

УДК 541(64+127):547.538.141

## КИНЕТИКА НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА<sup>1</sup>

© 2005 г. Л. И. Кузуб, Н. И. Перегудов, В. И. Иржак

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

Поступила в редакцию 29.11.2004 г.

Принята в печать 25.04.2005 г.

Рассмотрен процесс неизотермической радикальной полимеризации стирола в периодическом реакторе идеального смешения. Проанализированы литературные данные, на основании чего обоснован выбор кинетических констант элементарных реакций полимеризации. Путем анализа на фазовой плоскости системы дифференциальных уравнений, описывающей неизотермический процесс, установлены достаточные условия (начальная температура и скорость теплоотвода) стационарного его протекания, обеспечивающие безопасный температурный режим. Исследовано влияние начальной температуры и условий теплоотвода на конверсию, характер изменения температуры и ММР полимера в ходе процесса неизотермической полимеризации.

### ВВЕДЕНИЕ

Стирол является, по-видимому, одним из наиболее изученных мономеров, и исследованию процессов его радикальной полимеризации посвящена обширная литература [1–5]. Вопрос о ММР полимера также интенсивно обсуждается [4–8]. Однако, как правило, в технологическом аспекте речь идет о проточных реакторах, т.е. о стационарных режимах [3]. В этом случае вопрос об опасном повышении температуры даже не стоит. Иное дело – реактор периодического действия. В отсутствие эффективного теплоотвода тепловой эффект полимеризации может привести к значительному росту температуры, превышающей температуру кипения мономера, что чревато взрывом. Но даже при не столь значительном разогревании температурная зависимость констант скоростей элементарных реакций может вызвать неконтролируемое и неравномерное по объему реактора повышение скорости и температуры процесса. Вместе с тем, это обстоятельство приведет к качественным изменениям ММР полимера. Таким образом, как минимум, в задачу исследования следует включить изучение

влияния начальных температур и параметров теплоотвода на изменение температуры процесса и, как следствие, на ММР образующегося полимера в однородном температурном и концентрационном поле, т.е. в реакторе идеального смешения.

### ОБЩАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

К настоящему времени разработано много разнообразных методов решения задачи о ММР полимеров [6, 8–17], но, по-видимому, наличие достаточно производительных персональных компьютеров допускает прямое решение системы дифференциальных уравнений, описывающей полимеризационный процесс, путем численного интегрирования [6, 8, 9].

Общая схема полимеризации стирола в блоке включает, как обычно, стадии вещественного инициирования, роста и обрыва цепи путем рекомбинации, передачи цепи на мономер.

Вместе с тем показано [1, 2, 18–21], что при температурах выше 100°C полимеризация осуществляется самопроизвольно, т.е. путем термического инициирования.

Согласно работам [2, 20, 21], данная реакция имеет второй или третий порядок по мономеру. Об этом свидетельствует прямое измерение начальной скорости термического инициирования. Показано [21], что общий порядок скорости по-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта р2004наукоград\_а № 04-03-97232) и Международного научно-технического фонда (проект 01-1529).

E-mail: kuzub@icp.ac.ru (Кузуб Людмила Ивановна); irzhak@icp.ac.ru (Иржак Вадим Исакович).

лимеризации по мономеру при 120°C в растворе равен 2.5. Иными словами, в таких условиях реализуется третий порядок реакции инициирования по мономеру. Следовательно, в ходе полимеризации скорость инициирования вследствие расхода мономера падает. Однако в блоке наблюдается [21–24] обратная зависимость: скорость инициирования возрастает, по крайней мере до глубины превращения  $\alpha \sim 0.5\text{--}0.6$ , и только после этого начинает уменьшаться. Как показал анализ [22], с достаточной точностью на участке роста эту зависимость можно выразить соотношением

$$w_{и, \text{терм}} = k_{и1}[M]^3 + k_{и2}[M]^2([M]_0 - [M]) + k_{и3}([M]_0 - [M])^2, \quad (1)$$

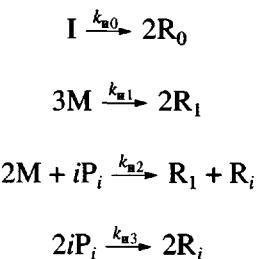
где первый член соответствует литературным представлениям. Механизмы реакций, которые отражают два других члена, пока не ясны. Можно предположить, что при полимеризации стирола в блоке полимер, образующийся в ходе реакции, принимает участие в реакции инициирования путем взаимодействия димерного аддукта с полимерными звеньями (второй член уравнения); третий член подразумевает возможность деструкции полимерных цепей. Однако на данный момент уравнение (1) чисто эмпирическое. Отметим только, что участие полимера в реакциях инициирования должно приводить к определенному влиянию на ММР. Но поскольку механизм этих реакций пока не установлен, данное обстоятельство будем игнорировать.

Обычно считают [1], что при полимеризации стирола реакция обрыва цепи протекает путем рекомбинации, хотя по некоторым данным [12, 25] также возможно диспропорционирование. Вероятно, с повышением температуры роль последней реакции будет даже возрастать. Однако в настоящее время таких надежных результатов мы не имеем, поэтому в общей схеме данную реакцию не учитываем.

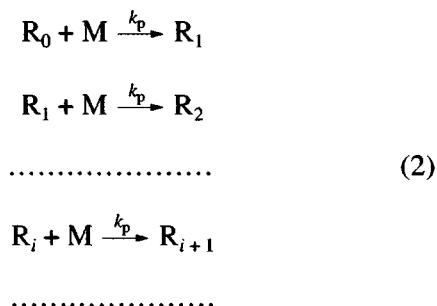
Реакцией передачи цепи через полимер также пренебрегаем, хотя при повышенных температурах она может играть определенную роль.

Таким образом, общая схема процесса имеет следующий вид.

