

УДК 541 (64+24)

**О МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ  
ПРИ «ЖИВОЙ» ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ОСЛОЖНЕННОЙ  
РЕОКИНЕТИЧЕСКИМИ ЭФФЕКТАМИ**

*Малкин А. Я., Лавочник Ю. Б., Бегишев В. П.*

Рассмотрена общая теория расчета молекулярных характеристик полимера, получаемого методом «живой» полимеризации в трубчатом реакторе конечной длины. Особенностью расчета ММР является учет как собственно кинетических факторов, так и реокинетики реакционной массы. Приведен характерный пример расчета ММР в сечении реактора для процесса полимеризации, описываемого кинетическим уравнением первого порядка.

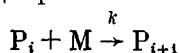
При полимеризации высокомолекулярных соединений основными критериями качества продукта является его средняя ММ и ММР. Поэтому большой интерес представляет анализ влияния различных параметров процесса синтеза на молекулярные параметры полимера.

Существующие теоретические представления о закономерностях изменения ММР полимеров при синтезе основаны на рассмотрении процессов, происходящих в некоторых не взаимодействующих друг с другом локальных объемах [1]. Между тем ММР реальных полимеров определяется как собственно кинетическими факторами, так и гидродинамикой реакционной массы, так как при получении конечного продукта неизбежно происходит перемешивание объемов с различной предысторией и, следовательно, с разными средними ММ и ММР.

Цель настоящей работы — попытка рассмотрения этой проблемы на примере полимеризации в трубчатом реакторе ограниченной длины. Частицы реакционной массы, движущиеся на различном расстоянии от оси канала, находятся в реакторе разное время. Вследствие этого полимеризация протекает по-разному и величина ММ полимера зависит от радиальной координаты. На выходе из реактора происходит смешение полимера в единую массу, средняя ММ и ММР которой оказываются функцией как кинетики полимеризации, так и гидродинамики потока в реакторе. Дополнительным усложняющим фактором является наличие сильных реокинетических эффектов (т. е. зависимости вязкости от глубины превращения), характерных для реакционной массы. Вследствие этого профили скоростей оказываются существенно отличными от пузазильевых [2]. Это сказывается на распределении времени пребывания различных объемов полимеризующейся жидкости в реакторе, от которого зависят средние значения ММ и ММР получающегося продукта.

В данной работе приводится общая теория роста молекулярных характеристик полимера, получаемого методом «живой» полимеризации, осложненной реокинетическими эффектами, и в качестве характерного примера рассматривается полимеризация, описываемая кинетическим уравнением первого порядка. Для получения конкретных иллюстративных данных использованы результаты экспериментального изучения макрокинетики полимеризации додекалактама [3], хотя излагаемая ниже методика имеет общий характер и может быть отнесена к различным полимеризационным процессам. Ниже будет рассматриваться изотермическое приближение. Это тем более справедливо в случае додекалактама, поскольку тепловой эффект полимеризации его сравнительно мал [4].

В качестве кинетической схемы принимается механизм «живой» полимеризации с мгновенным инициированием



## Начальные условия полимеризации

$$[P]_i|_{t=0} = [P]_{i0}; \quad [P]_i|_{t=0} = 0 \text{ при } i > 1; \quad [M]|_{t=0} = [M]_0,$$

где  $[P]_{i0}$  — концентрация активных центров,  $[P]_i$  — концентрация макромолекул со степенью полимеризации  $i$ ,  $[M]$  — концентрация мономера.

Вводя новую переменную — обобщенное время, выражаемое как

$$\tau = \int_0^t k[M](t) dt = \frac{[M]_0}{[P]_{i0}} [1 - \exp(-k[P]_{i0} t)] = \delta\beta(t),$$

где  $\delta = \frac{[M]_0}{[P]_{i0}}$ ;  $\beta(t) = \frac{[M]_0 - [M](t)}{[M]_0}$  — конверсия полимера, и интегрируя соответствующую систему дифференциальных уравнений, как это делается в работе [5], нетрудно показать, что для этого механизма полимеризации ММР описывается функцией Пуассона

$$q_n(n) = \frac{\tau^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\tau}$$

Для анализа процесса примем «сусpenзионную» модель проточного трубчатого реактора [6], в соответствии с которой реакционная масса разделяется на микрообъемы, не смешивающиеся в процессе течения между собой. Каждый из микрообъемов рассматривается как реактор периодического действия, поэтому для расчета «сусpenзионного» реактора достаточно знать функцию распределения времен пребывания  $f(t)$ . По определению  $f(t)$  равна доле вещества, находящегося в реакторе в промежутке времени  $t - (t+dt)$ . Тогда ММР полимера в сечении реактора определяется функцией распределения

$$p_w(n) = \int_{t_{\min}}^{\infty} f(t) q_w(n, t) dt, \quad (1)$$

где  $t_{\min}$  — минимальное время пребывания реакционной массы в рассматриваемом сечении.

