

4. Пат. РФ 681675. Способ получения брома / Гусев М.Г., Ионкин А.И., Савочкин В.Р. – заявл. 03.11.1975; опубл. 28.02.1985.

5. Пат. РФ 2198839. Способ получения брома / Григорьева Л.А., Додин и др. – Заявл. 15.06.2001; опубл. 20.02.2003.

6. Пат. РФ №2190700. Способ извлечения иода и брома из природных вод / Головня В.А., Голубева Т.Е. и др. – заявл. 09.01.2001; опубл. 10.10.2002.

7. Pat.W09425643. Recovery of bromine and preparation of hydrobromous acid from

bromine solution / Howarth J.N.; Dadgar A.; Sargent R. – Publ. date 10.11.1994.

8. Пат. РФ 2316616. Способ электрохимического окисления бромида до брома / Рамачандрайа Гадде, Гош Пушпито Кумар и др. – Заявл. 31.03.2003; опубл. 10.02.2008.

9. Пат. РФ 2360039. Способ извлечения брома из природных хлоридных вод с получением бромидного концентрата / Кузьмина В.Н., Кузьмин Д.В. – Заявл. 23.07.2007; опубл. 27.01.2009.

УДК 547.538.141

Ульянов Борис Александрович,

д.т.н., профессор кафедры «Химическая технология топлива»,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
тел. 8(3955)51-29-03, e-mail: xtt-agta@yandex.ru

Раскулова Татьяна Валентиновна,

д.х.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
тел. 8(3955)51-29-03, e-mail: raskulova@list.ru

Семёнов Иван Александрович,

к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
тел. 8(3955)51-29-03, e-mail: semenov\_ia82@mail.ru

Фереферов Михаил Юрьевич,

к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
тел. 8(3955)51-29-03, e-mail: chht@angtu.ru

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНИЦИАТОРА НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Ulyanov B.A., Raskulova T.V., Semenov I.A., Fereferov M.Y.

## EFFECT CONCENTRATION OF INITIATOR ON STYRENE POLYMERIZATION PROCESS

**Аннотация.** В статье рассмотрено влияние концентрации инициатора и температуры на процесс радикальной полимеризации стирола. Предложена система уравнений для расчета оптимальной концентрации инициатора и уравнение для расчета степени полимеризации. Результаты работы могут быть применены при производстве полистирола.

**Ключевые слова:** стирол, инициатор, радикальная полимеризация.

**Abstract.** The article considers the effect concentration of initiator and temperature on the process of free-radical polymerization of styrene. A system of equations for calculating the optimal concentration of the initiator and equation for calculating the degree of polymerization were proposed. The results of this work can be applied in the production of polystyrene.

**Keywords:** styrene, initiator, free-radical polymerization.

Молекулярный вес полимера  $M_{\Pi}$  является одним из основных показателей, определяющих его свойства. Он связан с длиной полимерных цепей или среднечисловой степенью полимеризации  $P$ . Между этими величинами существует простая взаимосвязь:

$$M_{\Pi} = P \cdot M_M, \quad (1)$$

где  $M_M$  – молекулярный вес мономера.

Для полистирола средняя степень полимеризации может быть оценена [1] с помощью уравнения:

$$\frac{1}{P} = \frac{\left(\frac{1}{2}k_m k_{об}(J)_0\right)^{0,5}}{k_p(M)_0} + \left[\left(\frac{k_m}{k_p}\right)\right] + \frac{k_m k_{об} V_p^2}{k_u k_p^3 (M)^3}, \quad (2)$$

где  $M_0$  – начальная концентрация мономера в реакционной смеси, моль/л;

$J_0$  – начальная концентрация инициатора в реакционной смеси, моль/л;

$V_p$  – скорость полимеризации стирола (моль/(л·с)).

Общая скорость полимеризации стирола зависит от тех же концентраций инициатора и мономера [2]:

$$V_p = k_u^{0,5} \frac{k_p}{k_{об}} (J)_0^{0,5} (M)_0 \quad (3)$$

Константы роста цепи  $k_p$ , обрыва цепи  $k_{об}$ , передачи цепи на мономер  $k_m$ , передачи цепи на инициатор  $k_{mi}$  зависят от температуры. Значения их для процесса полимеризации стирола содержатся в литературе [3, 4]:

$$k_p(T) = 2,16 \cdot 10^7 \exp(-7760/RT)$$

$$k_{об}(T) = 1,3 \cdot 10^9 \exp(-2370/RT)$$

$$k_m(T) = 1,5 \cdot 10^7 \exp(-14200/RT) \quad (4)$$

$$k_u(T) = 3 \cdot 10^{13} \exp(-29600/RT)$$

$$k_{mi} = 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$$

Анализ уравнения (3) показывает, что общая скорость полимеризации стирола пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора, то есть с ее увеличением скорость процесса возрастает. Этот факт является следствием обрыва реакционных цепей в ходе процесса радикальной полимеризации стирола путем рекомбинации двух полимерных радикалов.

