

**РЕГУЛИРОВАНИЕ КОНЕЧНОЙ ГЛУБИНЫ
ПРЕВРАЩЕНИЯ И ММР ХАРАКТЕРИСТИК
ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ ТЕПЛОВЫХ ВОЛН
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
В ПРОТОЧНЫХ СИСТЕМАХ.**

А.Р.ХАЧАТРЯН, А.О.ТОНОЯН, Д.С.ДАВТЯН,
В. А.ВОЛЬПЕРТ и С.П.ДАВТЯН

Государственный инженерный университет
Республики Армения, Ереван
Поступило 22 .V.1996

Исследованы стационарные состояния радикальной полимеризации в цилиндрическом проточном реакторе фронтального действия. Получены приближенные выражения для выхода полимера и молекулярно-массовых характеристик полимера. На основании полученных выражений показано, что регулирование предельной глубины превращения, ММ и полидисперсности осуществляется добавками в исходную смесь незначительных количеств полимера и иницированием реакции смесью двух инициаторов, отличающихся энергиями активации.

Рис.2, библ. ссылок 9.

В работах [1-4] было показано, что при полимеризации метилметакрилата в цилиндрических и сферических реакторах фронтального действия конечная глубина превращения достигает 40-45%, при этом ширина молекулярно-массового распределения зависит от времени пребывания полимерного расплава в реакторе. Целью данной работы является математический анализ процесса и установление условий увеличения выхода полимера и регулирования ММР характеристик образовавшегося полимера в условиях стационарных тепловых волн в реакторах непрерывного действия.

Рассматривается полимеризация метилметакрилата в цилиндрическом реакторе с внутренней подачей. Полная система уравнений, описывающая стационарное протекание процесса, имеет вид:

$$\chi \left(\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} \right) - \frac{ur_0}{r} \frac{dT}{dr} - q \frac{ur_0}{r} \frac{dM}{dr} = 0 \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{aligned} -\frac{ur_0}{r} \frac{dM}{dr} &= k_p MR \\ \frac{ur_0}{r} \frac{dR}{dr} &= 2 \sum_{i=1}^3 k_i I_i - k_t R^2 \\ -\frac{ur_0}{r} \frac{dI_i}{dr} &= k_i I_i, \quad i=1-3 \end{aligned} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{aligned} -\frac{ur_0}{r} \frac{dL}{dr} &= 2 \sum_1^3 k_i I_i - \frac{1}{2} k_t R^2 \\ \frac{ur_0}{r} \frac{dL_1}{dr} &= k_p MR \\ \frac{ur_0}{r} \frac{dL_2}{dr} &= k_p M(R + 2R_1) + k_t R_1^2 \end{aligned} \right. \quad (3)$$

Здесь T - температура, M - концентрация мономера; I_1, I_2, I_3 - концентрации, соответственно, низкотемпературного, среднетемпературного, высокотемпературного инициаторов;

$$R = \sum_{j=0}^{\infty} R_j, \quad R_1 = \sum_{j=1}^{\infty} j R_j, \quad L = \sum_{j=0}^{\infty} L_j, \quad L_1 = \sum_{j=1}^{\infty} j L_j, \quad L_2 = \sum_{j=1}^{\infty} j^2 L_j$$

R_j - концентрация макрорадикалов длиной j ; L_j - концентрация полимерных цепочек длиной j ; $L_j = R_j + P_j$; P_j - концентрация "мертвых" полимерных цепочек длиной j ;

$$k_p = k_p^0 e^{-\frac{E_p}{RT}}, \quad k_t = k_t^0 e^{-\frac{E_t}{RT}}, \quad k_i = k_i^0 e^{-\frac{E_i}{RT}},$$

E_p, E_t, E_i - энергии активации роста цепи, обрыва цепи и инициирования ($i=1,2,3$); k_p^0, k_t^0, k_i^0 - соответствующие предэкспоненциальные множители; U - скорость подачи реагентов на вход в реактор ($r=r_0$); r - координата вдоль радиуса цилиндра ($r_0 \leq r \leq r_1$), r_0 и r_1 - радиусы внутренней и внешней поверхностей реактора, соответственно; χ - коэффициент температуропроводности, который предполагается независимым от температуры и концентрации мономера в смеси; qM_0 - адиабатический разогрев.