Для некоторого сечения объем вещества, находившегося в реакторе в течение времени  $t - t_i = t + dt$ , пропорционален площади соответствующего узкого кольца шириной  $dr$ . От общей массы материала это вещество составляет долю, равную

$$\frac{\pi(r+dr)^2 - \pi r^2}{\pi R^2} \approx \frac{2r dr}{R^2}$$

где  $R$  — радиус трубы,  $r$  — текущий радиус, для которого время пребывания частиц равно  $t$ .

Допустим, что время пребывания частиц в сечении реактора описывается функцией  $t = \psi(r)$ , которой соответствует обратная функция  $r = \varphi(t)$ . Тогда  $dr = r_i - r = \varphi(t+dt) - \varphi(t)$ . Разлагая  $\varphi(t+dt)$  в ряд Тейлора, получим

$$dr \approx \varphi'(t) dt$$

Считая для простоты  $R = 1$ , функцию распределения времен пребывания можно записать следующим образом:

$$f(t) = 2\varphi(t)\varphi'(t) \quad (2)$$

Для ММР, описываемого функцией Пуассона, первые три момента равны [7]

$$\lambda_1 = \tau; \quad \lambda_2 = \tau + \tau^2; \quad \lambda_3 = \tau[(\tau+1)^2 + \tau] \quad (3)$$

Учитывая выражения (2) и (3), определим первый момент для распределения (1)

$$\begin{aligned}\Lambda_1 &= \int_1^\infty n p_w(n) dn = \int_1^\infty n \int_{t_{\min}}^\infty f(t) q_w(n, t) dt dn = 2 \int_1^\infty n \int_0^1 \varphi q_w(n, \varphi) d\varphi dn = \\ &= 2 \int_0^1 \varphi \int_1^\infty n q_w(n, \varphi) dn d\varphi = 2 \int_0^1 \varphi \tau(\varphi) d\varphi = 2 \int_0^1 r \tau(r) dr = 2\delta \int_0^1 r \beta(r) dr \quad (4)\end{aligned}$$

Аналогично можно получить второй и третий моменты распределения (1)

$$\Lambda_2 = 2\delta \int_0^1 r [\beta(r) + \delta \beta^2(r)] dr \quad (5)$$

$$\Lambda_3 = 2\delta \int_0^1 r \beta(r) [(\delta \beta(r) + 1)^2 + \delta \beta(r)] dr \quad (6)$$

Характеристики ММР для каждого сечения можно определить тогда по формулам: среднечисленная степень полимеризации  $\bar{P}_n = \Lambda_1$ , среднемассовая степень полимеризации  $\bar{P}_w = \Lambda_2/\Lambda_1$ , среднеседиментационная ( $z$ -средняя) степень полимеризации  $\bar{P}_z = \Lambda_3/\Lambda_1$ , характеристика ширины ММР  $s = \bar{P}_w/\bar{P}_n$ .

Все эти рассуждения имеют смысл для трубчатых реакторов ограниченной длины, т. е. тогда, когда по крайней мере в части объема не завершился процесс полимеризации. Если же во всем сечении  $\beta = 1$ , то ММР при каждом значении  $r$  описывается распределением Пуассона, и, следовательно, ММР в целом также отвечает этому распределению. Поэтому в дальнейшем будет идти речь о реакторах с неполной конверсией. Наиболее «опасной» в этом отношении является ось реактора, поскольку время пребывания реакционной массы на оси минимально (скорость движения максимальна). Поэтому если время нахождения массы на оси реактора недостаточно для достижения  $\beta = 1$ , то имеет смысл рассматривать влияние гидродинамических эффектов на ММР продукта. В противном случае ММР сразу же можно описывать формулой Пуассона.

