

УДК 541(24+64)

© 1991 г. Г. И. Литвиненко, А. А. Арест-Якубович,  
В. Л. Золотарев

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В НЕПРЕРЫВНЫХ ПРОЦЕССАХ БЕЗОБРЫВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

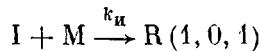
Проведен расчет средних ММ и ММР полимеров, образующихся в непрерывных процессах анионной полимеризации в отсутствие кинетического обрыва цепей; определены основные отличия характеристик полимеров, получаемых в непрерывных и периодических процессах. Проанализировано влияние медленного инициирования и реакций передачи цепи на растворитель и полимер. Определен режим получения полимера с наибольшей среднечисленной ММ при протекании передачи цепи на растворитель. Для случая передачи цепи на полимер в отличие от периодического процесса обнаружена возможность гелеобразования; обсуждены условия его подавления.

Как известно, принципиальная возможность протекания процессов полимеризации без кинетического обрыва цепей была впервые экспериментально установлена Медведевым [1]. В последующем была доказана широкая распространенность этого явления в анионной полимеризации [2], что стимулировало бурное развитие исследований подобных процессов и в конечном счете привело к созданию целой отрасли промышленности, базирующейся на их использовании. К настоящему времени достаточно хорошо изучены основные закономерности, определяющие молекуллярно-массовые характеристики как «живущих» полимеров (т. е. полимеров, образующихся при отсутствии каких бы то ни было актов ограничения цепей), так и полимеров, образующихся при протекании различных реакций передачи цепи (на мономер, растворитель, полимер и т. п.) [2–6].

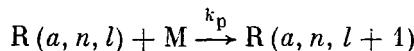
Однако практически все теоретические исследования относятся к периодическим процессам, т. е. процессам, протекающим при однократной загрузке реагентов в реактор. Непрерывные же процессы почти не рассматривали, если не считать единичных примеров моделирования некоторых конкретных процессов с использованием эмпирических параметров [7] и общих указаний на то, что образованный в непрерывном процессе полимер должен иметь наиболее вероятное ММР [2]. В то же время отмечали, что в системах с долгоживущими активными центрами в отличие, например, от радикальной полимеризации переход от периодических условий (в которых, как правило, проводятся лабораторные исследования) к непрерывным (в которых реализуется большинство промышленных процессов) должен оказывать существенное влияние на ММР полимера [8]. В связи с этим представляется важным теоретически исследовать основные особенности непрерывных безобрывных процессов.

Рассмотрим процесс безобрывной гомогенной полимеризации, протекающей в каскаде из  $k$  реакторов идеального смешения. В общем случае, когда в системе помимо реакций инициирования и роста протекают реакции передачи цепи на растворитель и полимер, макромолекулу  $R(a, n, l)$  можно охарактеризовать числом  $a$  активных центров, числом разветвлений  $n$  и числом  $l$  содержащихся в ней мономерных звеньев. Кинетическая схема процесса состоит из следующих стадий (предполагается, что в системе присутствуют активные центры только одного типа или происходит

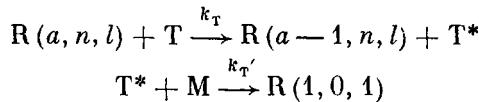
быстрый обмен между разными типами активных центров):  
инициирование



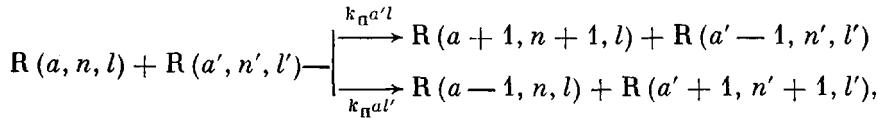
рост цепи



передача цепи на растворитель (ПЦР), состоящая из двух последовательных актов



передача цепи на полимер (ПЦП)



где I — инициатор, M — мономер, T — передатчик цепи,  $k_T' \gg k_T$ .

Система уравнений, описывающая изменение концентрации реагентов и распределение макромолекул по длинам, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d[R_i(a, n, l)]}{dt} &= \frac{[R_{i-1}] - [R_i]}{\tau} - a k_{p,i} [M_i] \frac{\partial [R_i]}{\partial l} + \\ &+ k_{n,i} l (N_0 - [I_i]) \{ [R_i(a - 1, n - 1, l)] - [R_i(a, n, l)] \} + \\ &+ \{ k_{n,i} (M_0 - [M_i]) + k_{T,i} [T] \} \{ (a + 1) [R_i(a + 1, n, l)] - a [R_i(a, n, l)] \} + \\ &+ k_{n,i} [M_i] [I_i] \delta(l) \delta_{a,i} \delta_{n,0} + k_{T,i} [T] (N_0 - [I_i]) \delta(l) \delta_{a,i} \delta_{n,0} \quad (1) \\ \frac{d[M_i]}{dt} &= \frac{[M_{i-1}] - [M_i]}{\tau} - k_{p,i} [M_i] (N_0 - [I_i]) - k_{n,i} [M_i] [I_i] \\ \frac{d[I_i]}{dt} &= \frac{[I_{i-1}] - [I_i]}{\tau} - k_{n,i} [M_i] [I_i] \end{aligned}$$