Граничные условия имеют вид:

$$T = T_H, \quad M = M_0, \quad R = R_1 = L = L_1 = L_2 = 0 \quad (4)$$

где T_H - температура реагентов на входе в реактор, M_0 - начальная концентрация мономера, I_{i0} - начальная концентрация инициаторов $i=1,2,3$.

Термическое иницирование и передача цепи на мономер в рассматриваемой модели не учитывалось, поскольку при полимеризации

метилметакрилата эти факторы не существенны.

Проведено численное и приближенно-аналитическое исследование указанной модели. Счет проводился методом пристрелки с использованием итераций на переменной сетке по пространству, причем сетка не зависит от параметра пристрелки.

При счете использовались значения кинетических параметров, взятые из [5-9], остальные значения параметров варьировались в следующих пределах:

$$\chi = 0,3 - 0,5 \text{ см}^2 / \text{мин}, \quad qM_0 = 170 - 240^0. \quad M_0 = 8,3 \text{ моль} / \text{л}.$$

$$T_H = 290 - 300 \text{ К}, \quad u = 0,9 - 2 \text{ см} / \text{мин}.$$

Скорость подачи реагентов на входе в реактор задавалась так, чтобы зона реакции была достаточно далеко от входа в реактор и фронт реакции был практически плоским.

Начальные концентрации инициаторов I_{i0} ($i=2,3$) варьировались от 0 до 0,01 моль/л. Если использовались одновременно различные инициаторы, то их суммарная концентрация не превосходила 0,01 моль/л.

Определение конечной глубины превращения. Приближенная формула для расчета конечной глубины превращения при использовании одного инициатора в предположении узости зоны реакции и квазистационарности по радикалам (оба эти предположения выполняются для фронта, достаточно удаленного от входа в реактор), имеет вид:

$$M_k = M_0 - \frac{T_k - T_H}{q} \quad (5)$$

где T_k - конечная температура - находится как решение трансцендентного уравнения:

$$\frac{T_k - T_H}{qM_0} = 1 - e^{-2\sqrt{2I_0} \frac{k_p^0}{\sqrt{k_i^0 k_t^0}} c^{\frac{-E_p + \frac{1}{2}E_I + \frac{1}{2}E_t}{RT_k}}} \quad (6)$$

Уравнение (6) может решаться численно.

Сопоставление данных, полученных из приближенного уравнения (6), с результатами численного расчета уравнений (1) - (3) с начальными и граничными условиями (4) показало, что расчет по приведенной приближенной формуле дает ошибку, не превышающую несколько процентов. Например, при $I_{20} = 0,005$ моль/л значения $(M_0 - M_k) / M_0$ равны 0,36 (расчет) и 0,39 (численно), при $I_{30} = 0,005$ моль/л - 0,62 (расчет), 0,67 (численно).

На рис.1 приведены зависимости предельных глубин превращения от концентрации низкотемпературного (кр.1), высокотемпературного инициаторов (кр.2) и суммарной концентрации двух последовательно использованных инициаторов (кр.3).

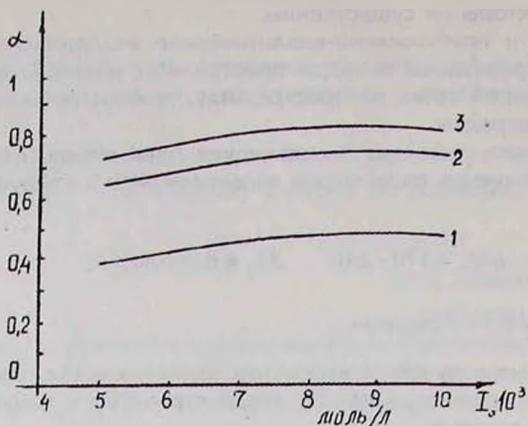


Рис. 1. Влияние начальной концентрации инициатора на предельную глубину превращения при использовании

низкотемпературного

$$(k_{12} = 10^{12}, E_{12} = 104,5 \text{ кДж/моль}, T_H = 393 \text{ K})$$

(кр. 1),

высокотемпературного инициатора

$$(k_{13} = 10^{15}, E_{13} = 146,3 \text{ кДж/моль}, T_H = 453 \text{ K}).$$

(кр. 2),

последовательно двух инициаторов (кр. 3).

работавшего при больших температурах. При этом в качестве T_H берется значение T_k , найденное на первом этапе. В случае $I_{20} = I_{30} = 0,005$ моль/л значения $(M_0 - M_k) / M_0$ равны соответственно 0,72 (расчет) и 0,73 (численно).

