

УДК 541(24+64):542.952

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
В КАСКАДЕ РЕАКТОРОВ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ**

Жирков П. В.

Дано макрокинетическое рассмотрение инициированием радикальной полимеризации в каскаде реакторов идеального смешения непрерывного действия. Анализируется изменение степени полимеризации и ширины ММР от эффективной константы полимеризации и константы инициирования, а также от скорости подачи реакционной смеси. Показано, что в технологической области изменения параметров степень полимеризации по ступеням каскада уменьшается. Обнаружено немонотонное изменение с расходом реагентов степени полимеризации и ширины ММР.

Большую часть полимеров получают в промышленности в каскаде реакторов смешения (ПЭНП, ПС и др.). В единую технологическую цепочку соединяются последовательно несколько аппаратов, в каждом из которых тем или иным способом производится гомогенизация реагирующей смеси. В данной работе продолжается анализ влияния макрокинетических факторов (протока реагентов и конструктивных особенностей технологической схемы (наличие ряда последовательно соединенных аппаратов)) на ММР полученного полимера при радикальной инициированной полимеризации, начатый в работах [1–4]. Простейшей моделью данной схемы является каскад реакторов идеального смешения непрерывного действия. В такой постановке можно провести полный анализ изменения степени полимеризации по ступеням каскада и расширения ММР за счет наложения различных (по ступеням каскада) фракций полимера. Полученные простые формулы могут использоваться для инженерного расчета ММР при радикальной полимеризации в качестве первого приближения или для оценки (сверху) величин ММР. Анализ качественных закономерностей полезен для понимания не только изотермического процесса, но и процесса, характеризующегося изменяющейся температурой на разных ступенях каскада.

Реактор идеального смешения непрерывного действия (РИСНД) рассматривается как устройство, на вход которого подается реакционная смесь с некоторыми значениями концентраций мономера и инициатора, а на выходе получается смесь нового состава с другими значениями концентраций реагентов.

Система уравнений, описывающих процесс, состоит из $2n$ однотипных уравнений для каждой из n ступеней каскада [2]

$$k_n(1-\eta_n)i_n^{\frac{1}{2}} - q(\eta_n - \eta_{n-1}) = 0 \quad (1)$$

$$-k_n i_n - q(i_n - i_{n-1}) = 0$$

с начальными условиями $\eta_0=0$, $i_0=1$.

Здесь $k_n=k_{\text{эфф}}[I]_0^{1/2}$ — эффективная константа скорости полимеризации; $i_n=[I]_n/[I]_0$, $[I]_0$, $[I]_n$ — начальная концентрация инициатора и его концентрация в реакторе n -й ступени каскада; $\eta_n=(M)_0-(M)_n)/[M]_0$, $[M]_0$, $[M]_n$ — начальная глубина превращения мономера и его глубина превращения в реакторе n -й ступени; q — объемный расход реагирующей

смеси на единицу объема реактора. Предполагается, что расход реагентов q постоянен для всех реакторов каскада.

Из системы (1) легко найти концентрации реагентов

$$i_n = \frac{Q i_{n-1}}{Q+1} = \frac{Q^n}{(Q+1)^n}, \quad \eta_n = \frac{k i_n^{1/2} + Q \eta_{n-1}}{k i_n^{1/2} + Q} \quad (2)$$

Здесь введены безразмерные параметры $k=k_a/k_{ia}$, $Q=q/k_{ia}$.

Если обрыв цепей происходит только диспропорционированием, то, пренебрегая реакцией передачи цепи, легко определить степень полимеризации как фракции, образующейся в реакторе каждой ступени P_{ct}^n , так и средней для всего полимера на выходе из n -го реактора \bar{P}_n . Согласно работе [5],

$$P_{ct}^n = \frac{[M]_0}{2[I]_0} \frac{\eta_n - \eta_{n-1}}{i_{n-1} - i_n}, \quad \bar{P}_n = \frac{[M]_0}{2[I]_0} \frac{\eta_n}{1 - i_n} \quad (3)$$