Первый член в правой части уравнения для R описывает вход и выход макромолекул из  $i$ -го реактора каскада ( $i = 1, 2, \dots, k$ ), второй — изменение длины макромолекул в результате роста цепи, два последующих — изменение  $a$  и  $n$  в результате реакций ПЦР и ПЦП, предпоследнее слагаемое представляет собой скорость образования первичных линейных макромолекул в результате инициирования, и, наконец, последнее — образование линейных цепей в результате реакции ПЦР. В системе (1)  $\tau = V/Q$  — среднее время пребывания в одном реакторе;  $Q$  — объемный входной поток в реактор;  $V$  — объем реактора;  $M_0$  и  $N_0$  — концентрации мономера и активных центров на входе в каскад. Поскольку температуры в реакторах могут различаться, константы скоростей реакций также имеют индекс  $i$ . Так как среднее значение  $l$  много больше единицы, рассмотрение ведется в приближении непрерывного изменения  $l$ .

Решение системы (1) позволяет определить как ММР образующегося полимера, так и его средние характеристики. Полученные результаты будут, естественно, справедливы при любом механизме процесса, однако поскольку в промышленных непрерывных технологиях из числа безобрывных процессов наибольшее распространение получили анионные, последующее рассмотрение важнейших частных случаев проведено именно для этих процессов.

**Мгновенное инициирование, реакции ограничения цепи отсутствуют.** В этом случае можно считать  $[I_i] = 0$  ( $i = 1, 2, \dots, k$ ); в процессе образу-

ются только линейные цепи с одним активным центром, т. е.  $R(a, n, l) = R(l) \delta_{n,0} \delta_{a,1}$ . Система (1) сводится к уравнениям

$$\begin{aligned}\frac{d[M_i]}{dt} &= \frac{[M_{i-1}] - [M_i]}{\tau} - k_{p,i}[M_i]N_0 \\ \frac{d[R_i]}{dt} &= \frac{[R_{i-1}] - [R_i]}{\tau} - k_{p,i}[M_i]\frac{\partial[R_i]}{\partial l} + N_0\delta(l)\delta_{i,1}\end{aligned}\quad (2)$$

Из решения системы (2) для стационарного режима легко получить следующие соотношения для зависимости среднечисленной  $\bar{P}_n$ , средневесовой  $\bar{P}_w$  степеней полимеризации (СП) и коэффициента полидисперсности  $K = \bar{P}_w/\bar{P}_n$  от конверсии мономера в  $i$ -м реакторе  $u_i = 1 - M_i/M_0$ :

$$\begin{aligned}\bar{P}_{n,i} &= \beta u_i, \quad \bar{P}_{w,i} = \frac{2\beta}{u_i} \sum_{j=1}^i u_j(u_j - u_{j-1}) \\ K &= \frac{2}{u_i^2} \sum_{j=1}^i u_j(u_j - u_{j-1}),\end{aligned}\quad (3)$$

где параметр  $\beta = M_0/N_0$  соответствует теоретической степени полимеризации для периодического процесса при полной конверсии мономера. Распределение цепей по длинам, определенное из решения системы (2), описывается выражением

$$R_i(l) = \frac{(-1)^{i+1}N_0}{\beta} \left( \prod_{j=1}^i \varepsilon_j \right) \sum_{j=1}^i \frac{\exp(-\varepsilon_j l / \beta)}{\prod_{\substack{j'=1 \\ j \neq j'}}^i (\varepsilon_j - \varepsilon_{j'})}, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_i = (u_i - u_{i-1})^{-1}$ . При проведении процесса в одном реакторе ( $k=1$ ) уравнение (4) переходит в распределение Флори  $R(l) = \frac{N_0}{\beta u} \exp(-l/\beta u)$

с  $K=2$ , что соответствует полученному ранее [2]. Отметим, что в периодическом процессе, как известно, образуется монодисперсный полимер с  $\bar{P}_n = \beta u$ ,  $K=1$  [2]. Характер изменения ММР при увеличении числа реакторов зависит от распределения конверсии, т. е. в конечном счете температуры по реакторам. Из условия минимума  $K$  легко показать, что при данной конверсии на выходе  $u_k = U$  наиболее узкое ММР реализуется в режиме равного распределения конверсий (РРК) по реакторам  $u_i = \frac{i}{k}U$ .

