

Высокомолекулярные соединения

Серия С

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2002, том 44, № 9, с. 1606–1627

УДК 541.64:532.72

БЫСТРЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ

© 2002 г. К. С. Минскер*, Ал. Ал. Берлин**, В. П. Захаров*

*Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

Рассмотрены фундаментальные закономерности протекания быстрых процессов при синтезе полимеров в турбулентных потоках, ограниченных непроницаемой стенкой. Снижение диффузионных ограничений при синтезе полимеров за счет интенсификации турбулентного смешения в зоне реакции позволяет рассчитать кинетические параметры полимеризационных и полимераналогичных процессов, оптимизировать молекулярные характеристики получаемых полимерных продуктов, воздействовать на характер протекания процесса в целом. Результаты теоретического описания турбулентного смешения в зоне реакции диффузор-конфузорного типа позволяют управлять протеканием быстрых процессов при синтезе полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании процессов синтеза высокомолекулярных соединений в жидкой фазе было обнаружено, что многие из них происходят чрезвычайно быстро (характерное время химической реакции $\tau_x < 0.1\text{--}0.01$ с). В таком случае даже очень медленное введение инициатора полимеризации, использование разбавленных растворов реагентов и интенсивное перемешивание не могут обеспечить протекание процесса в изотермических условиях. Химические реакции этого типа начинаются задолго до того, как вводимые в зону реакции реагенты перемешиваются. Они идут в диффузионной области и лимитируются процессами смешения реагентов, в первую очередь уровнем турбулентности в реакционном объеме, ибо, как правило, время смешения реагентов больше характерного времени реакции ($\tau_{cm} > \tau_x$).

Оказалось, что этот, по существу новый класс химических реакций, был практически не изучен, хотя он охватывает достаточно большое число процессов синтеза полимерных продуктов. Среди них электрофильная полимеризация изобутилена

[1, 2], стирола [3], *n*-хлорстирола [3, 4] и циклопентадиена [5], ионная полимеризация формальдегида [6], неравновесная полимеризация [7], со-полимеризация изобутилена с изопреном и стиролом [1], реакции синтеза хлорбутилкаучука [8], катионная полимеризация пиперилена [9], формирование центров полимеризации при использовании каталитических систем Циглера–Натта и реакция инициирования (в частности, при получении стереорегулярных изопреновых и бутадиеновых каучуков [10], а также этиленпропиленовых эластомеров [11]).

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ БЫСТРЫХ ПРОЦЕССОВ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ

Новый подход к изучению особенностей быстрых реакций

Прав был Дж. Кеннеди [1], когда писал применительно к катионной полимеризации изобутилена, что “в области фундаментальных исследований существует огромная, достаточно запутанная, не всегда понятная информация, обремененная многими деталями. Едва ли кто-либо в мире в настоящем

E-mail: ZaharovVP@ic.bashedu.ru (Минскер Карл Самойлович).

время может потратить необходимое количество времени и сил на то, чтобы извлечь из этой путаницы бесспорные факты, т.е. элементы, необходимые для построения прочной основы для следующего шага вперед в направлении углубленного понимания этой весьма ограниченной области полимерной химии". Тем не менее, это оказалось возможным при новом подходе к решению проблем быстрых химических реакций.

Простой эксперимент, моделирующий быстрый процесс электрофильной полимеризации изобутилена в присутствии треххлористого алюминия (243 К), показал [12], что реакция идет локально и на 80–95 мас. % непосредственно в зоне ввода катализатора в раствор мономера. При этом температура реакционной массы различна в разных точках аппарата и зависит от концентрации мономера и катализатора. В топохимическом аспекте быстрая реакция полимеризации протекает в виде "факела" с характерными градиентами температуры, концентрации реагентов и образующегося продукта по координатам зоны реакции [12]. Формирующийся фронт реакции по виду аналогичен фронту, наблюдаемому при реакции горения [13, 14]. При проведении быстрых процессов полимеризации в объемных аппаратах смешения практически невозможно создать изотермический режим в зоне реакции, и в реальных условиях температура в объеме реактора может меняться на десятки градусов. Как следствие, характерной особенностью быстрых процессов синтеза полимеров является невозможность корректной оценки кинетических параметров классическими методами, неоднозначность молекулярной структуры образующихся полимерных продуктов, а, значит, и их эксплуатационных свойств, разброс в значениях молекулярных характеристик полимера (ММ, ММР), невоспроизводимость эксперимента.

Такая картина быстрых химических процессов потребовала поиска и разработки новых подходов к изучению особенностей реакций этого типа. Необходимо знать, как по суммарным экспериментальным данным, полученным в условиях неизотермического протекания быстрого процесса, начальным концентрациям веществ, молекулярно-массовым и другим характеристикам образующегося полимерного продукта оценить значения кинетических параметров, выявить фундаментальные закономерности реакции синтеза полимеров и т.д.

Это оказалось возможным при решении обратных задач, когда, например, заданы кинетический механизм процесса, условия его протекания (температура, давление и т.д.), выход и молекулярные характеристики образующихся полимеров. Для выявления кинетических и макроскопи-

ческих особенностей быстрых химических процессов и характерных для этого класса реакций фундаментальных закономерностей была использована диффузионная модель, основанная на решении уравнений химической кинетики, диффузии и теплопередачи (макрокинетика) с постоянными по объему коэффициентами турбулентной диффузии D_t и теплопроводности λ_t .