Для вычисления ширины распределения необходимо вычислить моменты ММР. Для распределения Флори (обрыв диспропорционированием) выражения нулевого, первого и второго моментов запишутся в виде

$$\begin{aligned} N_0 &= \int_0^\infty \frac{G_w(j) dj}{j} = \int_0^\infty \frac{1}{\eta_n} \sum_{i=1}^n (\eta_i - \eta_{i-1}) \frac{\exp(-j/P_i)}{P_i^2} dj = \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i - \eta_{i-1}}{\eta_n} \int_0^\infty \frac{\exp(-j/P_i)}{P_i^2} dj = \frac{1}{\eta_n} \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i - \eta_{i-1}}{P_{ct}^i} \\ N_1 &= \frac{1}{\eta_n} \sum_{i=1}^n (\eta_i - \eta_{i-1}) = 1 \quad (4) \\ N_2 &= \frac{2}{\eta_n} \sum_{i=1}^n P_{ct}^i (\eta_i - \eta_{i-1}) \end{aligned}$$

Здесь $G_w(j)$ – весовая функция ММР, j – число звеньев мономера в молекуле полимера.

Из выражений (4) определяются [5] значения среднечисленной \bar{P}_n и средневесовой \bar{P}_w степени полимеризации полимера на выходе из n -го реактора и ширина ММР, равная \bar{P}_w/\bar{P}_n

$$\begin{aligned} \bar{P}_n &= \frac{N_1}{N_0} = \frac{\eta_n}{\sum_{i=1}^n \frac{\eta_i - \eta_{i-1}}{P_{ct}^i}} = \frac{[M]_0 \eta_n}{2[I]_0 (1 - i_n)} \\ \bar{P}_w &= \frac{N_2}{N_1} = \frac{2}{\eta_n} \sum_{i=1}^n P_{ct}^i (\eta_i - \eta_{i-1}) \quad (5) \end{aligned}$$

Выражения (2), (3) и (5) полностью формулируют задачу и позволяют провести полный анализ влияния макрокинетических факторов на ММР продуктов. Необходимо отметить, что выражения, аналогичные (4) и (5), получаются и для других типов распределения (распределение Шульца, смешанный вариант), поэтому проводимый далее анализ применим качественно не только к распределению Флори, но и к уширению любого типа ММР в каскаде РИСНД.

Изменение концентраций на выходе из реактора любой ступени с ростом расхода (скорости подачи реагентов) представляет монотонно убывающую кривую с очевидными пределами: при $Q \rightarrow 0$ $i_n \rightarrow 0$, $\eta_n \rightarrow 1$ (все вещество прореагировало), при $Q \rightarrow \infty$ $i_n \rightarrow 1$, $\eta_n \rightarrow 0$ (реакция отсутствует) (рис. 1). В отличие от реактора периодического действия мономер может реагировать полностью, до $\eta=1$. С увеличением расхода глубина превращения

мономера изменяется медленнее, чем линейно, поэтому производительность реактора $\eta_n Q$ непрерывно возрастает.

При движении реагирующей смеси по каскаду реакторов (увеличение n) концентрация полимера возрастает на все меньшую величину (формулы (2) по существу описывают геометрическую прогрессию). Чем меньше расход, тем меньшее число аппаратов целесообразно включать в каскад (рис. 2). Напротив, при высоких скоростях подачи изменение концентрации полимера от ступени к ступени выравнивается. Как видно из рис. 1, существует некоторый диапазон изменения расходов, в котором концентрация полимера (глубина превращения мономера η) значительно изменяется как с расходом, так и по ступеням каскада. В зависимости от от-

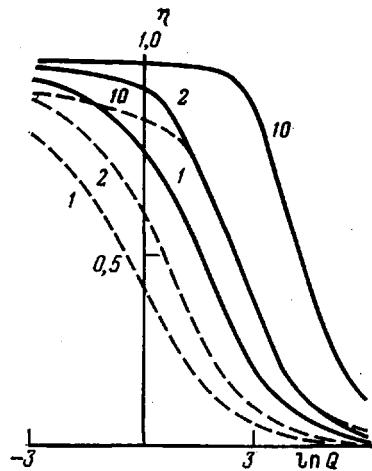


Рис. 1

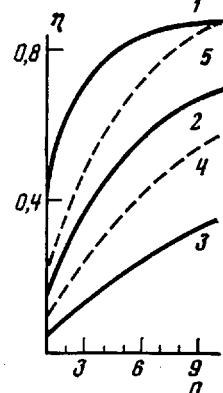


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость глубины превращения мономера η (концентрации полимера) от величины скорости подачи реагентов Q . Здесь и на рис. 3–5 цифры обозначают номер реактора в каскаде; сплошные линии – расчет при $k=5$, штриховые линии – при $k=1$

Рис. 2. Изменение концентрации полимера по каскаду реакторов: 1 – $k=1, Q=1$; 2 – $k=1, Q=5$; 3 – $k=1, Q=20$; 4 – $k=2, Q=20$; 5 – $k=5, Q=20$

ношения $k_{\text{п}}/k_{\text{и}}$ этот интервал расходов $Q \approx 2–20$. По-видимому, именно в этих пределах изменения скорости подачи реагентов целесообразно вести радикальную полимеризацию в каскаде реакторов смешения.