При этом выражение (4) для  $R$  упрощается

$$R_i(l) = \frac{N}{\beta u_1} \frac{\exp(-l/\beta u_1)}{(i-1)!} \left( \frac{l}{\beta u_1} \right)^{i-1},$$

а  $K=1+k^{-1}$  и не зависит от конверсии на выходе.

Полимер, образующийся в режиме РРК, имеет минимальную теоретически возможную в стационарном режиме полидисперсность (в нестационарных условиях можно получить полимер с более узким ММР, но для этого необходимо изменять подачу реагентов во времени по сложным программам [9]), однако на практике такой режим трудноуправляем и редко встречается; более близок к реальным условиям и хорошо поддается анализу изотермический режим (температуры во всех реакторах одинаковы). Для него из выражений (3) получим

$$P_{n,i} = \beta u_i, \quad P_{w,i} = 2\beta \left\{ 1 - \frac{1 + (\varphi + 1)^{-i}}{\varphi + 2} \right\}, \quad (5)$$

где  $\varphi = k_p N_0 \tau$ ,  $u_i = 1 - (\varphi + 1)^{-i}$ . Из выражения (5) следует, что в изотермическом режиме в отличие от режима РРК полидисперсность полимеров за-

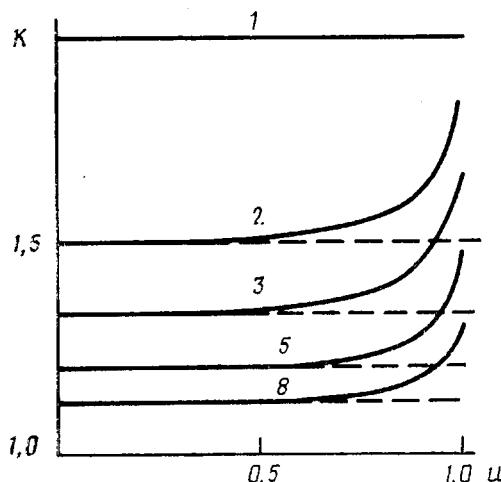


Рис. 1. Зависимость коэффициента полидисперсности от конверсии на выходе для режимов РРК (штриховые) и изотермического (сплошные линии). Здесь и на рис. 2, 3, 5 цифры у кривых соответствуют числу реакторов в каскаде

висит от величины конечной конверсии. Значения  $K$  для обоих режимов приведены на рис. 1, из которого видно, что заметные различия между ними проявляются лишь при высоких значениях конверсии на выходе. Как показывает анализ, кривые ММР в обоих режимах при не очень высоких конверсиях ( $U \leq 50-60\%$ ) довольно близки. Пик ММР в режиме РРК независимо от числа реакторов приходится на одно и то же значение  $l = \beta U$ , в то время как в изотермическом режиме с увеличением числа реакторов в каскаде сначала наблюдается сдвиг пика в сторону меньших  $l$ , а при дальнейшем увеличении  $k$  происходит приближение максимума к  $l = \beta U$ .

Таким образом, в отличие от периодического процесса получение полимеров с узким ММР в непрерывных условиях даже в отсутствие побочных реакций является весьма сложной задачей. Сужению ММР при всех режимах способствует увеличение числа реакторов (что тривиально, так как процесс приближается к периодическому) и (в изотермическом режиме) максимальное снижение конверсии в первом реакторе. Для оценки минимально возможной полидисперсности  $K$  при заданном значении конверсии в первом реакторе  $u_1$  можно использовать вытекающее из выражения (3) соотношение

$$K \xrightarrow{k \gg 1} \frac{2}{2 - u_1}$$

Практически важным следствием расширения ММР в непрерывном процессе по сравнению с периодическим является возникновение высокомолекулярной фракции, т. е. полимера, СП которого в несколько раз превышает среднее значение. При проведении процесса в одном реакторе весовая доля  $q_r$  фракции, содержащей макромолекулы с  $\text{СП} > r\bar{P}_n$ , будет равна  $q_r = (r+1)e^{-r}$ .

Значения  $q_r$  для  $r=5$  приведены в таблице для разных вариантов осуществления процесса. В реальных промышленных реакторах доля такого «сверхвысокомолекулярного» полимера, который может явиться источником образования нерастворимых фракций, геля и т. п., вследствие неидеальности смешения, наличия застойных зон и т. д. может быть еще выше.

Ниже рассматривается влияние на ММР других стадий кинетической схемы.

**Медленное инициирование.** Замедление стадии инициирования приводит к неполному превращению инициатора в растущие цепи и соответственно к росту СП полимера по сравнению со случаем мгновенного инициирования (при равных конверсиях).