Основной вывод заключается в том, что при использовании различных инициаторов конечная глубина превращения определяется наиболее высокотемпературным инициатором и слабо зависит от наличия инициаторов, работающих при меньшей температуре. В данном случае роль низкотемпературного инициатора заключается в изначальном "запуске" реакции полимеризации.

Численный анализ и приближенные расчеты показали также, что учет гелевого эффекта при больших глубинах превращения практически не сказывается.

Таким образом, наибольшая глубина превращения достигается для смеси инициаторов $I_{20} = I_{30} = 0,005$ моль/л и равна 0,73. При использовании тех же инициаторов она может быть увеличена за счет следующих факторов. При не очень больших скоростях подачи (меньших 1 см/мин) сказываются потери тепла на входе в реактор и конечная температура T_k уменьшается. Конечная глубина превращения растет за счет уменьшения скорости распада инициатора. Учет этого фактора позволяет доводить расчетную глубину превращения до 0,8-0,82.

Приведенный численный анализ и приближенные расчеты позволяют сделать следующий вывод: конечная глубина превращения сильно зависит от типа инициатора (рис. 1, кр. 1-3) и слабо зависит от концентрации в диапазоне от 0,005 до 0,01 моль/л. При больших концентрациях инициатора ухудшаются ММР характеристики, при меньших - падает конечная глубина превращения. И то, и другое ухудшает качество полимера.

При использовании двух различных инициаторов приближенная формула может использоваться последовательно: сначала для одного - работающего при меньших температурах, а затем для второго -

Аналогичным образом действует уменьшение температуры реагентов на входе в реактор T_H .

Наличие потерь тепла на входе в реактор означает, что внутренняя поверхность реактора будет разогреваться за счет химической реакции и, следовательно, должна искусственно охлаждаться.

Если в исходную смесь мономера и инициаторов добавлять небольшое количество полимера, то соответственно, будет увеличиваться конечная глубина превращения. При 10% содержании полимера в исходной смеси конечная глубина превращения может быть доведена до 0,93, при 20% - до 0,99.

Молекулярно-массовые характеристики. К ним относятся следующие величины: среднечисленная молекулярная масса - $P_n = \frac{\sum j\alpha_j}{\sum \alpha_j}$,

среднемассовая молекулярная масса - $P_w = \frac{\sum j^2\alpha_j}{\sum j\alpha_j}$, полидис-

персность - $\frac{P_w}{P_n} = \frac{\sum \alpha_j \sum j^2 \alpha_j}{(\sum j \alpha_j)^2}$.

Очевидно, что достаточно определить среднечисленную P_n молекулярную массу и полидисперсность P_w / P_n .

Среднечисленная молекулярная масса P_n в приближении квазистационарных концентраций достаточно точно может быть вычислена по приближенной формуле:

$$P_n = \frac{M_0 - M_k}{2 \sum I_{i0}} \quad \text{- для диспропорционирования и}$$

$$P_n = \frac{M_0 - M_k}{\sum I_{i0}} \quad \text{- для рекомбинации.}$$

Например, в случае $I_{20} = I_{30} = 0,005$ моль/л среднечисленная молекулярная масса, рассчитанная по приближенной формуле для диспропорционирования, равна 34000, по результатам численного анализа - 33900.

Приближенная формула для расчета полидисперсности имеет вид:

$$\frac{P_w}{P_n} = \left(\frac{P_w}{P_n} \right)_0 + B(r^2 - R^2), \quad (7)$$

где R - радиус фронта; $\left(\frac{P_w}{P_n} \right)_0$ - полидисперсность в зоне реакции, B - числовой множитель, который в случае рекомбинации имеет вид:

$$B = \frac{I_0}{(M_0 - M_k)^2} \cdot \frac{3(k_p M_k)^2}{2k_t u r_0}$$

Здесь I_0 - суммарная концентрация инициатора. Значения констант скоростей реакций роста цепи и обрыва k_p и k_t берутся при конечной температуре $T = T_k$. В случае диспропорционирования B умножается на коэффициент 4/3.

В зоне реакции значение полидисперсности можно вычислить, считая процесс изотермическим (при $T = T_k$). Тогда, как известно, $\left(\frac{P_w}{P_n}\right)_{\text{д}}$ = 1,5 и $\left(\frac{P_w}{P_n}\right)_{\text{д}}$ = 2 для рекомбинации и диспропорционирования, соответственно.