Важнейшим параметром при оптимизации работы технологической схемы является качество получаемого полимера, т. е. прежде всего его ММР. Рассмотрим, как изменяется с расходом средняя степень полимеризации фракции на каждой ступени каскада $P_{\text{ср}}^n$. Из формулы (3) можно найти, что зависимость $P_{\text{ср}}^n(Q)$ имеет минимум при величине расхода

$$Q_{\min} = \frac{1}{4k^2 - 1} \quad (\text{при } k > 1/2). \quad \text{Кривая } P_{\text{ср}}^n(Q) \text{ имеет минимум и для следующих ступеней каскада при } k > 1/2.$$

Предел, к которому стремится значение $P_{\text{ср}}^n$ при $Q \rightarrow \infty$, – это начальная степень полимеризации $P_0 = \frac{k_{\text{п}}}{k_{\text{и}}} \cdot \frac{[M]_0}{2[I]_0}$, так как при этом $\eta = 0$.

Предельное значение $P_{\text{ср}}^n$ при $Q \rightarrow 0$ различно для разных n в зависимости от величины k . Для первой ступени всегда $P_{\text{ср}}^1 = P(\eta=1) = [M]_0/2[I]_0$ при $Q \rightarrow 0$ (вся смесь прореагировала).

Если мономер расходуется в реакции быстрее инициатора $w_{\text{п}} = k_{\text{п}}(1-\eta_n)i_n^{1/2} > w_{\text{и}} = k_{\text{и}}i$, то к концу реакции образуются относительно короткие цепочки полимера, $P_{\text{ср}}^n < P_{\text{ср}}^1$. Следовательно, в этом случае $P_{\text{ср}}^n \rightarrow [M]_0/2[I]_0$ при $Q \rightarrow 0$. Если, напротив, к концу реакции быстрее расходуется инициатор, то при завершении полимеризации образуются

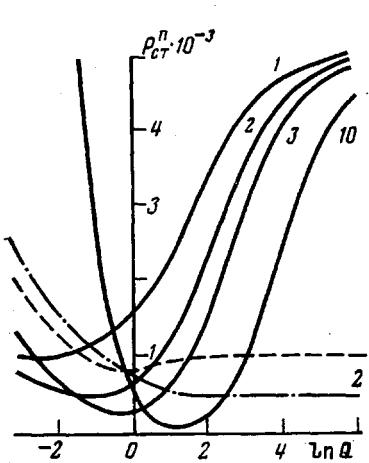


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени полимеризации в отдельном реакторе от скорости подачи реагентов. Штрихпунктирная линия – расчет при $k=0,5$

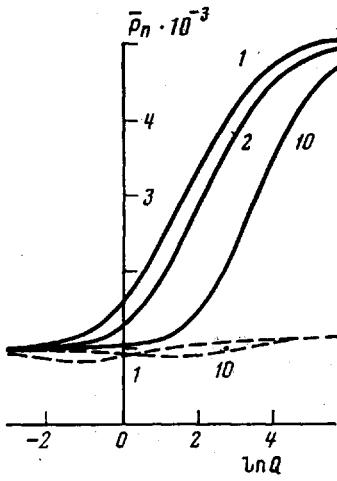


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость степени полимеризации на выходе из реактора от скорости подачи реагентов

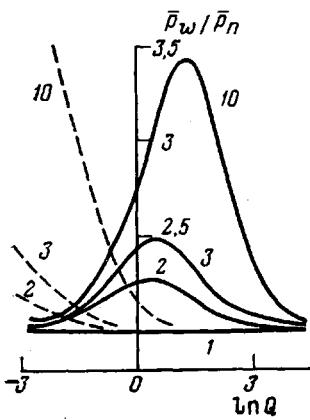


Рис. 5

Рис. 5. Изменение ширины ММР в зависимости от скорости подачи реагентов

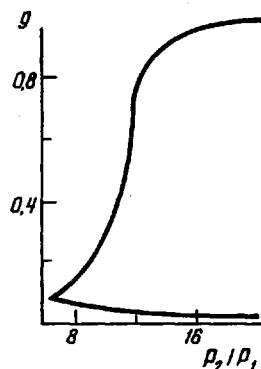


Рис. 6

Рис. 6. Область существования бимодального ММР при наличии двух фракций полимера с распределением Флори