**Массовая доля фракции, имеющей  $\overline{P}_n > 5\overline{P}_n$ , при анионной полимеризации в каскаде реакторов смешения**

Число реакторов	Изотермический режим при конверсии на выходе		Режим равного распределения конверсий при любой конверсии на выходе
	0,9	0,95	
1	0,04	0,04	0,04
2	0,012	0,027	0,003
3	0,003	0,014	$2 \cdot 10^{-4}$

Для изотермического стационарного режима из системы (1) получим следующие выражения для средних СП, а также доли  $y_i = [T_i]/N_0$  непрореагировавшего инициатора в зависимости от номера реактора  $i$ :

$$P_{n,i} = \frac{\beta u_i}{1-y_i}, \quad P_{w,i} = \frac{2\beta\varphi}{u_i} \sum_{j=1}^i u_j(1-u_j)$$

$$y_i = (1-k_n/k_p)^{-1} \left( 1 - \frac{u_i - u_{i-1}}{\varphi(1-u_i)} \right),$$

причем связь между параметрами  $\varphi = k_p N_0 \tau$  и  $u_i$  определяется в данном случае из уравнения

$$\varphi^2(1-u_i) - \varphi(u_i - u_{i-1}) + \left( \frac{1-u_{i-2}}{1-u_{i-1}} - \frac{1-u_{i-1}}{1-u_i} \right) \frac{k_p}{k_n \beta} = 0$$

На рис. 2 приведены результаты расчета зависимости  $y$  от отношения  $k_n/k_p$ . Видно, что влияние замедления инициирования становится заметным при  $k_n/k_p < 10^{-2}$  (для сравнения отметим, что, как показывают оценки по данным работы [10], в наиболее распространенном промышленном процессе такого типа — полимеризация бутадиена под действием *n*-бутиллития в углеводородной среде,  $k_n/k_p$  имеет значение  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ ). Доля непрореагировавшего инициатора и соответственно завышение  $\overline{P}_n$  в непрерывном процессе выше, чем в периодическом; увеличение числа реакторов в каскаде приводит к некоторому уменьшению  $y$  и  $K$ .

Приведенные выше соотношения получены в предположении о первом порядке реакций роста и инициирования по активным центрам, в то время как для большинства промышленных процессов, в том числе литий-инициированной полимеризации бутадиена, характерны дробные порядки вследствие ассоциации как исходного инициатора, так и растущих цепей. Однако можно показать, что все соотношения остаются справедливыми при замене в параметре  $\varphi$  концентрации  $N_0$  на концентрацию неассоциированных активных центров.

**Передача цепи на растворитель.** Влияние реакций ПЦР проявляется в снижении средних СП образующегося полимера. Подробно этот случай рассмотрен в работе [11]. Приведены здесь основные выводы, имеющие наибольший практический интерес.

Для  $\overline{P}_n$  из системы (1) для случая ПЦР получено выражение

$$P_{n,i} = \beta u_i \left[ 1 + \sum_{j=1}^i \gamma_j \frac{u_j - u_{j-1}}{1-u_j} \right],$$

где параметр  $\gamma = k_t[T]/k_p N_0$  характеризует интенсивность реакции ПЦР. Из анализа этого выражения определен температурный режим, обеспечивающий получение максимального значения  $\overline{P}_n$  при заданной конверсии на выходе из каскада. В этом режиме конверсии  $u_i$  должны быть связаны соотношением

$$\gamma_i(1-u_{i-1})(1-u_{i+1}) = \gamma_{i+1}(1-u_i)^2 \quad (i=1, 2, \dots, k-1; u_k=U)$$

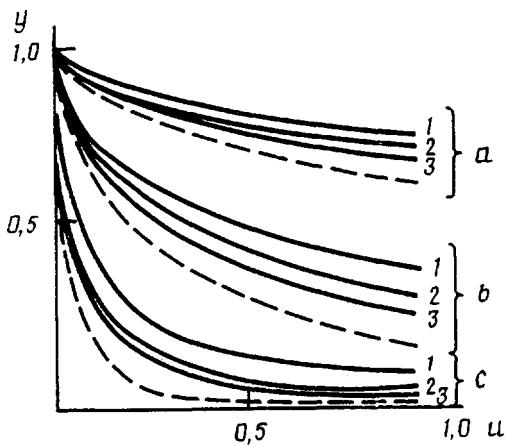


Рис. 2. Зависимость доли непрореагированного инициатора от конечной конверсии при значениях  $k_n/k_p$ , равных  $10^{-4}$  (a),  $10^{-3}$  (b),  $10^{-2}$  (c). Здесь и на рис. 3–5 штриховые линии – периодический процесс