Приведенная приближенная формула позволяет получить значение полидисперсности в любой точке реакора за зоной реакции ($r > R$), в том числе и на выходе из реактора ($r = r_1$). Из нее видно, в частности, что полидисперсность зависит не только от содержания инициатора и констант скоростей реакций, но и от геометрических размеров реактора и скорости подачи реагентов. Сильно зависит полидисперсность и от конечного содержания мономера.

Как видно из (7), полидисперсность линейно зависит от r^2 - квадрата расстояния до оси цилиндрического реактора. Результаты численного анализа подтверждают наличие этой линейной зависимости. Производилось также сопоставление величины коэффициента B , найденного в результате численного анализа (1) - (4) и по приближенной формуле (6). Например, в случае $I_{30} = 0,005$ моль/л, $r_0 = 1$ см, $u = 0,912$ см/мин в обоих случаях значение B получилось равным 0,0026. В случае $I_{20} = I_{30} = 0,005$ моль/л значения B равны, соответственно, 0,0167 (приближенная формула) и 0,0175 (численный счет).

Результаты численного анализа показали, что значение полидисперсности в конце зоны реакции составляет 2,2 - 2,5 для диспропорционирования и 1,7 - 1,9 - для рекомбинации. Это доказывает, что сделанные выше допущения для расчета в зоне реакции справедливы.

Отметим, что учет гель-эффекта может приводить к увеличению B , а следовательно, и полидисперсности (за счет константы скорости обрыва цепи k_t в знаменателе).

На рис.2 приведены зависимости полидисперсности от концентрации инициатора при использовании низкотемпературного (кр.1), высокотемпературного (кр.2) и последовательно двух инициаторов (кр.3) а) в зоне реакции и б) на выходе из реактора. Как видно из рисунка, концентрация инициатора мало влияет на полидисперсность, тогда как значения энергий активации оказывают на нее существенное влияние.

Одним из факторов, в сильной степени влияющих на полидисперсность, является время пребывания образовавшихся макрорадикалов в реакторе. Действительно, в зоне реакции (рис. 2а) полидисперсность существенно ниже, чем на выходе из реактора (рис. 2б).

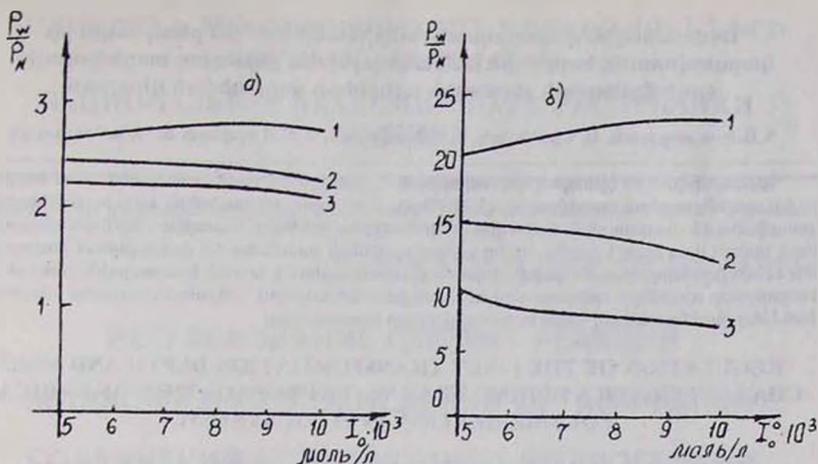


Рис.2. Влияние начальной концентрации инициатора на полидисперсность при использовании

низкотемпературного

$$(k_{12} = 10^{12}, E_{12} = 104,5 \text{ кДж/моль}, T_H = 393 \text{ K}) \text{ (кр.1),}$$

высокотемпературного инициатора

$$(k_{13} = 10^{15}, E_{13} = 146,3 \text{ кДж/моль}, T_H = 453 \text{ K}) \text{ (кр.2),}$$

последовательно двух инициаторов (кр.3).

а) в зоне реакции и б) на выходе из реактора. $M_0 = 8,3$ моль/л.

Анализ приближенной формулы (7) показывает, что с увеличением скорости подачи реагентов полидисперсность в зоне реакции практически не изменяется, тогда как на выходе из реактора она падает.