### I. Инициирование



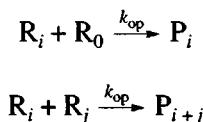
### II. Рост цепи



### III. Передача цепи на мономер



### IV. Обрыв цепи



Здесь I, M, R, P – реагенты: инициатор, мономер, активные и неактивные макромолекулы; подстрочный индекс обозначает число мономерных звеньев в цепи.  $k_{и0}$ ,  $k_p$ ,  $k_{тм}$  и  $k_{op}$  – константы скорости реакций инициирования, роста, передачи на мономер и обрыва цепи путем рекомбинации.

Система дифференциальных уравнений, соответствующая данной схеме, имеет вид (3), причем концентрации реагентов обозначены теми же символами.

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_{и0}[I]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{dt} = & -(k_p[R_0] + k_p[R] + k_{тм}[R])[M] - \\ & - 3k_{и1}[M]^3 - 2k_{и2}[M]^2([M_0] - [M]) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_0]}{dt} &= 2fk_{\text{и0}}[I] - [R_0](k_p[M] + k_{\text{оп}}[R]) \\ \frac{d[R_1]}{dt} &= 2k_{\text{и1}}[M]^3 + k_{\text{и2}}[M]^2([M]_0 - [M]) + \\ &+ k_p[R_0][M] - [R_1](k_{\text{оп}}[R] + k_{\text{оп}}[R_0] + k_{\text{им}}[M]) - \\ &- k_p[M][R_1] + k_{\text{им}}[R][M] \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_i]}{dt} &= k_p[M][R_{i-1}] - [R_i](k_{\text{оп}}[R] + k_{\text{оп}}[R_0] + \\ &+ k_{\text{им}}[M] + k_p[M]) \end{aligned}$$

$$\frac{d[P_i]}{dt} = [R_i](k_{\text{оп}}[R_0] + k_{\text{им}}[M]) + \frac{1}{2}k_{\text{оп}} \sum_{j=1}^{i-1} [R_j][R_{i-j}]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R]}{dt} &= 2k_{\text{и1}}[M]^3 + k_{\text{и2}}[M]^2([M]_0 - [M]) + \\ &+ 2k_{\text{и3}}([M]_0 - [M])^2 + k_p[R_0][M] - \\ &- k_{\text{оп}}([R_0] + [R])[R] \end{aligned}$$

Здесь  $[M]_0$  – исходная концентрация мономера,  $[R] = \sum_{i=1}^{\infty} [R_i]$  – суммарная концентрация макрорадикалов,  $\sum_i i[P_i] = [M]_0 - [M]$  – общая концентрация полимера,  $f$  – эффективность инициирования.

Температурный режим процесса определяется уравнением теплового баланса

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{C\rho} k_p[M][R] - \gamma(T - T_0), \quad (4)$$

где  $Q$  – теплота полимеризации,  $\rho$  – плотность,  $C$  – теплоемкость,  $Q/C\rho = 32.69$  град л/моль,  $T_0$  – температура рубашки реактора (начальная температура),  $\gamma = \frac{\alpha}{C\rho} \frac{S}{V}$  – эффективная скорость теплоотвода,  $\alpha$  – численный коэффициент,  $S$  – площадь поверхности,  $V$  – объем реактора.

Как известно, решать бесконечную систему уравнений, какой является указанная система, можно, обрезая ее или свернув, используя, например, метод производящих функций [26, 27]. При-

менение последнего к системе (3) приводит к следующему:

$$\begin{aligned} \frac{dF_r(q)}{dt} &= (2k_{\text{и1}}[M]^3 + k_{\text{и2}}[M]^2([M]_0 - [M]) + \\ &+ 2k_{\text{и3}}([M]_0 - [M])^2 + k_p[R_0][M] + k_{\text{им}}[R][M])q + \\ &+ k_p[M]qF_r(q) - \{(k_p + k_{\text{им}})[M] + \\ &+ k_{\text{оп}}([R_0] + [R])\}F_r(q) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{dF_p(q)}{dt} = (k_{\text{оп}}[R_0] + k_{\text{им}}[M])F_r(q) + \frac{1}{2}k_{\text{оп}}F_r^2(q)$$

Здесь  $F_r(q) = \sum_1^{\infty} q^i [R_i]$ ,  $F_p(q) = \sum_1^{\infty} q^i [P_i]$  – производящие функции, дифференцирование которых по параметру  $q$  позволяет получить уравнения для моментов ММР. С учетом выражения (1) имеем

$$\frac{d[R_0]}{dt} = 2fk_{\text{и0}}[I] - [R_0](k_p[M] + k_{\text{оп}}[R])$$

$$\frac{dF_r(1)}{dt} = w_{\text{и, терм}} - k_{\text{оп}}F_r^2(1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dF'_r(1)}{dt} &= w_{\text{и, терм}} + k_p[M]F_r(1) - \\ &- (k_{\text{им}}[M] + k_{\text{оп}}F_r(1))F'_r(1) \end{aligned}$$

$$\frac{dF''_r(1)}{dt} = 2k_p[M]F'_r(1) - (k_{\text{им}}[M] + k_{\text{оп}}F_r(1))F''_r(1)$$

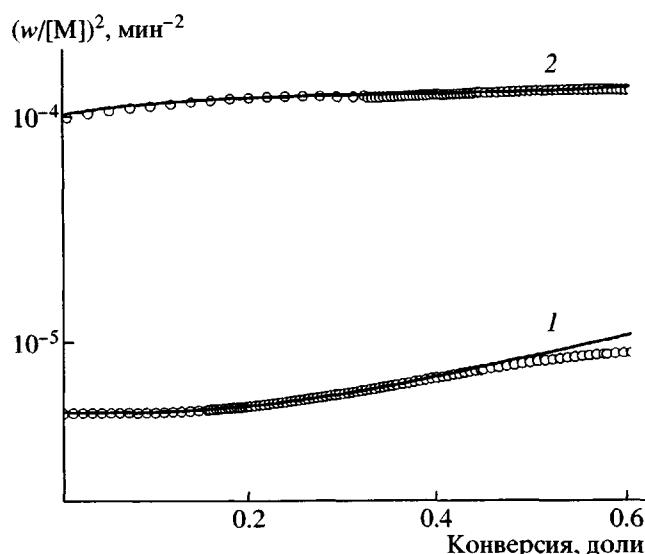
$$\frac{dF_p(1)}{dt} = k_{\text{им}}[M]F_r(1) + \frac{1}{2}k_{\text{оп}}F_r^2(1)$$