Если разности энергий активации стадий роста и передачи цепи незначительны, условию максимума  $\bar{P}_n$  отвечает изотермический режим ( $\gamma_i = \gamma = \text{const}$ ,  $u_i = 1 - (\varphi + 1)^{-i}$ ). Для него в стационарном состоянии имеем

$$\begin{aligned} \bar{P}_{n,i} &= \frac{\beta u_i}{1+i\gamma\varphi} \\ \bar{P}_{n,i} &= \frac{2\beta}{1-\gamma} \left\{ \frac{1-(1-u_i)(1+\gamma\varphi)^{-i}}{u_i(\gamma\varphi+\gamma+1)} - \frac{2-u_i}{\varphi+2} \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

Из анализа формул (6) следует, что в непрерывном процессе  $\bar{P}_n$  всегда ниже, чем в периодическом [3], особенно при высокой конверсии. При этом если в периодическом процессе при  $u \rightarrow 1$   $\bar{P}_n$  стремится к некоторому ненулевому пределу, то в непрерывном с повышением конверсии  $\bar{P}_n$  может падать до 0. Значение  $\bar{P}_n$  в непрерывном процессе при не очень высоких конверсиях и  $\gamma$  может оказаться выше, чем в периодическом.

Коэффициент полидисперсности  $K$  в первом реакторе независимо от конверсии и  $\gamma$  равен 2, в то время как в периодическом процессе при высоких  $\gamma$   $K$  может достигать 4–6 и выше [4]. Типичные кривые ММР полимера, образованного в непрерывном процессе, приведены на рис. 3, а характер изменения  $K$  в зависимости от числа реакторов и  $\gamma$  виден из рис. 4.

При протекании реакции ПЦР происходит переход активных центров с первичных макромолекул, выросших на исходном инициаторе, на растворитель. Следствием этого является снижение доли активных макромолекул, способных к дальнейшим превращениям, в общей массе полимера. Величина  $q_a$  массовой доли активного полимера составляет в изотермическом режиме

$$q_a = \frac{1}{(1-\gamma)u_i} [(1+\gamma\varphi)^{-i} - (1-u_i)] \quad (7)$$

Из выражения (7) следует, что уже при  $\gamma=0,1$  (что для типичных значений  $\beta=(1-2) \cdot 10^3$  соответствует весьма малому отношению  $k_t/k_p = (0,5-1) \cdot 10^{-4}$ ) заметная доля полимера оказывается неактивной к моменту выхода из каскада. Следовательно, такие системы непригодны для последующего введения функциональных групп, снимающих агентов, синтеза блок-сополимеров и т. п.

**Передача цепи на полимер.** Так как общее число цепей в реакторе реакция ПЦП не изменяет, среднечисленная СП в установившемся изотермическом режиме при протекании ПЦП будет такой же, как и в отсутствие ее, однако реакция ПЦП приводит к образованию вместо линейного разветвленного полимера. Из системы (1) найдем среднее число разветвле-

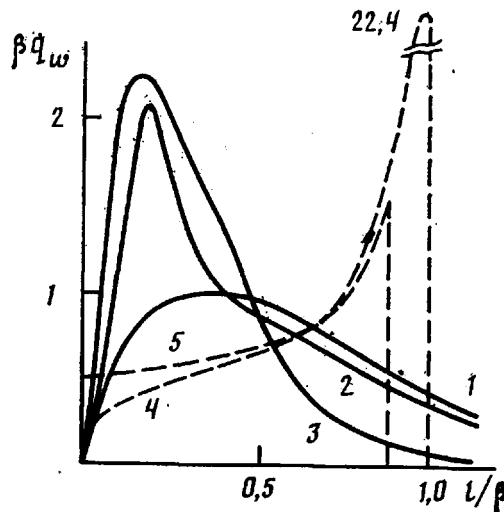


Рис. 3. Сравнение ММР полимеров, образующихся в периодическом и непрерывном процессах в условиях ПЦР при  $\gamma=0,5$ . 1-3 – непрерывный процесс ( $u_k=0,9$ ); 4, 5 – периодический процесс при конверсии 0,9 (4) и 1 (5)

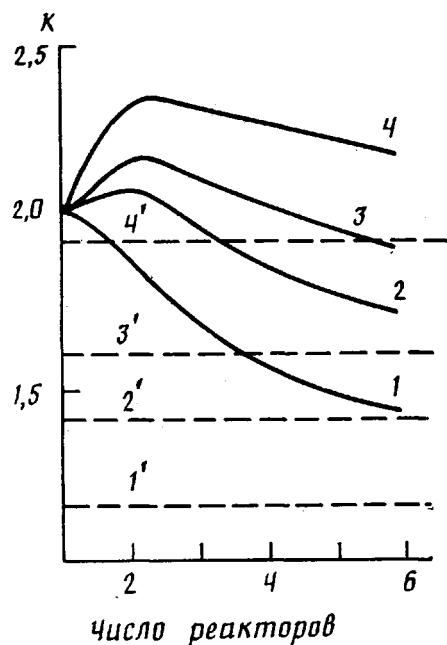


Рис. 4. Зависимость коэффициента полидисперсности от интенсивности ПЦР и числа реакторов для непрерывного (сплошные) и периодического (штриховые линии) процессов при  $\gamma=0,1$  (1, 1'); 0,3 (2, 2'); 0,5 (3, 3') и 1,0 (4, 4')