Как уже было отмечено выше, полидисперсность полимера на выходе из реактора существенно зависит от конечной глубины превращения. Если конечная концентрация мономера M_k достаточно мала, то значение полидисперсности на выходе из реактора будет близко к значению в зоне реакции. С этой точки зрения очень полезным оказывается добавление небольших количеств полимера в исходную смесь мономера и инициатора. Например, в случае $I_{20} = I_{30} = 0,005$ моль/л, $u = 0,912$ см/мин, $r_0 = 1$ см, $r_1 = 20$ см для рекомбинации полидисперсность полимера на выходе из реактора равна 9 (конечная глубина превращения равна 0,82). Добавка 10% полимера в исходную смесь дает снижение полидисперсности до 2,6 (конечная глубина превращения равна 0,93).

Таким образом, проведенный численный и приближенный анализ позволяют утверждать, что в реакторе фронтальной полимеризации может быть получен полимер с высокой глубиной превращения и заданными ММР характеристиками, в том числе среднечисленной молекулярной массой и полидисперсностью, отвечающими требованиям, накладываемым при промышленном производстве.

Սահմանային փոխարկման աստիճանի և ՄՋԲ ընդթափանցիկ կարգավորումը հոսքային համակարգերում ընթացող ռադիկալային պոլիմերացման շերտային ալիքների փարամման ղեկարում

Ն.Ռ.Նաչապրյան, Ա.Ն.Տեռնյան, Գ.Ս.Դավթյան, Վ.Ա.Վոլպերտ և Ս.Պ.Դավթյան

Ներգաղտված են ֆրոնտալ գործողությամբ զանալիս հոսքային ռեակտորներում ռադիկալային պոլիմերացման սրացվող փնակները: Սրացված են պոլիմերի կլի և մոլեկուլային-զանգվածային բնութագրերի մոլավոր արտահայտությունները: Սրացված պարամետրությունների հիման վրա ցույց է արվել, որ սրացվող պոլիմերի սահմանային փոխարկման խորության, ՄՋ և սոլիդիպերտության կարգավորումը իրականացվում է կային խառնուրդի անհշտ քանակությամբ պոլիմերի ավելացումով և ռեակցիան հարուցելով միմյանցից փոքրեր ակտիվացման էներգիաներ ունեցող երկու հարուցիչների խառնուրդով:

REGULATION OF THE LIMIT TRANSFORMATION DEPTH AND MMD CHARACTERISTICS DURING HEAT WAVE PROPAGATION OF RADICAL POLYMERIZATION IN FLOW SYSTEM.

H.R. Khachatryan, A.K. Tonoyan, D. S. Davtyan, V.A. Volpert and S. P. Davtyan

Stationary conditions of radical polymerization in cylinder flow reactor of a frontal action have been studied. Approximate expressions for the yield and molecular-mass characteristics of the polymer have been obtained. On the basis of obtained expressions it has been shown, that the regulation of the limit transformation depth, the MM and the polymolecularity of the formed polymer is executed by the additions of polymer small quantities to the initial blend and initiating the reaction by blend of two initiators with different activation energies.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Бабаджян А.С., Вольперт Вит. А., Вольперт Вл.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.* - ФГВ, 1988, т.24, №6, с.77.
2. *Бабаджян А.С., Вольперт Вит. А., Вольперт Вл.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.* - ФГВ, 1989, т.25, № 1, с. 27.
3. *Меграбова И.Н., Вольперт Вит.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П.* - ДАН СССР, 1989, т. 307, № 4, с. 899.
4. *Бостанджян С.А., Шуликовская М.В., Давтян С.П.* - Теоретические основы химической технологии - 1989, т. 23, № 3, с. 340.
5. *Багдасарьян Х.С.* - Теория радикальной полимеризации. - М., Наука, 1966.
6. *Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.* - ВМС, 1974, т. А16, № 3, с. 611.
7. *Тоноян А.О., Лейкин А.Д., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.* - ВМС, 1974, т. А16, № 8, с. 1848.
8. *Куварица Л.З., Тоноян А.О., Алексанян Г.Г., Прут Э.Э., Давтян С.П., Жаров А.А., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.* - ВМС, 1974, т. А16, № 5, с. 1005.
9. *Давтян С.П., Жирков П.В., Вольфсон С.А.* - Усп. хим., 1984, т. 53, вып. 2, с. 231.