$$\frac{dF'_p(1)}{dt} = k_{\text{им}}[M]F'_r(1) + k_{\text{оп}}F_r(1)F'_r(1)$$

$$\frac{dF''_p(1)}{dt} = k_{\text{им}}[M]F''_r(1) + k_{\text{оп}}F'^2_r(1) + k_{\text{оп}}F_r(1)F''_r(1)$$

$$F_r(1) = \sum_{i=1} [R_i] \quad F'_r(1) = \sum_{i=1} i[R_i]$$

$$F''_r(1) = \sum_{i=1} i(i-1)[R_i]$$



**Рис. 1.** Изменение приведенной скорости в ходе полимеризации по данным работы [24]. Кривые – эксперимент, точки – расчет по уравнению (1). Температура 125 (1) и 150°C (2).

$$F_p(1) = \sum_{i=2} [P_i] \quad F'_p(1) = \sum_{i=2} i[P_i]$$

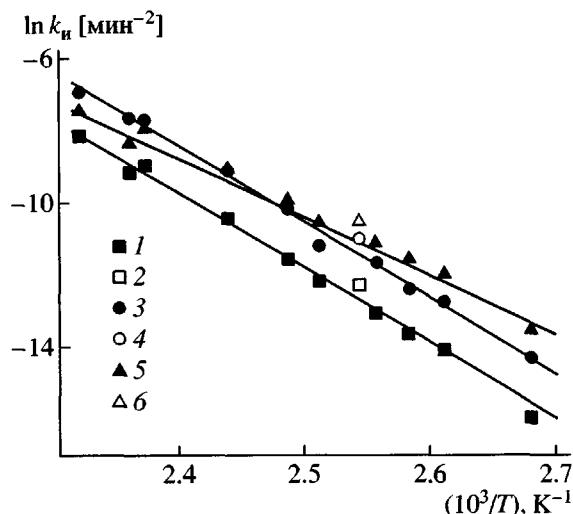
$$F''_p(1) = \sum_{i=2} i(i-1)[P_i]$$

$$\langle P \rangle_n = \frac{\sum i[P_i]}{\sum [P_i]}, \quad \langle P \rangle_w = \frac{\sum i^2[P_i]}{\sum i[P_i]}$$

В настоящей работе поведение ММР в ходе процесса представлено именно на языке моментов, точнее как изменение средних степеней полимеризации  $\langle P \rangle_n$  и  $\langle P \rangle_w$ .

Несмотря на то, что радикальная полимеризация стирола является объектом многолетних исследований, вопрос о кинетических параметрах процесса до сих пор является дискуссионным и не до конца изученным.

Эффективность  $f$  реакции вещественного инициирования, как правило, меньше единицы [28]. Для ДАК найдена [14] величина  $f = 0.4$  (60°C). С повышением температуры значение  $f$  увеличивается, с ростом вязкости – падает [28]. Таким образом, ее изменение в ходе неизотермического процесса полимеризации, сопровождающегося повышением как температуры, так и вязкости, может быть достаточно сложным, и этот вопрос требует



**Рис. 2.** Температурная зависимость кинетических констант уравнения (1)  $k_{n1}(1, 2)$ ,  $k_{n2}(3, 4)$  и  $k_{n3}(5, 6)$  по данным работ [24] (1, 3, 5) и [21] (2, 4, 6).

дополнительного исследования. Поэтому в настоящей работе принято постоянное значение  $f = 0.5$ .

Как было отмечено выше, в работах [22–24] показано, что реакция термического инициирования при полимеризации стирола в блоке описывается (по крайней мере, до глубины превращения 50–60%) уравнением (1). Значения кинетических констант уравнения (1) можно получить из зависимости квадрата приведенной скорости полимеризации от конверсии, учитывая, что выражение для скорости инициирования  $w_n$  в стационарных условиях имеет вид

$$w_n = k_{op}[R]^2 = \frac{k_{op}}{k_p^2} \left( \frac{w}{[M]} \right)^2 \quad (6)$$

( $w$  – скорость полимеризации).

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые указанной зависимости для температур 125 и 150°C и их аппроксимация уравнением

$$\left( \frac{d \ln(1-\alpha)}{dt} \right)^2 = k_1(1-\alpha)^3 + k_2\alpha(1-\alpha)^2 + k_3\alpha^2, \quad (7)$$

где  $\alpha$  – глубина превращения по мономеру,  $k_1 = 1.026 \times 10^{-4}$  и  $5 \times 10^{-6}$ ,  $k_2 = 4.67 \times 10^{-4}$  и  $1.35 \times 10^{-5}$ ,

$k_3 = 2.3 \times 10^{-4}$  и  $2.55 \times 10^{-5}$  для 150 и 125°C, соответственно. Размерность констант – мин<sup>-2</sup>.

Температурная зависимость определенных таким способом кинетических констант для данных, полученных в работах [21, 24], в аррениусовских координатах приведена на рис. 2.

Связь констант уравнений (1) и (7) очевидна:

$$k_{\text{и}1} = k_1 \frac{k_{\text{оп}}}{k_p^2 [M]_0^2}, \quad k_{\text{и}2} = k_2 \frac{k_{\text{оп}}}{k_p^2 [M]_0^2},$$

$$k_{\text{и}3} = k_3 \frac{k_{\text{оп}}}{k_p^2 [M]_0},$$

с учетом, естественно, размерности по времени. Точность, с которой определяются эти константы, зависит от корректности используемых значений констант скорости роста и обрыва цепи.