очень длинные полимерные цепочки и при $Q \rightarrow 0$ $P_{ct}^n \rightarrow \infty$. Ввиду различного кинетического закона расходования мономера и инициатора ($w_n \sim [M]_n \sqrt{[I]}_n$, $w_i \sim [I]$) соотношение между w_n и w_i изменяется с глубиной превращения при фиксированном отношении k . Поэтому для различных значений n могут существовать различные пределы P_{ct}^n при $Q \rightarrow 0$ для одного значения k , что хорошо видно из рис. 3.

Анализ отношений P_{ct}^1/P_0 и P_{ct}^1/P_{ct}^2 показывает, что по ступеням каскада возможен как рост степени полимеризации, так и ее уменьшение ($P_{ct}^1 = \bar{P}_i = P_i$).

$\frac{P_i}{P_0} = \frac{Q+1}{k\sqrt{Q}(Q+1)}$, откуда $P_i > P_0$ при $k < Q+1 - \sqrt{Q(Q+1)} \leq 1$. Таким образом, при $(k_n/k_i) > 1$ всегда $P_i < P_0$.

$$\frac{P_i}{P_{ct}^2} = \frac{Q(k+Q+1)}{(Q+1)\sqrt{Q}(Q+1)} \text{ откуда } P_{ct}^2 > P_i \text{ при } k < (Q+1) \left(\sqrt{\frac{Q+1}{Q}} - 1 \right),$$

т. е. при любом отношении k_n/k_{n-1} существуют значения расхода (малые), когда $\bar{P}_n^2 > P_1$.

Средняя степень полимеризации на выходе из n -го реактора \bar{P}_n («общая степень полимеризации») имеет два очевидных предела. $\bar{P}_n \rightarrow P_0 = k([M]_0/2[I]_0)$ при $Q \rightarrow \infty$ и $\bar{P}_n \rightarrow ([M]_0/2[I]_0)$ при $Q \rightarrow 0$. Результаты расчетов, приведенные на рис. 3–5, были получены для фиксированной величины $[M]_0/2[I]_0 = 1000$, поэтому при $k \neq 1$ $\bar{P}_n(Q \rightarrow 0)$ и $\bar{P}_n(Q \rightarrow \infty)$ не совпадают.

Общая степень полимеризации \bar{P}_n (как и ширина ММР) определяется соотношением полученных в каждом реакторе весов фракций $\eta_n - \eta_{n-1}$ и их степеней полимеризации P_{ct}^n . Величина \bar{P}_n является, таким образом, суммарной (интегральной), что определяет более слабое, менее характерное по сравнению с P_{ct}^n изменение $\bar{P}_n(Q, n)$ (рис. 3, 4). Исчезают некоторые минимумы, отсутствует резкий рост степени полимеризации при $Q \rightarrow 0$.

При высоких скоростях подачи степень полимеризации в первом реакторе ближе к начальной, чем в n -м ($P_0 < P_1 < \bar{P}_n$ при $k < 1$ и $\bar{P}_n < P_1 < P_0$ при $k \geq 1$). При малых расходах, напротив, P_1 дальше от предельной степени полимеризации $[M]_0/2[I]_0$ ($P_1 < \bar{P}_n < ([M]_0/2[I]_0)$ при $k < 4$ и $([M]_0/2[I]_0) < \bar{P}_n < P_1$ при $k > 4$). Этот результат легко объясним: при высоких расходах с увеличением глубины превращения мономера (а следовательно, и при движении реагентов по каскаду) система удаляется от начального состояния, в том числе \bar{P}_n от P_0 . При $Q \rightarrow 0$ с ростом концентрации полимера (с увеличением n) система приближается к конечному состоянию, $\bar{P}_n \rightarrow ([M]_0/2[I]_0)$ (рис. 4).

Минимумы зависимости $\bar{P}_n(Q)$ существуют в довольно узкой области параметров: $0,5 < k < 5$, $0,2 < Q < 5$.

