зависимости степени конверсии (а) и температуры (б) от времени при полимеризации стирола в реакторе с $\alpha = 0.4$ Дж/с дм² К; $T_0 = 310$ К; [ЦПК] = 0.005 (1), 0.01 (2) и 0.1 моль/л (3).

регревов ΔT_{\max} бросаются в глаза существенные различия как в характере кинетических кривых $C = f(t)$, так и в чувствительности кривых разогрева $\Delta T = f(t)$ к концентрации инициатора ЦПК. Все кривые $C = f(t)$ достигают предельного значения $C_{\lim} < 0.2$ из-за “выгорания” инициатора. Столь низкое значение C_{\lim} обусловлено малой (по сравнению с ВА) длиной кинетических цепей. Как и при полимеризации ВА, форма кривых $C = f(t)$ имеет S-образную форму, обусловленную наличием стадии термического автоускорения. Отсутствует резко выраженное критическое значение $[I]_{kp}$, превышение которого приводит к срыву процесса в режим теплового взрыва (ср. эволюцию кривых $T = f(t)$ для ВА и стирола при увеличении $[I]_0$).

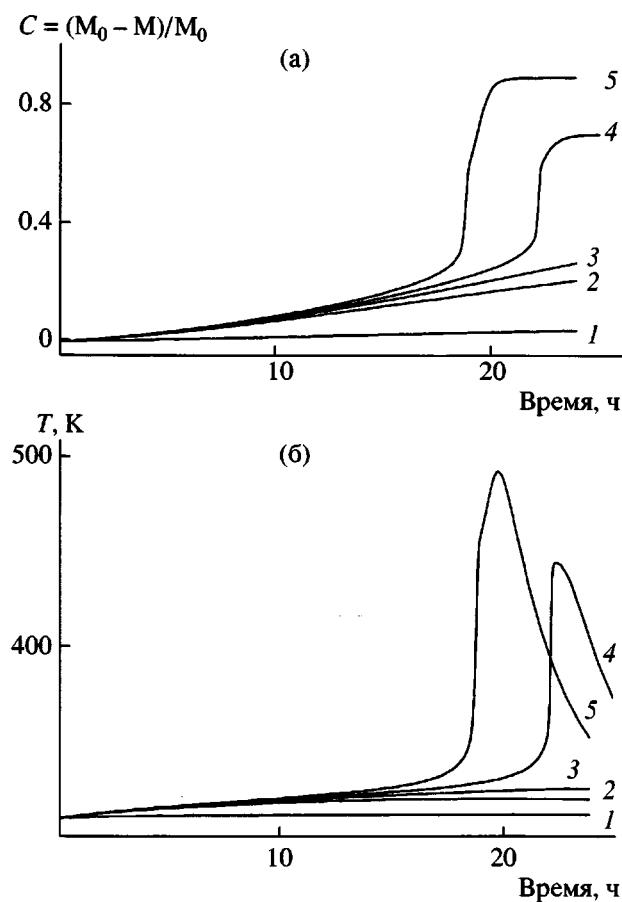


Рис. 11. Влияние исходной концентрации инициатора на зависимости степени конверсии (а) и температуры реакционной массы (б) от времени при полимеризации стирола. $T_0 = 310$ К; $\alpha = 0.4$ Дж/с дм² К; [БП] = 0.01 (1), 0.1 (2), 0.11 (3), 0.115 (4) и 0.12 моль/л (5).

В случае стирола замена “быстрого” инициатора (ЦПК) на “медленный” (БП), с меньшей в 100 раз величиной предэкспонента A (рис. 11), приводит к значительно более заметным последствиям, чем в случае полимеризации ВА. Восстанавливается достаточно резкая граница $[I]_{0\text{кр}}$, превышение которой влечет за собой качественное изменение характера зависимости $T = f(t)$. Конверсия C_{24} достигает высоких значений 0.7–0.9, но только в случае протекания полимеризации в условиях больших перегревов ($\Delta T_{\max} > 100^\circ$). В других случаях C_{24} остается в пределах, не превышающих 0.2 (рис. 11а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Компьютерное моделирование полимеризационных процессов используется уже более 30 лет и в исследовательской практике и в технологии. В

первом случае такое моделирование служит методом апробации конкретных механизмов процессов с целью установления их адекватности экспериментальным данным и соответствующей корректировки. Наиболее подходящими для таких целей являются изотермические условия. При компьютерном моделировании технологических процессов учитываются неизотермические эффекты. В этой области науки выходит большое число публикаций, включая обзоры и монографии [3, 11, 12]. Решаются задачи с учетом изменения в результате диффузионных затруднений констант скорости элементарных стадий полимеризации по ходу превращения, исследуется влияние условий полимеризации на молекулярно-массовые характеристики полимеров, и разрабатываются пути рационального управления полимеризационным процессом.