Вопрос о величине констант скорости реакций роста и обрыва цепи также не решен окончательно. На рис. 3 представлены взятые из литературных источников [1, 2, 8, 12, 14, 29–34] значения  $k_p$  и  $k_{\text{оп}}$ . Видно, с каким разбросом лежат экспериментальные данные, особенно для реакции обрыва цепи. В последнее время для определения элементарных кинетических констант используют метод полимеризации, инициируемой импульсным лазерным излучением [25, 33–41]. Предполагается, что такой способ оценки более корректен, чем старый метод врачающегося сектора [30]. Действительно, полученные указанным методом точки для  $k_p$  лежат более кучно, тогда как в случае  $k_{\text{оп}}$  разброс все же наблюдается. Возможно, это связано с недостаточно учитываемой зависимостью последней величины от длины цепи макрорадикала [25]. К тому же, как видно из рис. 3, температурный интервал определения констант ограничен сверху 80°C, тогда как при неизотермическом процессе достигаются существенно более высокие температуры.

Анализ экспериментальных данных [22–24] по скорости и среднечисленной степени полимеризации, полученных в изотермических условиях в интервале 100–150°C, показал, что корректное описание возможно, если использовать данные, кото-

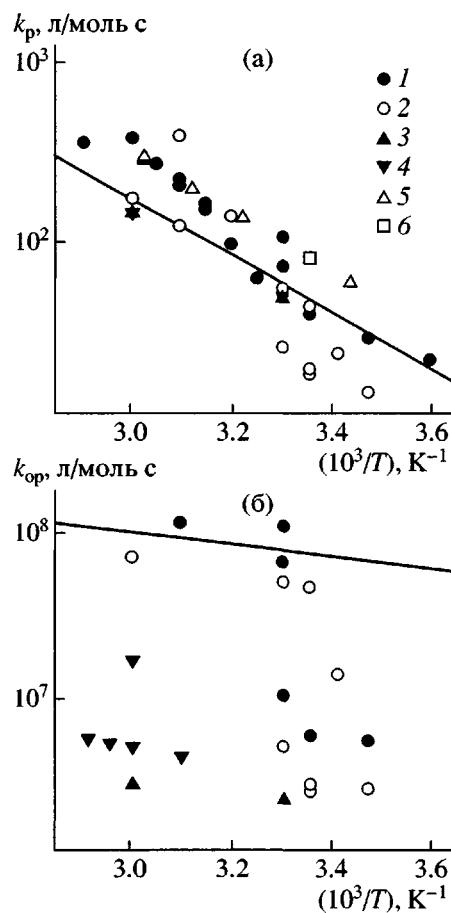


Рис. 3. Температурная зависимость констант скорости роста (а) и обрыва цепи (б) при полимеризации стирола по данным работ [29] (1), [30] (2), [31] (3), [1] (4), [33] (5) и [34] (6). Прямые – данные работы [2].

рые приведены в работе [2] и показаны на рис. 3 прямыми. Заметим, что в этой работе изучали именно высокотемпературную полимеризацию.

Кинетические константы, которые используются в настоящей работе, в форме уравнения Аррениуса  $k = A \exp(-E/RT)$  приведены ниже.

Константа	A	E/R, K
$k_{\text{и}0}, \text{с}^{-1}$	$1.580 \times 10^{15}$	15501
$k_{\text{и}1}, \text{л}^2/\text{моль}^2/\text{с}$	$2.652 \times 10^5$	13599
$k_{\text{и}2}, \text{л}^2/\text{моль}^2/\text{с}$	$7.158 \times 10^6$	14425
$k_{\text{и}3}, \text{л}/\text{моль}/\text{с}$	$0.885 \times 10^3$	9901
$k_p, \text{л}/\text{моль}/\text{с}$	$1.057 \times 10^7$	3667
$k_{\text{пм}}, \text{л}/\text{моль}/\text{с}$	$2.310 \times 10^6$	6376
$k_{\text{оп}}, \text{л}/\text{моль}/\text{с}$	$1.255 \times 10^9$	844

(величина A имеет размерность константы).

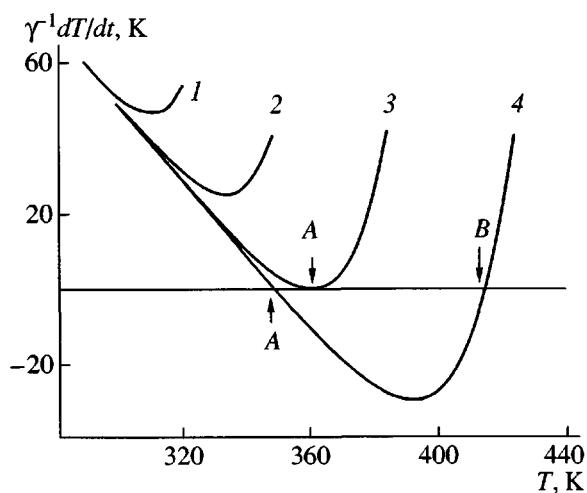


Рис. 4. Фазовые траектории дифференциального уравнения (4).  $\gamma = 1.34 \times 10^{-5}$  (1),  $1.29 \times 10^{-4}$  (2),  $3.37 \times 10^{-3}$  (3) и  $1.38 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  (4).  $T_0 = 360 \text{ K}$ .

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И УСЛОВИЙ ТЕПЛООТВОДА НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Условие реализации стационарного режима полимеризации легко получить путем анализа на фазовой плоскости уравнения (4), а именно, соотношения между температурой и скоростью ее изменения:  $(1/\gamma)(dT/dt) = f(T)$ . Для простоты исследуются начальные величины, что позволяет сделать достаточную оценку стационарности процесса.

На рис. 4 приведены соответствующие кривые для некоторых значений эффективной скорости теплоотвода  $\gamma$  и  $T_0 = 360 \text{ K}$ . Во всех случаях они имеют один и тот же вид и характеризуются наличием минимума. Температурное положение минимальной точки не зависит от  $T_0$  и определяется только величиной  $\gamma$  (рис. 5, штриховая кривая). Ордината точки минимума зависит от  $T_0$ . Таким образом, оба параметра характеризуют положение кривых на фазовой плоскости.

Кривые 1 и 2 на рис. 4 целиком расположены в положительной полуплоскости. Иными словами, при любой температуре скорость ее изменения положительна, т.е. температура будет возрастать. Но это есть условие нестационарности процесса. Следовательно, выбор любой начальной температуры для систем, изображаемых кривыми 1 и 2, приводит к тепловому взрыву.