Использование формул (4)–(6) требует определения конверсионного поля в реакторе, для чего необходимо решить задачу переноса массы с учетом ее реологических особенностей. Известно, что скоростные поля быстро «подстраиваются» под изменения концентрационных полей [8], и с гидродинамической точки зрения процесс протекает квазистационарно. Обозначим осевую составляющую скорости  $v_z$ , а радиальную  $v_\xi$ . При этом будем считать, что  $dv_z/d\xi \gg dv/dz$  и  $v_z \gg v_\xi$ . Учитывая последнее условие, будем также пренебречь конвективным переносом массы в радиальном направлении, т. е. считать траектории частиц при течении в трубе практически параллельными оси трубы. Далее также будем пренебречь инерционными эффектами, что возможно из-за высокой вязкости реакционной массы.

С учетом описанных допущений система уравнений, моделирующих исследуемое течение, будет иметь вид

$$\frac{dp}{dz} = \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \mu(\beta) \xi \frac{\partial v_z}{\partial \xi} \right] \quad (7)$$

$$\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi v_\xi) + \frac{\partial v_\xi}{\partial z} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} + v_z \frac{\partial \beta}{\partial z} = K_1 (1 - \beta) \quad (9)$$

с граничными и начальными условиями

$$\begin{aligned}\beta &= \beta_0; \quad v_z(\xi, z) = 2Q/\pi R^2 [1 - (\xi/R)^2]; \quad v_z = 0 \text{ при } t=0; \\ \partial\beta/\partial z &= 0 \text{ при } z=L; \quad \partial v_z/\partial\xi = 0; \quad \partial\beta/\partial\xi = 0 \text{ при } \xi=0; \\ v_z &= 0, \quad v_\xi = 0 \text{ при } \xi=R,\end{aligned}$$

где  $\xi, z$  — текущие координаты в радиальном и осевом направлениях,  $R$  — радиус трубы,  $L$  — длина трубы,  $Q$  — расход, который считается постоянным:

$$Q = 2\pi \int_0^R \xi v_z d\xi \quad (10)$$

Так как в уравнении (9) не учитывается конвективный член, содержащий величину  $v_\xi$ , которая определяется из уравнения (8), последнее в дальнейшем не используется. Приведя уравнения (7)–(9) к безразмерному виду и интегрируя выражение (7) с учетом формулы (10), получим следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned}v &= \int_r^1 \frac{r dr}{\mu(\beta)} / \int_0^1 \frac{r^3 dr}{\mu(\beta)} \\ \frac{\partial\beta}{\partial\tau} + \varepsilon v \frac{\partial\beta}{\partial x} &= 1 - \beta \\ \Delta P &= \int_0^1 \left[ \int_0^1 \frac{r^3 dr}{\mu(\beta)} \right]^{-1} dx,\end{aligned}$$

где  $r, x$  — безразмерные координаты в радиальном и осевом направлениях,  $v$  — горизонтальная составляющая безразмерной скорости  $v=v_z/v_0$ ;  $v_0=Q/\pi R^2$ ;  $r=\xi/R$ ;  $x=z/L$ ;  $\varepsilon=v_0/K_1 L$ ;  $\tau=t/K_1$ ;  $P=p\pi R^4/2QL\mu(\beta)$ . Начальные и граничные условия для этих уравнений следующие:

$$\begin{aligned}\beta &= \beta_0; \quad v(r) = 2(1-r^2) \text{ при } \tau=0; \\ \partial\beta/\partial x &= 0, \quad \partial v/\partial x = 0 \text{ при } x=1; \quad \partial v/\partial r = 0, \\ \partial\beta/\partial r &= 0 \text{ при } r=0; \quad v=0 \text{ при } r=1\end{aligned}$$

Преобразования, описанные выше, в целом аналогичны использованным в работе [2].

Изменение вязкости додекалактама при изотермической полимеризации в зависимости от степени превращения  $\beta$  определяется формулой [3]

$$\mu(\beta) = K\beta^a(\beta/[A])^b + \mu_0, \quad (11)$$

где  $K, a, b$  — эмпирические константы,  $\mu_0$  — вязкость расплава мономера,  $[A]$  — концентрация активатора. Для рассматриваемого случая изотермической полимеризации при  $180^\circ$  константы имеют следующие значения:  $a \approx 1$ ;  $b \approx 2,3$ ;  $K = 0,025 \text{ Па}\cdot\text{s}$ ;  $\mu_0 = 0,01 \text{ Па}\cdot\text{s}$ .