Отметим специально, что в наиболее важной для технологии области $k \geq 1$, $2 < Q < 20$ степень полимеризации на выходе из реактора \bar{P}_n уменьшается от первого к последующим реакторам каскада. Уменьшение \bar{P}_n тем значительнее, чем больше отношение $k = k_n/k_{n-1}$ (на рис. 4, б при $k = 5 P_1/\bar{P}_{10} \approx 3$).

ММР расширяется тем больше, чем значительнее различие в степени полимеризации фракций, составляющих конечный продукт, и чем ближе друг к другу относительный вес каждой фракции. При малых расходах возможно существенное расширение распределения на высоких (больших n) ступенях каскада, если $k_n/k_{n-1} \leq 1$. Это связано с израсходованием инициатора и образованием очень длинных цепей полимера. Если же к концу реакции мономер и инициатор расходуются примерно одинаково (для $n \leq 10$ при $k > 4$), то расширение ММР при $Q \rightarrow 0$ не наблюдается (рис. 5).

При очень высоких скоростях подачи реагентов $Q \rightarrow \infty$ ($P_w/P_n \rightarrow 2$) на любой ступени каскада, поскольку реакция происходит на мизерную глубину и система практически остается в начальном состоянии при $\eta \approx 0$.

Поведение ширины распределения \bar{P}_w/\bar{P}_n при промежуточных расходах определяется величиной отношения $K = k_n/k_{n-1}$. При малых значениях k с ростом расхода наблюдается монотонное падение $(\bar{P}_w/\bar{P}_n)(Q)$. В этом случае с увеличением Q степень полимеризации n -й фракции падает и приближается к P_1 много быстрее, чем растет ее весовая доля (рис. 1, 3).

При $k > 1$ зависимость $(\bar{P}_w/\bar{P}_n)(Q)$ немонотонна и проходит через максимум (рис. 5, б). Это определяется тем, что с ростом расхода вначале растет и различие между степенями полимеризации фракций на разных ступенях каскада P_{ct}^n (рис. 3) и весовые доли n -х фракций $(\eta_n - \eta_{n-1})/\eta_n$ (рис. 1). Затем рост расхода ведет к сближению величин P_{ct}^n ($P_{ct}^n \rightarrow P_0$ при $Q \rightarrow \infty$). Чем больше величина отношения k , тем больше величина максимума \bar{P}_w/\bar{P}_n (рис. 5, б). При этом с увеличением номера реактора n максимум смещается к большим расходам (растет относительная доля высоких (по n) фракций).

Представляет интерес вопрос о возможности возникновения бимодального или мультиомодального ММР при проведении радикальной полимеризации в каскаде РИСНД. В работе [1] было показано, что при наличии

двух фракций с различными степенями полимеризации P_1 и P_2 (распределение Флори) бимодальное ММР возможно при $(P_2/P_1) > 3 + 2\sqrt{2}$. Область существования бимодальности показана на рис. 6 (g — весовая доля низкомолекулярной фракции). Расчеты показывают, что при изотермическом процессе бимодальное (а тем более мультиомодальное) ММР не образуется. При достаточном отношении P_2/P_1 слишком мала доля высокомолекулярной фракции (рис. 1, 3).

При неизотермическом процессе, когда температура реагентов повышается во втором реакторе и соответственно сильно уменьшается степень полимеризации, бимодальное ММР вполне возможно [1], что и наблюдается, например, при промышленной двухступенчатой полимеризации стирола [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Жирков П. В. Хим. физика, 1982, № 5, с. 657.
2. Жирков П. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 11, с. 809.
3. Жирков П. В., Дастан С. П., Карап А. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1405.
4. Жирков П. В. Хим. физика, 1984, № 6, с. 900.
5. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978. 320 с.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12.III.1985

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION FOR ISOTHERMAL RADICAL POLYMERIZATION IN THE CASCADE OF IDEAL MIXING REACTORS

Zhirkov P. V.

Summary

Macrokinetics of initiated radical polymerization in the cascade of ideal mixing continuous reactors is described. The dependences of the degree of polymerization and MMD width on the effective polymerization constant and initiation constant and on the rate of the reaction mixture supply are analysed. In the technological region of the change of parameters the degree of polymerization is shown to be decreased on steps of the cascade. The nonmonotonous change of the degree of polymerization and MMD width with consumption of reagents is observed.