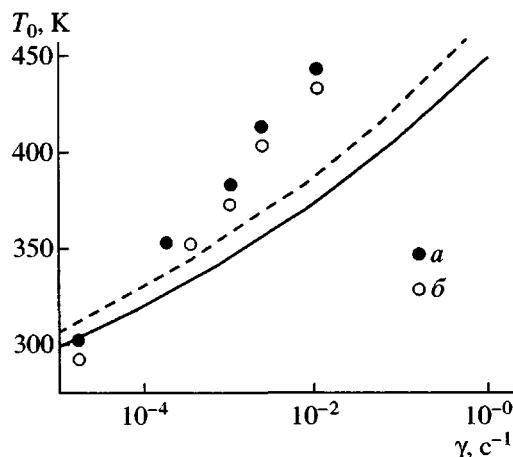


Рис. 5. Условие стационарного протекания процесса. Штриховая кривая — координаты минимума кривых на фазовой плоскости (рис. 4). Сплошная кривая — корреляция  $T_0-\gamma$  (см. текст). Точки а — нестационарный режим, точки б — стационарный режим по данным кинетического расчета.

Кривая 3 также целиком расположена в положительной полуплоскости. Однако в точке А скорость изменения температуры становится равной нулю. Следовательно, на левой ветви кривой ( $T < T_A$ ) процесс хотя и сопровождается ростом температуры, однако только до достижения значения  $T_A$ , т.е. до стационарного состояния, не зависящего от выбора начальной температуры. При  $T > T_A$  реализуется нестационарное состояние. Кривая 4 лежит как в положительной, так и в отрицательной области фазовой плоскости. При  $T < T_A$ , как и выше, система стремится к стационарному состоянию  $T_A$ . Но и при  $T > T_A$  процесс будет приближаться к стационарному состоянию, сопровождаясь падением температуры (скорость отрицательна) вплоть до достижения  $T_A$ . И только в области  $T > T_B$  возможна реализация теплового взрыва.

Таким образом, минимальным условием стационарности является наличие точки касания  $T_A$ , как на кривой 3 (рис. 4). Зависимость значения  $T_A$  от  $\gamma$  выражается сплошной кривой на рис. 5. Как видно, она лежит несколько ниже штриховой кривой, отличаясь на 10–20 К. Кривая  $T_A-\gamma$  разделяет области стационарного (ниже кривой) и нестационарного (выше кривой) развития полимеризации.

Очевидно, что в ходе полимеризации благодаря понижению скорости реакции величина  $T_A$  бу-

дет меняться, стремясь к температуре рубашки, когда скорость полимеризации приближается к нулевому значению. Прямое решение кинетической задачи (см. ниже) показало, что кривая, разделяющая стационарный и нестационарный режимы, смещена вверх по температурной оси, как показано на рис. 5 точками. Падение по ходу полимеризации концентрации реагентов, главным образом инициатора, приводит к сдвигу критерийных условий в сторону более высоких значений начальной температуры тем в большей степени, чем выше скорость теплоотвода. Следовательно, сплошная кривая на рис. 5 отвечает достаточному условию стационарного развития процесса.

Обратимся теперь к кинетическим особенностям неизотермического процесса полимеризации.

Рисунок 6 иллюстрирует влияние условий проведения реакции (начальной температуры, равной температуре рубашки реактора, и скорости теплоотвода) на характер изменения глубины превращения во времени. При стационарном развитии процесса (рис. 6а, кривые 1–6 и рис. 6б, кривые 2–5) заметен эффект кажущегося запределивания реакции на малых временах (вставки на рисунках – кривые 3, 4 на рис. 6а и кривая 2 на рис. 6б) тем в большей степени, чем при более “жестких” условиях (выше  $T_0$  и меньше  $\gamma$ ) она протекает. При минимальном значении  $T_0$  и максимальном  $\gamma$  кинетические кривые монотонны и, несмотря на более низкую начальную скорость, с течением времени конверсия достигает более высоких значений, чем в случае более низких значений  $\gamma$  и более высоких температур. Но при этом по мере роста “жесткости” условий предельные значения конверсии сначала падают (рис. 6а и 6б, кривые 3). При большей длительности процесса приобретает стационарный характер, причем его скорость зависит от температуры  $T_0$  (рис. 6а) и практически не зависит от величины  $\gamma$  (рис. 6б). При определенном максимальном значении  $T_0$  и минимальном  $\gamma$  реализуется переход в нестационарный режим (рис. 6а, кривые 7 и рис. 6б, кривые 1).

Такой сложный характер кинетики полимеризации обусловлен тем, как меняется температура в ходе реакции (рис. 7). На ранних стадиях процесса во всех случаях, кроме самого “мягкого”, температура повышается пропорционально глубине