Следует отметить, что быстрые химические процессы необходимо изучать и проводить в условиях струи в трубчатом реакционном сосуде с полным перемешиванием, т.е. в высокотурбулентных потоках [2, 13]. Это целесообразно с нескольких точек зрения. Во-первых, проведение быстрых реакций в струе, ограниченной непроницаемой стенкой, представляет наиболее удобный и естественный способ их экспериментального изучения. Во-вторых, при осуществлении таких реакций в классических объемных аппаратах смешения принципиально невозможно обеспечить эффективный тепло- и массоперенос за время, соизмеримое с временем химической реакции. В-третьих, в условиях турбулентности движущихся струй быстрые химические процессы можно проводить с максимальной интенсивностью за минимальное время и в минимальном объеме. В-четвертых, изучение реакций в стационарной струе с турбулентным перемешиванием принципиально проще и эффективнее, чем их изучение при однократном протекании во времени в условиях замкнутого объема. Наконец, при осуществлении быстрых реакций в струе можно варьировать характерное время смешения $\tau_{cm} = R^2/D_t$ (R – радиус струи (потока), ограниченной непроницаемой стенкой) и, в частности, делать его сопоставимым с характерным временем химической реакции $\tau_x = 1/k_r$ (k_r – константа скорости гибели цепи при полимеризации).

Удобной моделью для исследования быстрых процессов синтеза полимеров явилась реакция полимеризации изобутилена, для которой в литературе приводятся значения константы скорости роста цепи $k_p = 10^6\text{--}10^8$ л/моль с (243 К) [15–17]. Очевидно, разработанный подход [18–20] является общим для любых быстрых реакций синтеза полимерных продуктов с лимитированными тепло- и массопереносом.

В основу моделирования полимеризации изобутилена положена кинетическая схема процесса, где основной реакцией, регулирующей молекулярно-массовые характеристики образующе-

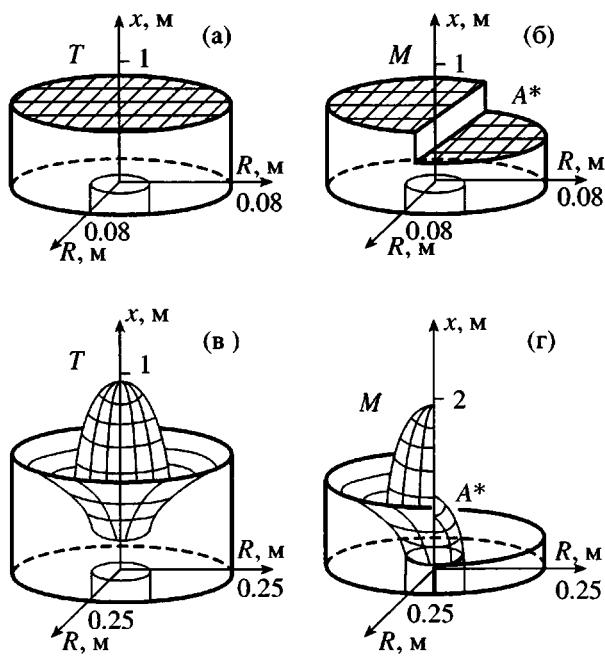
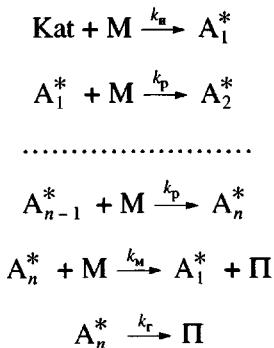


Рис. 1. Поля температур (а, в) концентраций активных центров A^* и мономера M (б, г), формирующихся при быстрой полимеризации изобутилена в потоке с $R = 0.08$ (а, б) и 0.25 м (в, г). Конверсия мономера 99.3 (а, б) и 65.0 мас. % (в, г); $\Delta T = 28$ (а, б) и 22 К (в, г). $[M]_0 = 1$ моль/л; $[AlCl_3]_0 = 0.0045$ моль/л; $D_t = 0.025 \text{ м}^2/\text{с}$; $k_p = 10^5 \text{ л}/\text{моль с}$; $k_r = 20 \text{ с}^{-1}$; $T_0 = 300 \text{ К}$; а, б – плоский фронт реакции, определяющий квазизотермический режим в зоне реакции; в, г – факельный тип протекания процесса.

гося полимера, является реакция передачи цепи на мономер [1, 2]



Здесь k_i и k_m – константы скорости реакций иницирования и передачи цепи на мономер соответственно; A^* – активный центр (растущая полимерная цепь). В этом случае решение прямой задачи приводит к соотношению [15]

$$\bar{P}_n = \frac{k_p}{k_m + \frac{k_r}{[M]}}, \quad (1)$$

однако в условиях современных объемных аппаратов смешения среднечисленная степень полимеризации \bar{P}_n образующегося полимера всегда ниже, а ширина ММР всегда выше соответствующих расчетных величин [18, 19], причем управлять этими параметрами принципиально невозможно.