ний на одну макромолекулу  $\rho_i = \left( \sum_{a,n} \int n R_i dl \right) / \left( \sum_{a,n} \int R_i dl \right)$  на выходе из  $i$ -го реактора каскада

$$\rho_i = \frac{\mu(i\varphi - u_i)}{1 + i\gamma\varphi},$$

где  $\mu = (k_a/k_p)\beta$  – параметр интенсивности передачи цепи на полимер. В случае одного реактора  $\rho = \mu\varphi/(1 + \gamma\varphi)$ . Зависимость числа разветвлений от конверсии и  $\mu$  для одного реактора показана на рис. 5. Видно, что при одинаковых значениях  $u$  и  $\mu$  в непрерывном процессе  $\rho$  значительно выше, чем в периодическом. Это различие особенно существенно при проведении

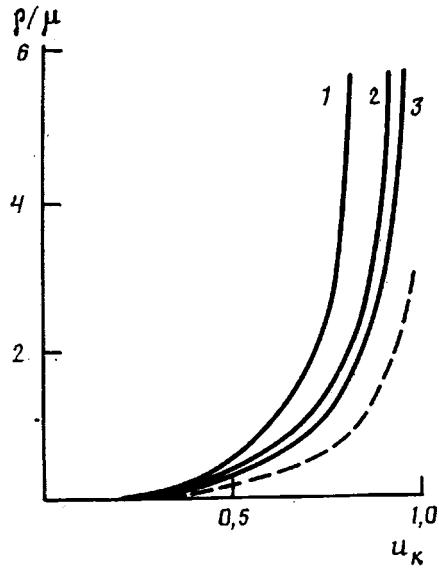


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость среднего числа разветвлений от конечной конверсии

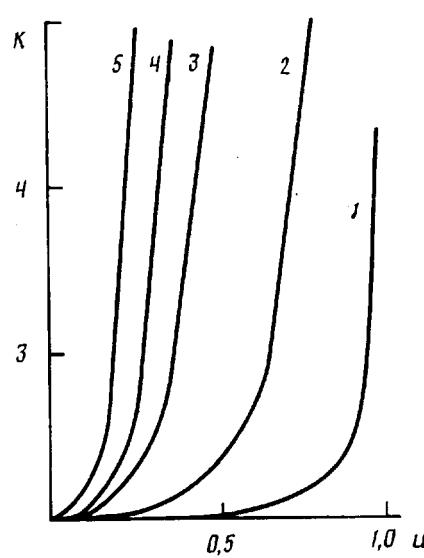


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость коэффициента полидисперсности от конверсии (один реактор) при  $\mu=0,01$  (1); 0,1 (2); 0,5 (3); 1 (4) и 2 (5)

процесса в одном реакторе непрерывного действия, но и в случае, например, трех реакторов в каскаде число разветвлений в 1,5–2 раза превышает  $\rho$  для периодического процесса.

Определим соотношение длин основной и боковой ветвей, для чего рассмотрим стационарную систему уравнений для концентраций макромолекул с активной  $N_a$  и мертвой  $N_m$  основной цепью длины  $l$

$$\frac{dN_{a,i}(l)}{dt} = \frac{N_{a,i-1} - N_{a,i}}{\tau} + \frac{N_0}{\tau} \delta(l) \delta_{i,1} - k_p [M_i] \frac{\partial N_{a,i}}{\partial l} - k_n N_a M_0 u_i - k_t [T] N_{a,i} + k_t [T] N_0 \delta(l) = 0$$

$$\frac{dN_{m,i}(l)}{dt} = \frac{N_{m,i-1} - N_{m,i}}{\tau} + k_n N_{a,i} M_0 u_i + k_t [T] N_{a,i} = 0$$

Приведем выражение для средней длины основной цепи

$$\bar{l}_0 = \frac{\int l (N_a + N_m) dl}{\int (N_a + N_m) dl}$$

в первом реакторе

$$\bar{l}_{0,1} = \frac{\beta u_1}{1 + \varphi(\mu u_1 + \gamma)}$$

Среднюю длину боковых ветвей можно рассчитать, используя очевидное соотношение  $\bar{l}_{b,i} = \frac{W_{b,i}}{N_{b,i}} = \frac{W_i - W_{o,i}}{N_i \rho_i}$ , где  $W_b$  и  $W_o$  – вес полимера в боковых и основных ветвях соответственно;  $W_{o,i} = \bar{l}_{o,i} N_i$ ;  $W_i$  – общий вес полимера;  $W_i = M_0 u_i$ ;  $N_i = N_0 (1 + i \gamma \varphi)$  – число макромолекул в реакторе. В результате получим, что в первом реакторе  $\bar{l}_b = \bar{l}_0$ . Отметим, что в периодическом процессе средняя длина боковых ветвей значительно ниже, чем в основной [6]. При увеличении числа реакторов в каскаде отношение  $\bar{l}_b/\bar{l}_0$  уменьшается.