Записанная система уравнений решалась численно на ЭВМ методом конечных разностей, итерациями по  $v$  и  $\beta$  на каждом шаге по времени  $\Delta\tau$ . На рис. 1 для  $[A] = 0,35$  и  $2,0$  мол. % приведены зависимости  $\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$  от степени превращения полимера на оси реактора для соответствующего сечения. Кривые 1 и 3 получены при рассмотрении течения в реакторе с учетом реокинетических эффектов, т. е. изменения вязкости по формуле (11), а кривые 2 и 4 отвечают пуазейлевому течению с учетом функции распределения времен пребывания, полученной в работе [9]. Следует отметить, что одна и та же степень превращения на оси соответствует различной удаленности от входа для реактора с пуазейлевым профилем скоростей и для реактора, в котором вязкость зависит от степени превращения так, как это происходит в действительности. Расчет показал, что для «живой» полимеризации при учете реального профиля скоростей,

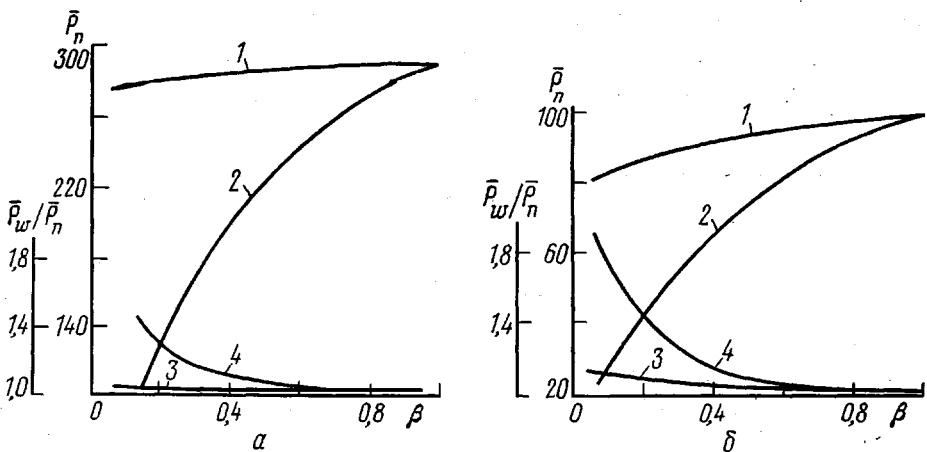


Рис. 1. Характеристики ММР в трубчатом реакторе в зависимости от степени превращения  $\beta$  на оси реактора для  $[A]=0,35$  (a) и 1 мол. % (b): 1 и 3 – значения  $\bar{P}_n$  и ширины ММР, полученные для реального изменения вязкости, 2 и 4 – те же значения при пуазейлевом профиле скоростей

отвечающего действительной реохимической картине изменения вязкости при полимеризации уже после достижения на оси реактора значения  $\beta \approx 0,1$ , такие характеристики ММР, как  $\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_w$ , изменяются незначительно (а величина  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$  приближается к единице), т. е. оказываются близкими к предельному состоянию реакционной массы. Очевидно, что характеристики, отвечающие модели пуазейлевого течения, не учитывающей реохимических эффектов зависимости  $\bar{P}_n$  (кривая 2) и  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$  (кривая 4) от  $\beta$ , существенно отличаются от кривых 1 и 3.

При сильной зависимости вязкости от  $\beta$  характерные профили можно схематически аппроксимировать так, как это изображено на рис. 2 [5]. Тогда характеристики ММР для «живой» полимеризации, определенные по формулам (4)–(6), равны

$$\begin{aligned}\bar{P}_n &= \delta[1 - a^2(1 - \beta_1)] = \delta[1 - B] \\ P_w &= 1 + \delta \left[ 1 - \frac{B\beta_1}{1 - B} \right] \\ s &= \bar{P}_w/\bar{P}_n = \left( \frac{1}{1 - B} \right) \frac{1}{\delta} + \left[ \frac{1}{1 - B} - \frac{B}{1 - B^2} \beta_1 \right],\end{aligned}$$

где  $a$  – ширина ступеньки профиля степени превращения, как показано на рис. 2;  $\beta_1$  – степень превращения слоя реагирующей массы, прилежащего к оси реактора, а  $\beta = 1$  – степень превращения слоя, прилежащего к стенке трубчатого реактора;  $B = a^2(1 - \beta_1)$ ;  $\delta = [M]_0/[P]_0$ .