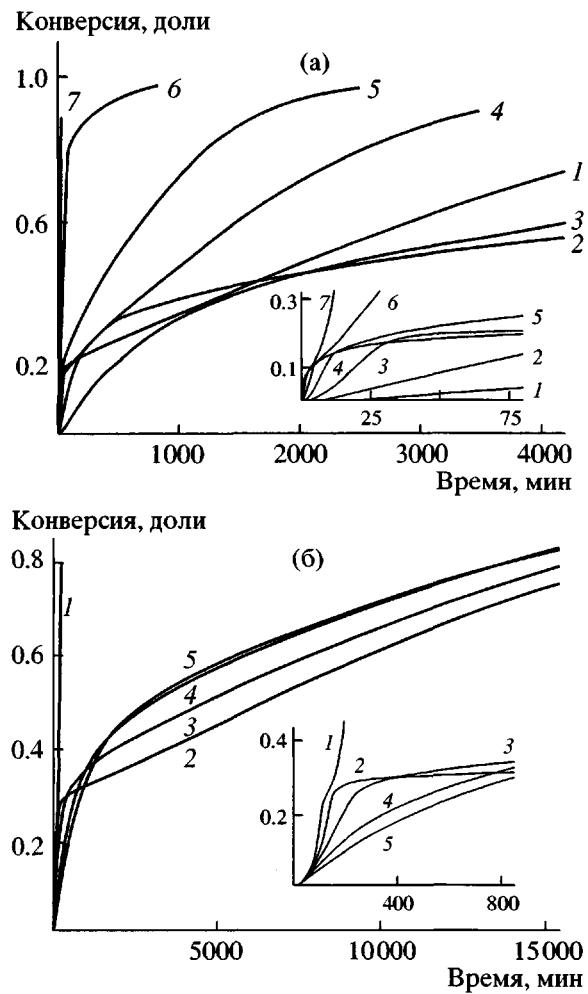


Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации стирола в неизотермическом режиме. На вставках показаны начальные участки кинетических кривых. Здесь и на рис. 7–10: а.  $\gamma = 0.001 \text{ c}^{-1}$ .  $T_0, ^\circ\text{C}$ : 65 (1), 75 (2), 85 (3), 95 (4), 105 (5), 115 (6) и 125 (7); б.  $T_0 = 65^\circ\text{C}$ .  $\gamma \times 10^4 = 1$  (1), 2 (2), 3 (3), 5 (4) и 10 (5)  $\text{c}^{-1}$ .

превращения и, достигнув максимума при достаточно низкой величине глубины превращения, спадает до величины  $T_0$ . При этом значение максимально достигнутой температуры тем выше, чем более “жесткими” являются начальные условия. В пределе понижения температуры не наблюдается (рис. 7а, кривая 7; рис. 7б, кривая 1). Это и обуславливает нестационарное развитие полимеризации. Заметим, что на кривой 6 (рис. 7а) также имеется экстремальная точка, однако ее положение относится к глубине превращения 75%. Выход температуры на стационарный участок предопределяет величину скорости полимеризации, зависящую от значения температуры.

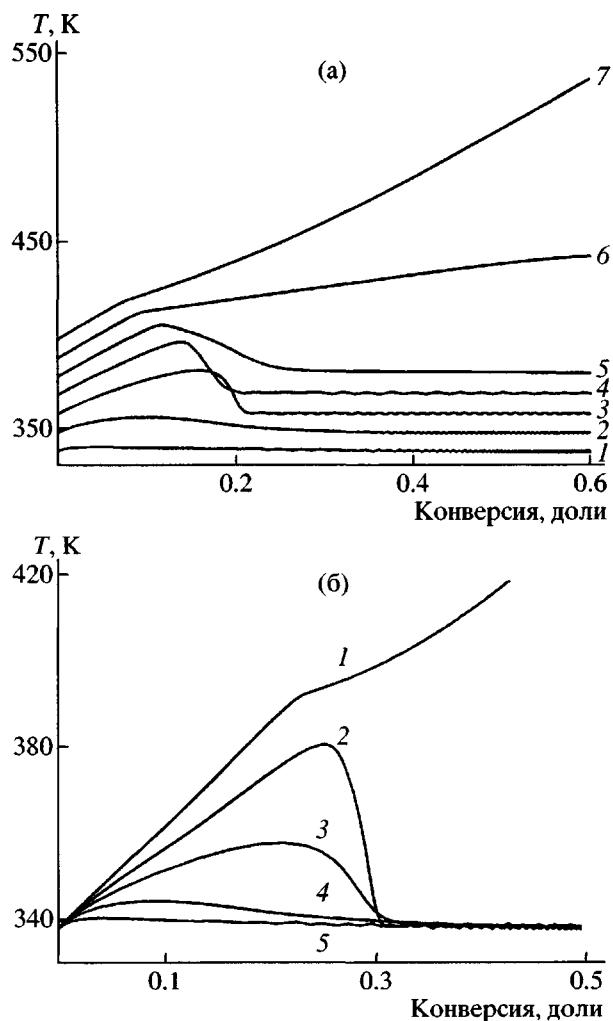


Рис. 7. Изменение температуры в процессе полимеризации.

При этом фактор вещественного инициирования оказывается несущественным. Действительно, как видно из данных, приведенных на рис. 8, скорость вещественного инициирования определяет процесс полимеризации только на ранних стадиях. В дальнейшем термическое инициирование начинает играть такую же или даже преобладающую роль. Скорость полимеризации на данном этапе становится функцией только температуры и величины конверсии, поскольку, согласно уравнению (1), скорость термического инициирования зависит только от этих переменных, что отчетливо показывает характер соответствующих кривых на рис. 8 по сравнению с кривыми изменения температуры (рис. 7).

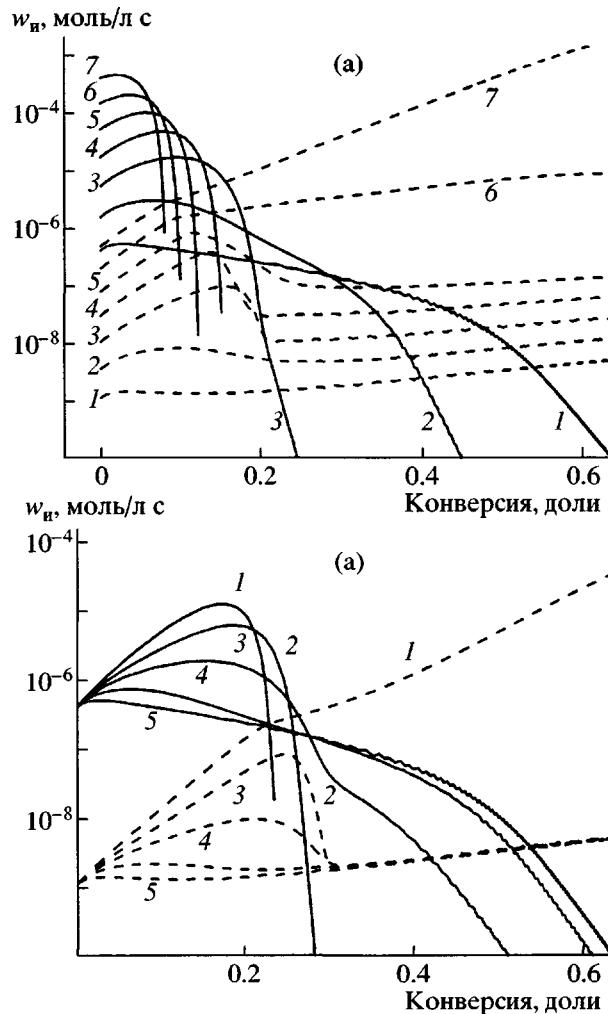


Рис. 8. Изменение скорости инициирования в процессе полимеризации. Сплошные кривые – вещественное инициирование, штриховые – термическое.