Смешение реагентов и химическая реакция при осуществлении быстрых процессов полимеризации описываются уравнениями диффузии, теплопередачи и химической кинетики, при этом реальные потоки должны быть явно турбулентными. В данном случае

$$\frac{\partial[M]}{\partial\tau} = D_t \nabla[M] - k_p[M][A^*] - V \operatorname{grad}[M], \quad (2)$$

$$\frac{\partial[A^*]}{\partial\tau} = D_t \nabla[A^*] - k_r[A^*] - V \operatorname{grad}[A^*], \quad (3)$$

$$\frac{\partial T}{\partial\tau} = \chi_t \nabla T + \frac{q}{\rho C_p} k_p[M][A^*] - V \operatorname{grad}T \quad (4)$$

Здесь $[M]$ и $[A^*]$ – концентрации мономера и катализатора, T – температура, q – тепловой эффект реакции, ρ и C_p – средние плотность и теплоемкость реакционной смеси; V – линейная скорость потока, χ_t – эффективный коэффициент турбулентной температуропроводности, ∇ – оператор Гамильтона, τ – время. При этом в условиях турбулентности можно принять, что $\chi_t = \lambda_t / \rho C_p \approx D_t$, т.е. совпадает с коэффициентом турбулентной диффузии.

Макрокинетическая модель была использована для расчета полей концентраций реагентов и температуры, выхода, ММ и ММР полимера при смешении двух коаксиальных потоков в зоне реакции струйного типа – раствора мономера (внешний поток) и раствора катализатора (внутренний поток) [18–20].

Режим квазидеального вытеснения в турбулентных потоках

Полученные при решении системы уравнений (2)–(4) графические зависимости показали, что при близких к реальным значениях параметров процесса действительно имеются заметные градиенты температур, а также концентраций мономера и катализатора (рис. 1). По существу, имеет место практически локальное протекание быстрой полимеризации, причем температурное поле в зоне реакции определяется уровнем турбулентности в ней, скоростью реакции роста цепи, тепловым эффектом, концентрациями мономера и катализатора [21–23].

Важным результатом, полученным при анализе экспериментальных данных и решений обратной задачи в химии быстрых процессов полимеризации, явилось установление возможности формирования не имеющего аналогов макроскопического режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках. В интервале, определяемом строго лимитированными радиусами зоны реакции струйного типа R_{\max} и R_{\min} , (рис. 2 и 3), формируется плоский фронт концентраций реагентов и температур, при котором температура в зоне реакции практически постоянна, т.е. формируется квазизотермический режим протекания процесса. В этом случае имеет место эффективное смешение реагентов и равномерное распределение по R их концентраций и температуры в зоне реакции. Учет продольного турбулентного смещения реагентов отличает этот режим от известного режима идеального вытеснения, формирующегося в ламинарных потоках.

Режим квазиидеального вытеснения наблюдается при достаточно высоких линейных скоростях потока реагентов в зоне реакции, обеспечивающих высокий уровень турбулентности. При этом одним из наиболее существенных обстоятельств является влияние геометрии и дизайна реакционного объема (рис. 2) на время смещения реагентов τ_{cm} и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимерных продуктов (табл. 1).

Условия достижения режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках (плоский фронт реакции) при быстрой полимеризации определяются соотношением $\tau_{cm} = R^2/D_t < \tau_x = 1/k_r$ (рис. 1а, 1б). Отсюда видно, что существует критический радиус R_{kp} , характеризующий переход от режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках к факельному режиму

$$R_{kp} = \sqrt{D_t/k_r} \quad (5)$$

В частности, если $R > R_{\max} = R_{kp}$, то имеет место переход к факельному режиму. При $R < R_{\min}$ это же происходит из-за перехода от турбулентного режима течения потоков к промежуточному, а затем и к ламинарному режимам (рис. 3). Увеличение линейной скорости движения потоков v (следовательно, и D_t , либо $D_t \sim v$) ведет к расширению интервала допустимых параметров, определяющих протекание быстрых процессов полимеризации в квазизотермических условиях. При этом увеличивается диапазон между R_{\min} и R_{\max} , либо R_{\min} уменьшается, а R_{\max} возрастает. Как следствие, при необходимости можно значительно повысить производительность процесса.

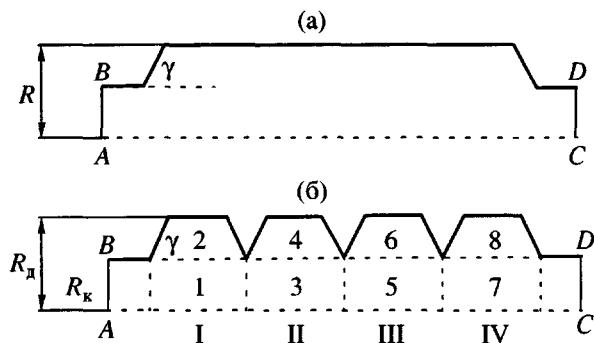


Рис. 2. Схема зоны реакции цилиндрического (а) и диффузор-конфузорного (б) типа. γ – угол раствора диффузора; 1–8 – области зоны реакции; I–IV – диффузор-конфузорные секции.