Из последнего уравнения можно получить значения  $B$  (а следовательно, и  $a$ ) при заданных значениях  $\beta_1$  и  $s$

$$B = \frac{2s\delta - 1 - \delta(1 + \beta_1) \pm \sqrt{[1 - 2s\delta + \delta(1 + \beta_1)]^2 - 4s\delta(s\delta - 1 - \delta)}}{4s\delta}$$

Из условия

$$[1 - 2s\delta + \delta(1 + \beta_1)]^2 - 4s\delta(s\delta - 1 - \delta) \geq 0$$

следует

$$s \leq \left[ \frac{1/\delta + 1 + \beta_1}{2\sqrt{\beta_1}} \right]^2$$

Так как обычно  $\delta > 100$ , величина  $1/\delta \ll 1 + \beta_1$  и

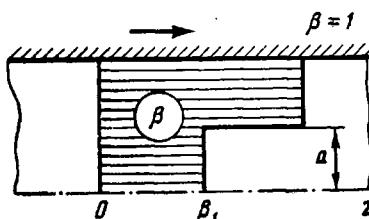
$$s \ll \frac{(1 + \beta_1)^2}{4\beta_1} \quad (12)$$

Это означает, что, вообще говоря, значения  $s$  нельзя задавать произвольно; они должны удовлетворять неравенству (12). При  $s = (1+\beta_1)^2/4\beta_1$  находим значения  $a$ , при которых достигается максимум значения  $s = \bar{P}_w/P_n$  при заданном  $\beta$ . Полученные результаты расчета для различных значений  $\beta$  приведены ниже.

$\beta_1$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$s$	3,00	1,80	1,41	1,23	1,13	1,07	1,03	1,01	1,00
$a$	0,67	0,65	0,62	0,60	0,58	0,56	0,54	0,53	0,51

Таким образом, учет реокинетических явлений, т. е. реального изменения вязкости реакционной массы в ходе полимеризации и обусловленного этим возникновения сложного профиля распределения времен пребывания реакционной массы в трубчатом реакторе ограниченной длины, приводит к существенно иным ММР и средним значениям ММ в каждом сечении реактора, чем это предсказывается простейшими моделями реактора.

Рис. 2. Схема аппроксимации характера изменения радиального распределения степени превращения по мере продвижения полимеризующейся массы вдоль реактора. Стрелка показывает направление течения



идеального вытеснения или реактора с пуазейлевым профилем течения. Что касается приведенного численного примера, то следует иметь в виду следующее: он относится к чистому случаю полимеризации «живых цепей» и не учитывает, что при высоких степенях конверсии лактамов вследствие реакций межцепного обмена в системе устанавливается поликонденсационное равновесие [10], естественно, сказывающееся на ММР получаемого продукта.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1972, с. 320.
- Malkin A. Ia., Zhirkov P. V., Kulichichin S. G. Polymer Engng Sci., in press.
- Малкин А. Я., Кулличихин С. Г., Иванова С. Л., Корчагина М. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 165.
- Малкин А. Я., Иванова А. Н., Иванова С. Л., Андрианова З. С. Инженерно-физический ж., 1978, т. 34, № 4, с. 636.
- Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Расчеты высокоеффективных полимеризационных процессов. М.: Химия, 1980, с. 312.
- Danckwerts P. V. Chem. Engng Sci., 1958, № 8, p. 93.
- Хастингс Н., Пикок Дж. Справочник по статистическим распределениям. М.: Статистика, 1980, с. 95.
- Бостанджиян С. А., Мержанов А. Г., Пручкина Н. М. Прикл. механика и техн. физика, 1968, № 5, с. 38.
- Ошмян В. Г., Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 12, с. 2780.
- Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л.: Наука, 1965.

Институт механики сплошных сред  
Уральского научного центра АН СССР

Поступила в редакцию  
15.X.1981

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

#### ON MOLECULAR MASS DISTRIBUTION DURING «LIVING» POLYMERIZATION COMPLICATED BY RHEOKINETIC EFFECTS

*Malkin A. Ya., Lavochnik Yu. B., Begishev V. P.*

#### S u m m a r y

The general theory of the calculation of molecular characteristics of the polymer synthesized by «living» polymerization in the tube reactor of the finite length is discussed. The feature of the calculation of MMD is taking into account both properly kinetic factors and rheokinetics of the reaction bulk. The example of the calculation of MMD in the cross-section of the reactor for the process of polymerization being described by kinetic equation of the first order is given.