Задача, рассмотренная нами, является представительной как по выбору мономеров, так и по выбору инициаторов, и это позволяет несмотря на идеализацию условий (независимость k_p и k_t от конверсии) сформулировать общие закономерности, связанные с неизотермичностью полимеризационного процесса.

1. Появление резкого пика разогрева ΔT_{\max} перед тем, как установится “стационарный” температурный режим $\Delta T_{\text{ср}} < \Delta T_{\max}$. Этот пик выражено сильнее, чем дальше по оси температур пересекаются кривые тепловыделения и теплоотвода на зависимостях типа диаграмм Семенова. Очевидно, что, несмотря на последующее “стационарное” течение процесса, в конечном продукте будут присутствовать и полимеры, образовавшиеся на стадии пика и поэтому отличающиеся по свойствам.

2. Очень высокая чувствительность величины ΔT_{\max} к начальной концентрации инициатора и исходной температуре в узкой области $[I]_0$ и T_0 в тех случаях, когда восходящие ветви кривых тепловыделения $dQ/dt = f_Q(T)$ смешены относительно линии теплоотвода $dq/dt = f_q(T)$ настолько, что точка пересечения их вырождается в точку касания.

3. При определенных величинах ΔT_{\max} возникает в период пика ситуация полного расходования инициатора, вероятность которой резко возрастает при переходе от “медленного” инициатора БП к стократно более “быстрому” ЦПК ($A_{\text{ЦПК}}/A_{\text{БП}} = 10^2$). При этом процесс прекращается в момент достижения ΔT_{\max} при конверсиях $C \ll 1$.

Явление остановки полимеризации при $C \ll 1$ из-за преждевременного израсходования инициатора, наблюдавшееся в изотермических условиях [4, 7], в неизотермических процессах значительно более резко выражено.

Конкретные результаты расчетов, полученные в настоящей работе, конечно же не могут служить единственной исходной информацией для разработки точных режимов полимеризации ВА и стирола в реакторах различного типа. Для этого необходимо учесть вид зависимости эффективных констант скорости элементарных стадий процесса и изменения условий теплоотдачи от конверсии, а также распределение температуры в объеме реактора. Однако вместе с выявленными ранее закономерностями эти результаты могут служить ориентиром при выборе типа инициатора и размера реактора для полимеризации мономера заданного типа в безопасных условиях. И самое главное, эти закономерности могут оказаться чрезвычайно полезными для расшифровки кинетических данных, полученных в неизотермических условиях.

Следует особо отметить технологическую значимость обнаруженных максимумов на зависимостях скорости полимеризации от времени, неизбежно предшествующих выходу полимеризационной системы на "стационарный" (изотермический) режим. Очевидно, что в предстационарной стадии свойства образующегося полимера (в первую очередь ММР) могут сколь угодно отличаться от свойств полимера, образующегося в стационар-

ной стадии, следовательно, при разработке технологических режимов реальных полимеризационных процессов необходим учет этого факта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 610.
2. Королев Г.В., Павлов Б.В., Берлин А.А. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 9. С. 1396.
3. Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С. Расчеты высокоеффективных полимеризационных процессов. М.: Химия, 1980.
4. Полимеризация виниловых мономеров / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1973.
5. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
6. Разуваев Г.А., Терман Л.М. // Журн. общ. химии. 1960. № 30. С. 2387.
7. Павлов Б.В., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 6. С. 869.
8. Кондратьев В.Н. Кинетика химических газовых реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
9. Семенов Н.Н. // Z. Phys. 1928. Т. 48. С 571.
10. Tobolsky A.V. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 5927.
11. Байзенбергер Дж.А., Себастиан Дж.Х. Инженерные проблемы синтеза полимеров. М.: Химия, 1988.
12. Kiparissides C. // Chem. Eng. Sci. 1996. V. 51. № 10. P. 1637.

Simulation of Radical Polymerization Kinetics under Nonisothermal Conditions in a Perfect-Mixing Reactor

V. P. Grachev, G. V. Korolev, N. I. Peregudov, and N. G. Samoilenko

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—The radical polymerization of vinyl acetate and styrene in a perfect-mixing reactor was studied by computer simulation disregarding the influence of conversion on the rate constants of elementary reactions. Benzoyl peroxide and dicyclohexylperoxydicarbonate, which have identical activation energies of degradation but preexponential factors differing by two orders of magnitude, were chosen as initiators. The starting initiator concentrations, the initial reactor temperature, and the reactor heat-transfer coefficient determining the heat withdrawal rate were varied in the simulation. The heating of the reactor system in the course of conversion; the heat evolution rate; and the current concentrations of monomer, initiator, and chain-carrier radicals were calculated. The treatment of the obtained data in terms of N. N. Semenov's thermal explosion theory revealed some features of kinetic behavior that might be expected for radical polymerization under nonisothermal conditions. Practical recommendations for selection of an appropriate initiator and safe execution of polymerization processes were made.