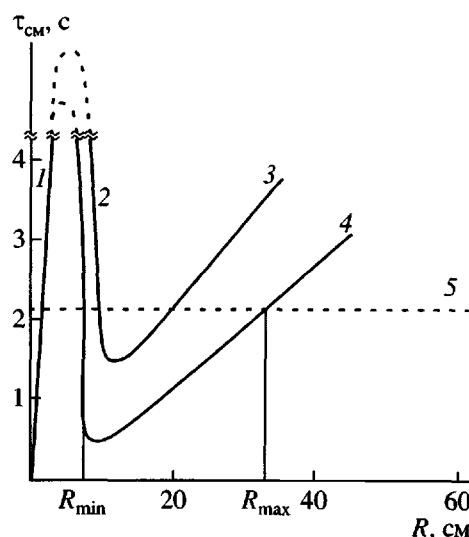


Рис. 3. Зависимость времени смещения τ_{cm} от радиуса потока R при ламинарном (1), переходном (2) и турбулентном (3, 4) режимах. $v = 2.5$ (3) и 5.0 м/с (4). Штриховая линия 5 соответствует $\tau_x = 1/k_r$.

Таким образом, при проведении быстрых процессов полимеризации в струйном режиме продольное перемещение реагентов определяется линейной скоростью течения потока v , а размытие концентраций реагентов – коэффициентом турбулентной диффузии $\sqrt{D_t}$. При высоких скоростях потока процесс быстрой полимеризации приближается к режиму идеального вытеснения, так как роль продольной диффузии уменьшается. При снижении v в пределах турбулентного режима “размытие” температуры в зоне реакции благодаря продольной турбулентной диффузии и передаче тепла в направлении, обратном направлению движения потока, приводит к тому, что

Таблица 1. Зависимость глубины превращения мономера ω , степени полимеризации \bar{P}_n и индекса полидисперсности \bar{P}_w/\bar{P}_n от радиуса реакционной зоны R ($k_p = 10^5$ л/моль с, $k_r = 20$ с⁻¹, $[M]_0 = 1$ моль/л; $[A^*]_0 = 0.0045$ моль/л)

Режим реакции	R , м	Конверсия ω , мас. %	\bar{P}_n	\bar{P}_w/\bar{P}_n	τ_{cm} , с
Зона реакции цилиндрического типа ($D_T = 0.025$ м ² /с)					
Квазизотермический	0.01	100	43	2	0.004
	0.03	100	43	2.2	0.036
Факельный	0.05	99	30	3.1	0.10
	0.10	90	21	3.7	0.40
	0.50	30	17	4.0	10
Зона реакции диффузор-конфузорного типа ($D_T = 0.20$ м ² /с)					
Квазизотермический	0.03	100	50	2	0.0045
	0.05	100	50	2	0.0125
Факельный	0.10	100	48	2.1	0.05
	0.30	94	41	2.8	0.45
	0.50	85	28	3.2	1.25
	1.00	50	20	4.0	5.00

почти весь реакционный объем находится при постоянной температуре (квазизотермический режим). Это принципиальное отличие от режима идеального вытеснения. Важно также отметить,

что если реакции быстрой полимеризации протекают при $R_{kp} < R$, то формируется фронт реакции в виде факела, и кинетические параметры процесса, а также молекулярные характеристики образующегося полимера не будут соответствовать теоретическому расчету по модели идеального вытеснения. Повышение D_T за счет увеличения v или изменения дизайна зоны реакции (рис. 2) ведет к соответствующему возрастанию степени превращения реагентов. При этом сокращается время пребывания реагентов в зоне реакции τ_{pr} , и зона реакции “уплотняется” (рис. 4). Кроме того, “сглаживаются” температурные максимумы в зоне реакции, несмотря на то, что общий выход продукта растет и выделяется больше тепла [15].

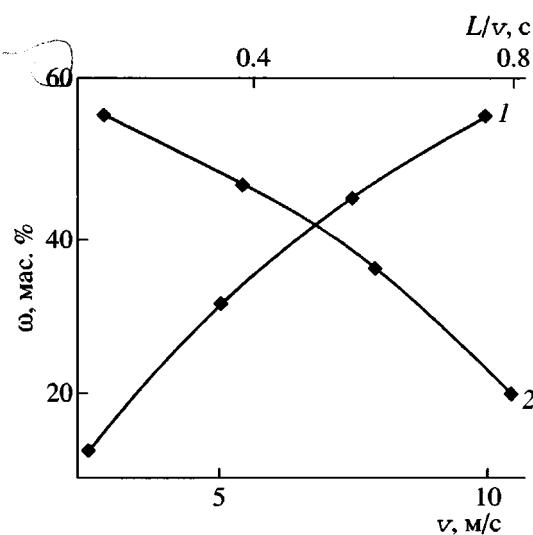


Рис. 4. Экспериментальные зависимости степени превращения полизобутилена ω от линейной скорости движения реакционной смеси v (1) и характерного времени химической реакции L/v (2). $L = 2$ м; $[M]_0 = 2$ моль/л; $[AlCl_3]_0 = 0.0045$ моль/л; $R = 0.25$ м; $T_0 = 300$ К.

ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ БЫСТРЫХ ПРОЦЕССОВ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ

Полимеризация изобутилена

Проведение быстрых процессов полимеризации в режиме вытеснения в турбулентных потоках (плоский фронт реакции) позволило разработать новый метод оценки некоторых кинетических констант, в частности k_p и k_r [24, 25].