Относительная доля полимера, содержащегося в боковых ветвях, для одного реактора равна

$$w_{6,1} = \frac{W_{6,1}}{W_1} = \frac{\mu \varphi u_1}{1 + \varphi(\mu u_1 + \gamma)}$$

Из этого выражения следует, что в отличие от периодических условий даже при не очень высоких значениях  $\mu$  основная часть полимера будет находиться в боковых ветвях.

Еще более значительные различия между периодическим и непрерывным процессом обнаруживаются при рассмотрении ММР полимера. Для расчета средневесовой СП введем производящую функцию

$$F(s, p, u) = \frac{1}{N_0} \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} S^a \int e^{-pl/p} R(a, n, l) dl$$

Из системы (1) для производящей функции в  $i$ -м реакторе  $F_i$  получим уравнение

$$\mu \varphi (s-1) \frac{\partial F_i}{\partial p} + \varphi \frac{\partial F_i}{\partial s} [(1-u_i)sp + (\mu u_i + \gamma)(s-1)] = F_{i-1} - F_i + (\gamma \varphi + \delta_{i,i})s \quad (8)$$

$\bar{P}_w$  связана с  $F$  соотношением  $\bar{P}_w = -L_{02}/L_{01}$ , где  $L_{mm'} = \frac{\partial^{m+m'} F}{\partial s^m \partial p^{m'}} \Big|_{s=1, p=0}$ , причем, очевидно, что  $L_{01} = -u_i$ . Продифференцировав (8) соответствующее число раз по  $s$  и  $p$  и приравняв  $s=1, p=0$ , получим систему уравнений для расчета  $L_{mm'} (m+m'=2)$  в  $i$ -м реакторе

$$\begin{aligned} L_{20,i}(1+2\varphi(\mu u_i + \gamma)) &= L_{20,i-1} - 2\mu \varphi L_{11,i} \\ L_{11,i}(1+\varphi(\mu u_i + \gamma)) &= L_{11,i-1} - \varphi(1-u_i)(1+L_{20,i}) - \mu \varphi L_{02,i} \\ L_{02,i} &= L_{02,i-1} - 2\varphi(1-u_i)L_{11,i} \end{aligned} \quad (9)$$

Приведем выражение для  $\bar{P}_w$ , полученное из решения системы (9), для первого реактора

$$P_{w,1} = \frac{2\beta u_1 [1+2\varphi(\mu u_1 + \gamma)]}{[1+\varphi(\mu u_1 + \gamma)][1-2\varphi(\mu u_1 - \gamma)]} \quad (10)$$

Зависимость коэффициента полидисперсности  $K = P_w/P_n$  от конверсии для одного непрерывного реактора приведена на рис. 6. Видно, что даже при малых  $\mu$  ( $\mu \leq 0,01$ ) при конверсиях, близких к единице, коэффициент полидисперсности может принимать очень высокие значения, в то время как в периодическом процессе даже при  $\mu=1$   $K$  повышается всего на 10–20% [6].

Интересно отметить, что в непрерывном процессе влияние на полидисперсность ПЦР при ее одновременном протекании с ПЦП противоположно ее влиянию в периодическом: если в периодическом процессе ПЦР вызывает дополнительное резкое повышение  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$  [6], то в непрерывном процессе, наоборот, протекание ПЦР заметно сужает ММР (рис. 7).

Как следует из выражения (10), при некоторых значениях параметров  $\bar{P}_w$  может обращаться в бесконечность, что соответствует полному гелеобразованию. Критическая конверсия  $u_{kp}$ , при которой наступает гелеобразование, определяется из условия

$$u_{kp} = \frac{2\gamma - 1 + \sqrt{(2\gamma - 1)^2 + 8\mu}}{4\mu}$$

или, в отсутствие ПЦР,  $u_{kp} = \frac{\sqrt{8\mu + 1} - 1}{4\mu}$ .