Эти же факторы (изменение скорости и типа инициирования и температуры) определяют немонотонный характер конверсионной зависимости среднечисленной степени полимеризации (рис. 9). Рост скорости (вещественного) инициирования на начальной стадии процесса обусловливает падение  $\langle P \rangle_n$ . Это следует из общих кинетических соображений (в условиях стационарности средняя степень полимеризации обратно пропорциональна корню квадратному из скорости инициирования) и из сопоставления рис. 8 и 9. Действительно, начальные участки кривых  $\langle P \rangle_n - \alpha$  имитируют зависимость  $w_i - \alpha$ . Дальнейший ход кривых определяется развитием реакции термического инициирования: чем оно интенсивнее, тем ниже степень полимеризации (рис. 8а и 9а, кривые 7; рис. 8б и 9б, кривые 1).

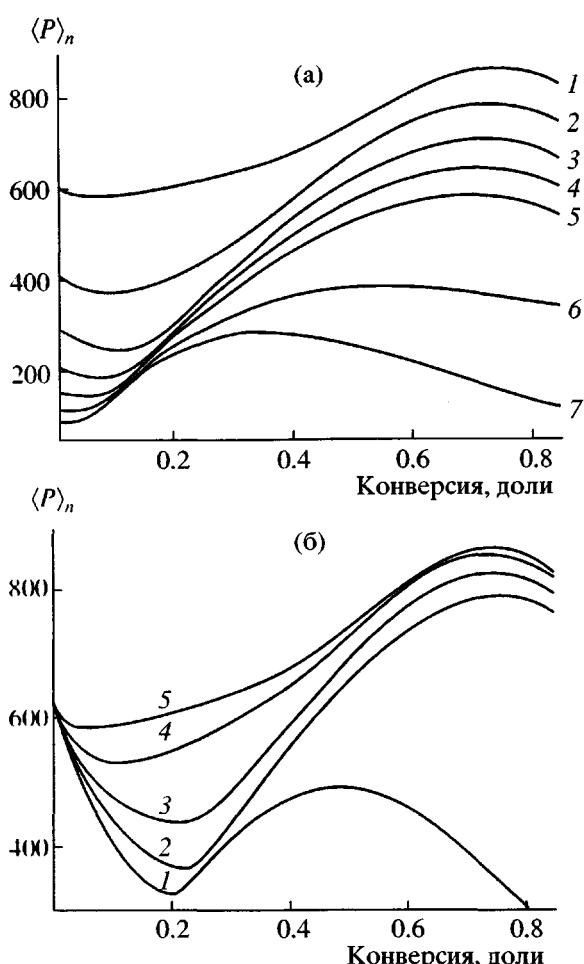


Рис. 9. Изменение среднечисленной степени полимеризации в процессе полимеризации.

Ширина ММР меняется в ходе полимеризации немонотонно. В начале реакции параметр распределения  $\langle P \rangle_w/\langle P \rangle_n = 1.5$ , как это следует при обрыве цепи путем рекомбинации. Затем данная величина растет, достигая при некоторых условиях значения 4.4 (рис. 10а, кривая 4), и затем спадает, чтобы снова проявить тенденцию к увеличению к концу процесса. Характерно, что величина максимального значения параметра распределения также немонотонно зависит от условий полимеризации ( $T_0$  и  $\gamma$ ), тогда как конверсионное положение монотонно сдвигается в сторону уменьшения глубины превращения по мере повышения  $T_0$  и понижения  $\gamma$ . Очевидно, что такой причудливый характер изменения ММР в ходе неизотермического процесса полимеризации обусловлен конкурентным влиянием скорости и типа инициирования и температурной зависимостью всех кинетических констант.