Для режима вытеснения характерна взаимосвязь эффективного времени пребывания моно-

мера и катализатора в зоне реакции $\tau_{\text{пп}} = (L/v)_{\text{эфф}}$ (определенного длину зоны реакции L , при которой выход полимера достигает 90% от предельного) с кинетическими константами процесса [26]

$$\begin{aligned} \left(\frac{L}{v}\right)_{\text{эфф}} &= \\ &= -\frac{1}{k_r} \ln \left\{ 1 + \frac{k_r}{k_p[A^*]_0} \ln \left[0.1 + 0.9 \exp \left(-\frac{k_p[A^*]_0}{k_r} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

При этом каждой концентрации катализатора $[A^*]_0$ соответствует свое значение эффективного времени пребывания реагентов в аппарате. Например, при больших количествах катализатора полимеризации изобутилена имеем $\tau_{\text{пп}} = 0.005 \pm \pm 0.0005$ с ($v = 2.5$ м/с, $k_p = 10^5$ л/моль с, $k_r = 10$ с⁻¹). Если концентрация катализатора мала и по этой причине полимеризация не идет до конца, значение $\tau_{\text{пп}}$ может изменяться в широких пределах (более, чем на порядок). Исследуя уравнение (6), находим, что при больших концентрациях катализатора выход полимера стремится к количественному. В этом случае выполняется соотношение $k_r/(k_p[A^*]_0) \ll 1$ и

$$(L/v)_{\text{эфф}} \approx 2.3/k_p[A^*]_0 \quad (7)$$

При малых концентрациях катализатора $k_r/(k_p[A^*]_0) \geq 1$ и

$$(L/v)_{\text{эфф}} \approx 2.3/k_r \quad (8)$$

Изучение изменения выхода полимера по длине зоны реакции L и(или) в зависимости от линейной скорости потока v при различных концентрациях катализатора и условии $R_{kp} > R$, позволило экспериментально оценить константы скоростей некоторых элементарных реакций быстрой полимеризации изобутилена. В частности, было найдено (для 243 К), что $k_p = 10^6$ л/моль с, а $k_r = 17.5 \pm 5$ с⁻¹ [24, 25]. Отметим, что полученное значение k_p в общем соответствует литературным данным [1–5], а k_r оценена впервые.

Хлорирование бутилкаучука

По экспериментальному характерному времени пребывания $\tau_{\text{пп}}$ оценена константа скорости быстрой реакции хлорирования бутилкаучука молекулярным хлором при синтезе хлорбутилкаучука [8, 27, 28]. Этую полимераналогичную реакцию проводили с использованием трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции с радиусом диффузора $R_d = 0.025$ м, радиусом конфузора $R_k = R_d/2$ и дли-

ной $L = 2$ м (объем аппарата 0.004 м³), заполненного специальными тефлоновыми насадками.

В аппарат вводили 0.21 м³/ч 10%-ного раствора бутилкаучука в гексановой фракции и 2.1 м³/ч азотно-хлорной смеси в соотношении 5 : 1 по объему. Это определяет линейную скорость движения реагентов, которая без учета объема, занятого насадкой, составляет $v_d = 0.33$ м/с в широкой части аппарата (диффузоре) и $v_k = 1.31$ м/с в конфузоре (рис. 2б). Отсюда следует, что характерное время пребывания $\tau_{\text{пп}} = 6$ с (300 К). В отходящих газах ($N_2 + HCl$) молекулярный хлор отсутствовал, поэтому можно принять, что его конверсия составляла не менее 99%. Отсюда следует, что минимальное значение константы скорости хлорирования бутилкаучука k в процессе синтеза хлорбутилкаучука равна 225 л/моль с, соответственно время химической реакции $\tau_x = 1/k[c]_0 \sim 0.1$ с, где $[c]_0$ – начальная концентрация хлора.

С другой стороны, согласно литературным данным [2, 29, 30], в интервале 290–325 К время пребывания реакционной смеси при хлорировании бутилкаучука в объемных реакторах смешения составляет 5–20 с; в конкретном случае хлорирования 15–16 мас. % раствора бутилкаучука в метилхлориде молекулярным хлором (3–3.5% от массы бутилкаучука) $\tau_{\text{пп}} = 7.5 \pm 2.5$ с. Согласно соотношению

$$k = \frac{1}{\tau_x c_0 (c_0 - x)}, \quad (9)$$

где x – концентрация образующегося продукта, это дает (при $c_0 = 0.05$ моль/л и конверсии хлора 99%) $k \sim 150 \pm 50$ л/моль с, что практически совпадает с константой скорости хлорирования бутилкаучука, оцененной экспериментально для реакции в турбулентном потоке, ограниченном непроницаемой стенкой [8, 27, 28].

Таким образом, реакцию хлорирования бутилкаучука молекулярным хлором в трубчатом аппарате также следует относить к новому классу быстрых химических реакций [2].