Наличие ПЦР заметно снижает опасность гелеобразования и, как следует из выражения (10), при  $\gamma > \mu$  гелеобразования не будет ни при какой

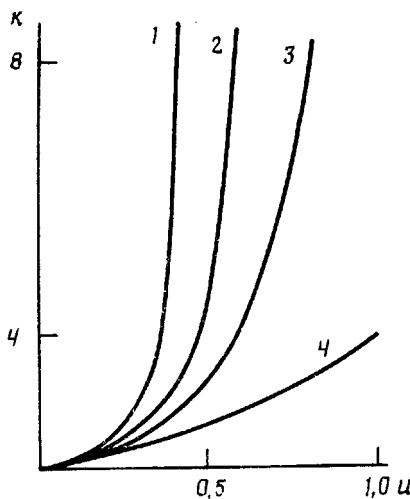


Рис. 7. Зависимость коэффициента полидисперсности при одновременном протекании ПЦР и ПЦП.  $\mu=1$ ,  $\gamma=0$  (1); 0,5 (2); 1 (3) и 2 (4)

конверсии. В этой связи можно отметить, что в большинстве патентов для подавления гелеобразования в анионных технологических процессах предлагается вводить небольшие количества передатчиков цепи [12]. Детальный анализ системы (9) показывает, что в случае изотермического режима наиболее опасным в отношении гелеобразования является первый реактор. Если же в первом реакторе  $P_w \neq \infty$ , то и в последующих реакторах бесконечного роста  $P_w$  происходить не будет.

Из всего сказанного выше следует, что простой механический перенос результатов, полученных в лаборатории в периодических режимах, на непрерывные технологические процессы невозможен. Даже в простейшей с химической точки зрения системе «живущих» полимеров, которые считаются идеальными объектами для лабораторных исследований, может возникнуть много технологических затруднений. В наибольшей мере различия в строении макромолекул, образующихся в периодическом и непрерывном процессах, проявляются при наличии ПЦП, что обусловлено различием физической картины формирования макромолекул в этих процессах. В периодическом процессе вероятность возникновения разветвлений растет пропорционально конверсии, вследствие чего основная доля боковых цепей образуется на более поздних стадиях процесса и не успевает вырасти из-за недостатка свободного мономера. В установившемся же непрерывном процессе концентрация полимера в реакторе и степень полимеризации постоянны во времени и каждый активный центр, как на конце макромолекулы, так и в ее середине, имеет равную вероятность роста. Кроме того, из-за широкого распределения макромолекул по времени пребывания в реакторе непрерывного действия создаются условия для очень неравномерного распределения по числу и длине разветвлений. Небольшая доля макромолекул, время пребывания которых в реакторе много больше среднего, имеет  $C_P \gg P_n$ . В результате реакция ПЦП будет протекать в основном на этих макромолекулах, на них же перейдет большая часть активных центров, что создаст предпосылки для гелеобразования.

Таким образом, проведенный анализ позволяет оценить возможные положительные и отрицательные стороны непрерывных процессов и наметить пути рационального выбора оптимальных условий для синтеза полимеров с требуемыми характеристиками.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abkin A. D., Medvedev S. S. // Trans. Faraday Soc. 1936. V. 32. P. 286.
2. Шварц М. Анионная полимеризация. М., 1971. 671 с.
3. Nanda V. S., Jain S. C. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 12. P. 1605.
4. Литвиненко Г. И., Арест-Якубович А. А., Золотарев В. Л. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 732.
5. Yuan C., Yan D. // Polymer. 1988. V. 29. № 5. P. 924.
6. Литвиненко Г. И., Арест-Якубович А. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1218.

7. Подвойский С. Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М., 1979. 256 с.
8. Denbigh K. G. // Trans. Faraday Soc. 1947. V. 43. № 10. P. 648.
9. Frontini G. L., Elicabe G. E., Meira G. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 31. № 4. P. 1019.
10. Hsieh H. L. // J. Polymer. Sci. A. 1965. V. 3. № 1. P. 163.
11. Литвиненко Г. И., Арест-Якубович А. А. // Теорет. основы хим. технологии. 1989. Т. 23. № 3. С. 469.
12. Пат. 80. 40734 Япония // Chem. Abstrs. 1980. V. 93. P. 48273.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию:  
19.12.90г

G. I. Litvinenko, A. A. Arrest-Yakubovich, V. L. Zolotarev

**MOLECULAR MASS CHARACTERISTICS OF POLYMERS FORMED  
IN CONTINUOUS PROCESSES OF NONTERMINATED  
POLYMERIZATION**

**S u m m a r y**

Average MM and MMD of polymers formed in continuous processes of anionic polymerization in the absence of the kinetic chain termination have been calculated; the main differences in characteristics of polymers obtained in continuous and periodic processes have been determined. The effect of slow initiation and chain transfer to a solvent and polymer was analysed. The regime of synthesis of the polymer having the highest number-average MM in the case of chain transfer to a solvent was determined. For the case of chain transfer to the polymer unlike the periodic process the possibility of gelation was discovered; the conditions of its depression were discussed.