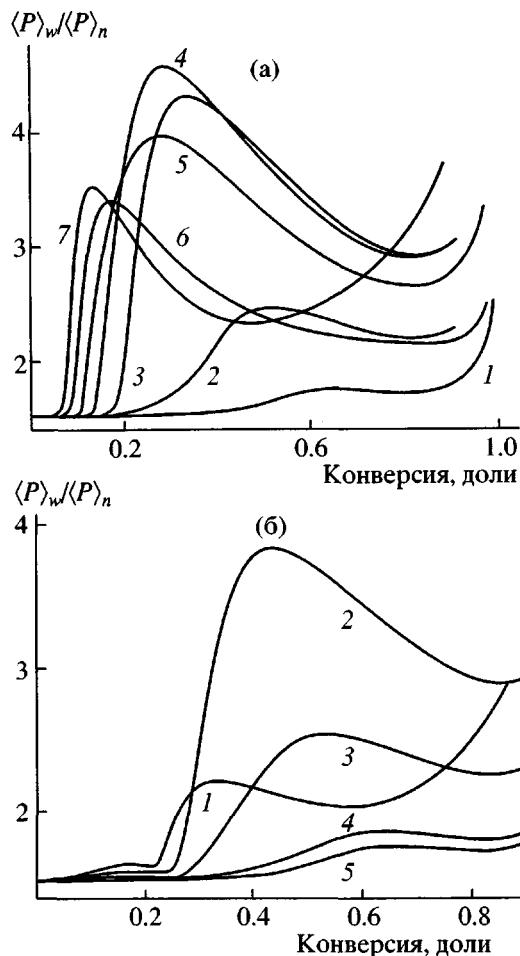


Рис. 10. Изменение параметра ширины ММР в процессе полимеризации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характер изменения ММР в ходе неизотермического процесса полимеризации дает дополнительный критерий для определения допустимых условий его проведения. Даже в том случае, когда температура поднимается не слишком высоко, требования к ширине распределения диктуют свои условия. Так, кривая 2 на рис. 7б ограничена по температуре ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ), что вполне приемлемо. Однако параметр распределения  $\langle P \rangle_w/\langle P \rangle_n > 3$  (рис. 10б, кривая 2). То же относится и к кривым 3 на рис. 7а и 10а. При этом, безусловно, надо иметь в виду, что все полученные результаты справедливы в интервале глубин превращения, не превышающих величину 50–60%, т.е. в той области, где справедливой оказывается формула (1) для скорости термического инициирования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольфсон С.А., Ениколопов Н.С. Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов. М.: Химия, 1980.
2. Hui A.W., Hamielec A.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. № 3. P. 749.
3. Ray W.H., Villa C.M. // Chem. Eng Sci. 2000. V. 55. № 2. P. 275.
4. Qin J., Guo W., Zhang Z. // Polymer. 2002. V. 43. № 4. P. 1163.
5. Qin J., Guo W., Zhang Z. // Polymer. 2002. V. 43. № 26. P. 7521.
6. Wulkow M. // Macromol. Theory Simul. 1996. V. 5. № 3. P. 393.
7. Kaszas G., Földes-Bereznih T., Tüdös F. // Eur. Polym. J. 1987. V. 23. № 1. P. 7.
8. Wolf E.-H.P., Bos A.N.R. // Ind. Eng Chem. Res. 1997. V. 36. № 4. P. 1163.
9. Canu P., Ray W.H. // Comput. Chem. Eng. 1991. V. 15. № 8. P. 549.
10. Skeirik R.D., Grulke E.A. // Chem. Eng Sci. 1985. V. 40. № 3. P. 535.
11. Basedow A.M., Ebert K.H., Ederer H.J. // Macromolecules. 1987. V. 11. № 4. P. 774.
12. Chamberg M., Cohen Y. // Ind. Eng Chem. Res. 1990. V. 29. № 4. P. 1152.
13. Breuer H.P., Honercamp J., Petruccione F. // Comput. Theor. Polym. Sci. 1991. V. 1. № 3–4. P. 233.
14. Achilias D.S., Kiparissides C. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 14. P. 3739.
15. Lu J., Zhang H., Yang Y. // Makromol. Chem., Theory Simul. 1993. V. 2 № 5. P. 747.
16. O'Driscoll K.F., Kuindersma M.E. // Macromol. Theory Simul. 1994. V. 3. № 2. P. 469.
17. Freyer C.V., Manz J., Nuyken O. // Macromol. Theory Simul. 1994. V. 3. № 5. P. 845.
18. Mayo F.R. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 24. P. 6133.
19. Hiatt R.R., Bartlett P.D. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 5. P. 1149.
20. Mayo F.R. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 5. P. 1289.
21. Заремский М.Ю., Баранова Т.Ю., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 2002. Т. 43. № 1. С. 61.
22. Korolev G., Grachev V., Irzhak V., Estrin Y., Kazakov A. Poster on 40 Int. Symp. Macromolecules "MACRO 2004". Paris, 2004.
23. Samoilenco N.G., Sokolov Ju.A., Peregudov N.I., Steinberg V.G., Grachev V.P., Kazakov A.I., Pivushkov A.V. Poster on 40 Int. Symp. Macromolecules "MACRO 2004". Paris, 2004.
24. Королев Г.В., Грачев В.П., Иржак В.И., Эстрип Я.И., Казаков А.И. Сб. тез. Третьей Всероссийской Каргинской конференции "ПОЛИМЕРЫ-2004". М.: МГУ, 2004. Т. 2. С. 18.
25. Olaj O.F., Zoder M., Vana P. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 3. P. 441.
26. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
27. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
28. Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S. Handbook of Free Radical Initiation. Chichester; New York; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 2003. Ch. 2.
29. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
30. Бемфорд К., Барб У., Джэнкинс А., Оньон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
31. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. Физика и химия макромолекул. М.; Л.: Наука, 1965.
32. Buback M., Busch M., Lämmel R.A. // Macromol. Theory Simul. 1996. V. 5. № 5. P. 845.
33. Zammit M.D., Coote M.L., Davis T.P., Willet G.D. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 955.
34. Olaj O.F., Schnöll-Bitai I. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 7–8. P. 635.
35. Olaj O.F., Bitai I., Hinkelmann F. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. № 7. S. 1689.
36. Buback M., Gilbert R. G., Russell G. T., Hill D. J. T., Moad G., O'Driscoll K. F., Shen J., Winnik M. A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. № 5. P. 851.
37. Buback M., Gilbert R. G., Hutchinson R. A., Klumperman B., Kuchta F.-D., Manders B. G., O'Driscoll K. F., Russell G. T., Schweer J. // Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. № 10. P. 3267.

38. Coote M. L., Zammit M. D., Davis T. P. // Trends Polym. Sci. 1996. V. 4. P. 189.
39. Beuermann S., Buback M., Davis T. P., Gilbert R. G., Hutchinson R. A., Olaj O. F., Russell G. T., Schweer J., van Herk A. M. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. № 5. P. 1545.
40. Nikitin A. N., Evseev A. V. // Macromol. Theory Simul. 1997. V. 6. P. 1191.
41. Hutchinson R.A., Paquet D.A., jr., Mc-Minu J.H. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 16. P. 5655.

## The Kinetics of Nonisothermal Polymerization of Styrene

L. I. Kuzub, N. I. Peregudov, and V. I. Irzhak

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

The process of nonisothermal radical polymerization of styrene in an ideal well-mixed batch reactor was considered. Kinetic constants for the elementary polymerization reactions were selected on the basis of published data. By phase-plane analysis of the set of differential equations describing the nonisothermal process, sufficient conditions (initial temperature and heat removal rate) for the steady-state proceeding of the process to ensure a safe temperature regime were established. The influence of the initial temperature and heat withdrawal conditions on the conversion, the character of temperature change, and the molecular-mass distribution of the polymer during nonisothermal polymerization was studied.