Полимеризация пиперилена

При электрофильной полимеризации пиперилена оказалось, что скорость реакции существенно зависит от используемого катализатора ($TiCl_4$, $TiCl_4-(i-C_4H_9)_3Al$, $C_2H_5AlCl_2 \cdot O(C_6H_5)_2$, $C_2H_5AlCl_2$, $AlCl_3 \cdot O(C_6H_5)_2$) [9, 31–37]. При этом только полимеризация в присутствии $AlCl_3$ и $AlCl_3 \cdot O(C_6H_5)_2$ может быть отнесена к быстрым химическим процессам. Однако в случае $AlCl_3$ полимеризация пипе-

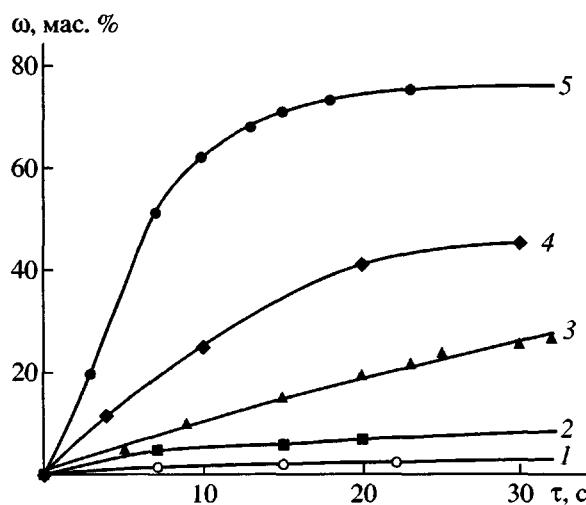


Рис. 5. Конверсионные кривые олигомеризации пиперилена в присутствии катализаторов $TiCl_4$ (1), $TiCl_4-(i-C_4H_9)_3Al$ (2), $C_2H_5AlCl_2 \cdot O(C_6H_5)_2$ (3), $C_2H_5AlCl_2$ (4), $AlCl_3 \cdot O(C_6H_5)_2$ (5). $c_{Ti} = 0.025$ моль/л (1, 2); $c_{Al} = 0.02$ (3, 4) и 0.028 моль/л (5); $c_M = 1.0$ (1, 3–5) и 2.0 моль/л (2). $T = 298$ К.

рилена осложняется параллельно протекающей неконтролируемой реакцией сшивания образующихся макромолекул [32, 37].

Реакция олигомеризации пиперилена для всех рассмотренных электрофильных катализаторов характеризуется первым порядком по мономеру и катализатору. Константы скорости реакции оценивали по экспериментальным зависимостям

конверсии мономера от времени (рис. 5) с помощью соотношения

$$\Delta P = \Delta T C_p \rho / q = [M]_0 (1 - e^{-k_p[A^*]t}), \quad (10)$$

где тепловой эффект олигомеризации пиперилена $q = 72.38$ кДж/моль, ΔP – количество образующегося олигомера (моль/м³), средняя теплоемкость реакционной смеси $C_p = 1.757$ кДж/моль град, средняя плотность среды $\rho = 863$ кг/м³. Как видно, активность изученных катализаторов изменяется в широком диапазоне (табл. 2). Высоких значений выхода продукта (70–80% и выше) за время 15–20 с можно достичь, используя в качестве катализатора $AlCl_3 \cdot O(C_6H_5)_2$, тогда как, например, для $TiCl_4$ за это же время выход продукта составляет не более 0.5–1%.

ММР олигопиперилена для всех изученных катализаторов, кроме системы $TiCl_4-(i-C_4H_9)_3Al$, близко к наиболее вероятному (табл. 2) и является унимодальным (рис. 6). В случае системы $TiCl_4-(i-C_4H_9)_3Al$ ММР олигомера смещается в высокомолекулярную область и уширяется. Это, очевидно, можно объяснить присутствием нескольких типов активных центров, ответственных за получение низко- и высокомолекулярных продуктов.

Изученные катализаторы полимеризации пиперилена характеризуются широким, простирающимся более, чем на 2 порядка, диапазоном активности ($k_p = 2$ –420 л/моль мин). При этом отсутствуют существенные различия в молекулярных характеристиках получаемых полимерных продуктов.

Таблица 2. Константы скорости катионной олигомеризации пиперилена и характеристики получаемых продуктов*

Катализатор	k_p , л/моль мин	[η] (дл/г) при t , мин				Содержание двойных связей, (мол. %) при t , мин					Соотношение звеньев <i>цикло-1,4/транс-</i> (1.4 + 1.2)	M_w	M_n	$\frac{M_w}{M_n}$
		2	5	120	240	10	20	120	180	240				
$TiCl_4$	$2 \pm 0.4^{**}$	–	–	0.078	0.068	–	47.6	–	63.9	–	0.13	1350	880	1.53
$TiCl_4-(i-C_4H_9)_3Al$	9 ± 1.8	–	0.069	–	0.230	–	63.2	–	73.4	–	0.22	3340	1150	2.90
$C_2H_5AlCl_2 \cdot O(C_6H_5)_2$	63 ± 12	0.066	–	–	0.058	64.6	–	–	–	73.4	0.10	1730	1060	1.63
$C_2H_5AlCl_2$	200 ± 40	–	0.053	–	0.064	63.2	–	60.9	–	–	0.33	1610	1000	1.61
$AlCl_3 \cdot O(C_6H_5)_2$	420 ± 80	0.066	–	0.055	–	61.9	–	65.3	–	–	0.11	1890	1080	1.75

* Условия олигомеризации указаны в подписи к рис. 5.