При этом с увеличением концентрации инициатора в системе происходит снижение средней степени полимеризации за счет возникновения большего количества коротких цепей и, следовательно, образуется полистирол с низким молекулярным весом. Напротив, при малых концентрациях инициатора образуется полимер с большой среднечисловой степенью полимеризации. Однако скорость полимеризации в этом случае оказывается низкой и продолжительность техноло-

гического цикла чрезмерно большой.

Выбор оптимальной концентрации инициатора может быть осуществлен путем совместного решения уравнений (2-4). Трудность состоит в том, что технологический цикл полимеризации стирола включает в себя ряд последовательных стадий разной продолжительности, в которых температура меняется от 60 °С до 120 °С. Нами была выбрана определяющая температура путем сопоставления рассчитанной степени полимеризации с фактической, наблюдаемой на производстве при известных концентрациях мономера и инициатора (таблица 1).

Таблица 1 – Рассчитанные и опытные значения степени полимеризации при разных температурах процесса

Температура $t$ , °С	Степень полимеризации		Соотношение $P_{оп}/P_p$
	опыт, $P_{оп}$	расчет, $P_p$	
60	421,8	1455	0,29
80		726	0,58
100		390	1,08
120		223	1,89

Данные, представленные в таблице 1, показывают, что существует температура, при которой рассчитанная по уравнению (2) степень полимеризации совпадает с фактической, полученной на производстве. Значение ее можно определить графически (рисунок 1).

Так как продолжительность стадии и температурный режим процесса полимеризации строго регламентирован, были выполнены расчеты константы скорости реакций, а также степени полимеризации и молекулярного веса полистирола при разных концентрациях инициатора и постоянной определяющей температуре (рисунок 2).

Как следует из рисунка 2, снижение концентрации инициатора приводит к росту степени полимеризации и молекулярного веса полистирола. Одновременно с этим происходит снижение скорости полимеризации и, как следствие, увеличивается продолжительность цикла (рисунок 3). Это отрицательно сказывается на экономических показателях производства.