** Согласно работе [33], $k_p = 1.5$ л/моль мин.

**УВЕЛИЧЕНИЕ УРОВНЯ
ТУРБУЛЕНТНОСТИ В ЗОНЕ РЕАКЦИИ –
КЛЮЧ К ОПТИМИЗАЦИИ БЫСТРЫХ
ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ**

*Новый тип аппаратов для проведения
быстрых процессов синтеза полимеров*

При осуществлении быстрых процессов синтеза полимеров в классических объемных аппаратах смешения, в которых такие процессы протекают обычно в диффузационной области ($\tau_x < \tau_{cm}$), организовать высокоеффективное смешение реагентов проблематично, что приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик получаемого продукта. Процессы этого типа, как отмечалось выше, следует проводить в потоке, ограниченном непроницаемой стенкой, т.е. в трубчатых турбулентных аппаратах струйного типа [21, 38–43] (рис. 2). Для них эффективность смешения в значительной степени зависит от относительного изменения коэффициента турбулентной диффузии D_t вдоль оси зоны реакции.

Повысить эффективность смешения можно не только в результате увеличения линейной скорости потока v , но и за счет стабилизации D_t на определенном уровне вдоль направления движения потока [44]. Этого можно достичь при формировании в реакционном объеме зон рециркуляции, в частности путем изменения геометрии зоны реакции, а также способа подачи реагентов [45–47]. В этом плане эффективными оказались трубчатые турбулентные аппараты с повторяющимися вдоль оси геометрически одинаковыми элементами диффузор-конфузорной конструкции (рис. 2б), которые обеспечивают заметное (на порядок и более) увеличение D_t и позволяют организовать и поддерживать постоянным высокий уровень турбулентности потока вдоль зоны реакции любой длины [22, 23, 40–43]. Их отличительная особенность – возможность получения требуемой интенсивности смешения и теплопередачи при заметно меньших (в несколько раз) скоростях потока. Они также отличаются исключительно высокой эффективностью при работе с высоковязкими жидкостями (в частности, с растворами полимеров) и позволяют решать проблемы, связанные с увеличением производительности процесса (в 10–100 раз). Кроме того, турбулентные аппараты весьма эффективны при работе с многофазными системами, в частности с системами жидкость–жидкость и газ–жидкость [8]. Высокий уровень турбулентности, создаваемый за счет геометрии диффузор-конфузорного канала, ведет к прекрасному диспергированию фаз и получению тонких однородных эмульсий [48, 49], а также к заметно большей (на порядок и выше), чем при барботаже или использовании меха-

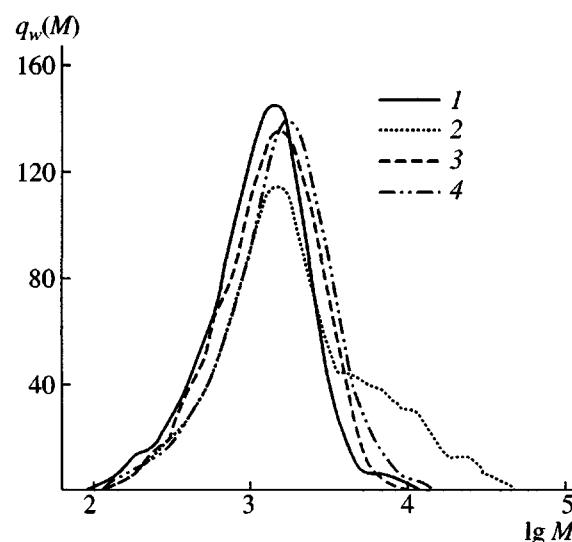


Рис. 6. Кривые ММР олигопиперилена, полученного под действием $TiCl_4$ (1), $TiCl_4-(i-C_4H_9)_3Al$ (2), $C_2H_5AlCl_2$ (3) и $AlCl_3 \cdot O(C_6H_5)_2$ (4). Условия полимеризации те же, что и на рис. 5.

нических перемешивающих устройств в объемных аппаратах смешения, скорости растворения газов в жидкости [8, 27, 28].

Распределение коэффициента турбулентной диффузии по объему зоны реакции в аппаратах диффузор-конфузорной конструкции сопоставлено с соответствующим распределением в реакторе цилиндрической конструкции на рис. 7 [22]. Эти результаты следуют из теоретического рассмотрения процесса [23].

*Теоретическое описание турбулентного
смешения в зоне реакции
диффузор-конфузорного типа*

Теоретическое описание базировалось на допущениях, что среда является ньютоновской и несжимаемой, а поток – осесимметричным и незакрученным. Турбулентное течение описывалось стандартной моделью [50–52], параметрами которой выступают удельная кинетическая энергия турбулентности K и ее диссипация ε . Коэффициент турбулентной диффузии D_t считался равным кинематическому коэффициенту турбулентной вязкости: $D_t = v_t = \mu_t/p$. В рамках принятых допущений можно записать уравнения математической модели в цилиндрической системе координат [50, 53].