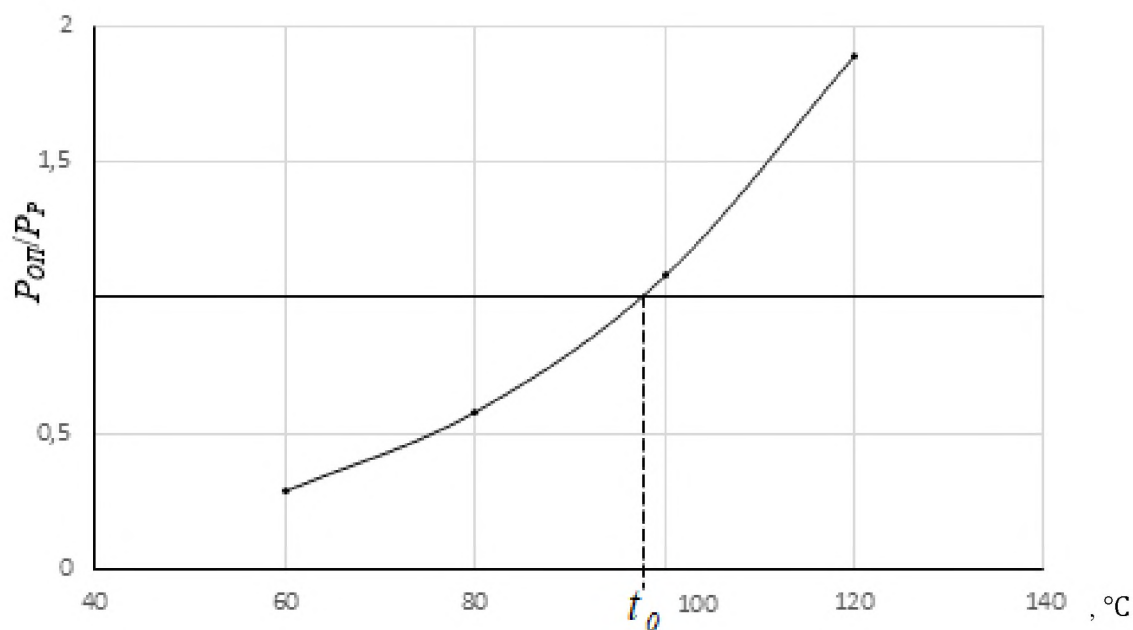


Рисунок 1 – К поиску определяющей температуры

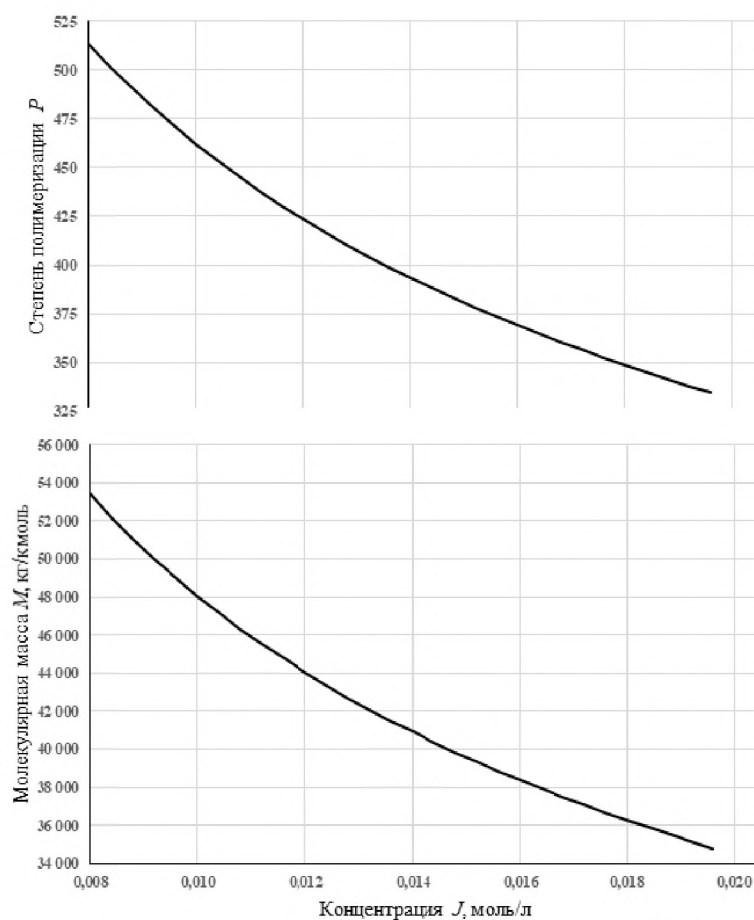


Рисунок 2 – Зависимость степени полимеризации (а) и молекулярного веса полистирола (б) от концентрации инициатора

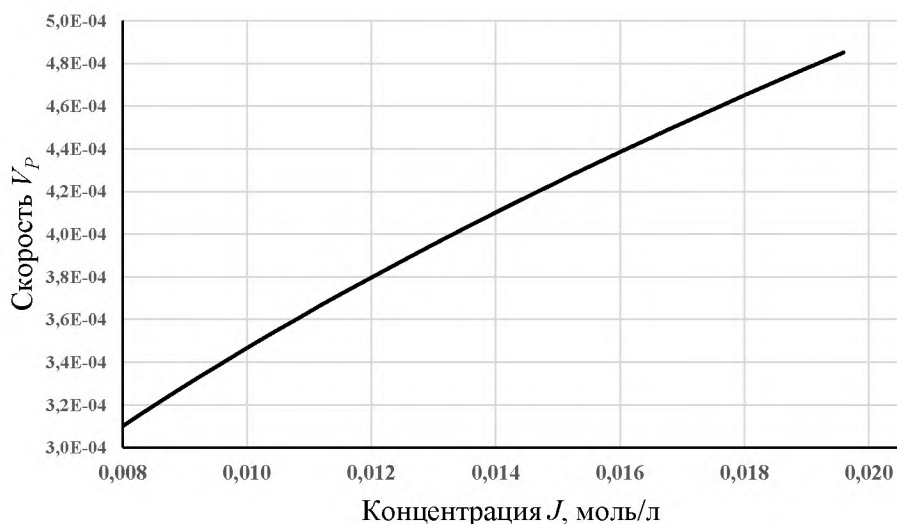


Рисунок 3 – Зависимость скорости процесса полимеризации от концентрации инициатора (температура  $T = 371$  К, концентрация мономера  $M = 4,39$  моль/л)

Так как существует диапазон значений молекулярного веса полистирола, отвечающий требуемому качеству продукта, возможен выбор оптимального значения концен-

траций мономера и инициатора, соответствующих минимуму эксплуатационных затрат при обеспечении качества продукта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А.Я., Вольфсон С.А., Кулезнев В.Н., Файдейль Г.И. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. – М.: Химия, 1975. – 288 с.
2. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. – 300 с.
3. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф. Алкилирование ароматических углеводородов.

– М.: Химия, 1985. – 272 с.

4. Лапердина Т.Г. Исследование структуры и состава промежуточных реакционных комплексов, образующихся в условиях процессов Фриделя-Крафтса: диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.03. – Иркутск, 1981. – 148 с.