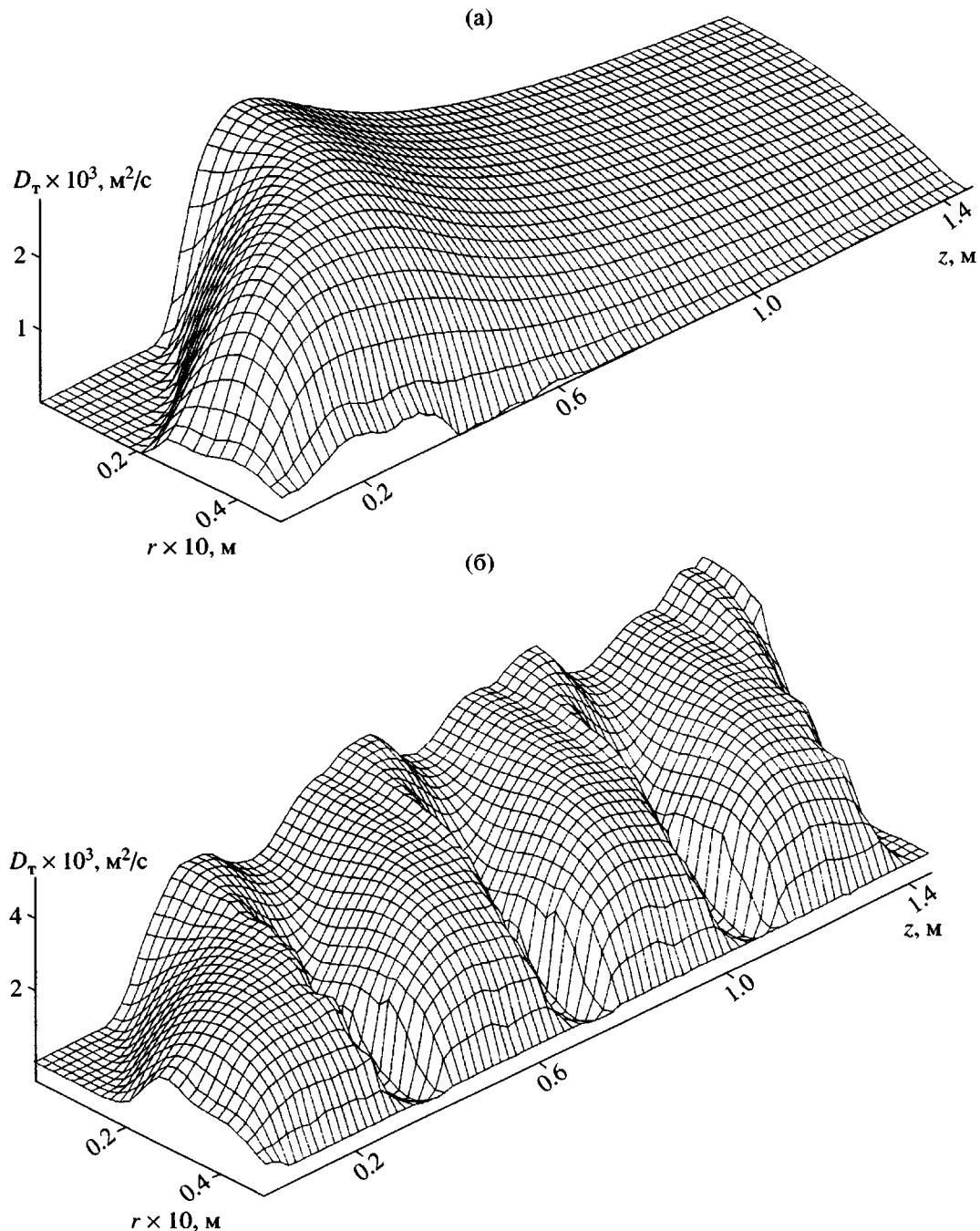


Рис. 7. Распределение коэффициента турбулентной диффузии D_t в зоне реакции цилиндрического (а) и диффузор-конфузорного (б) типа. $Re = 2 \times 10^5$, $R_k = 0.025$ м, $v = 4$ м/с, $\rho = 1000$ кг/м³; r , z – радиальная и продольная координаты.

Уравнение неразрывности, выражающее закон сохранения массы

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(ru)}{\partial r} + \frac{\partial v'}{\partial z} = 0 \quad (11)$$

Усредненные по Рейнольдсу уравнения переноса импульса

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{r} \frac{\partial(ruu)}{\partial r} + \rho \frac{\partial(uv')}{\partial z} &= \\ &= - \frac{\partial p}{\partial r} - \left(\frac{1}{r} \frac{\partial(r\tau_{11})}{\partial r} - \frac{\tau_{33}}{r} + \frac{\partial\tau_{21}}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\frac{\rho}{r} \frac{\partial(ruv')}{\partial r} + \rho \frac{\partial(v'v')}{\partial z} = - \frac{\partial p}{\partial z} - \left(\frac{1}{r} \frac{\partial(r\tau_{12})}{\partial r} + \frac{\partial\tau_{22}}{\partial z} \right), \quad (13)$$

где компоненты тензора напряжения равны

$$\tau_{12} = -2\mu \frac{\partial u}{\partial r}, \quad \tau_{22} = -2\mu \frac{\partial v'}{\partial z}, \quad \tau_{33} = -2\mu \frac{u}{r} \quad (14)$$

$$\tau_{12} = \tau_{21} = -\mu \left(\frac{\partial v'}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad (15)$$

Уравнения переноса удельной кинетической энергии турбулентности и ее диссипации

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{r} \frac{\partial(ruK)}{\partial r} + \rho \frac{\partial(v'K)}{\partial z} = \\ = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\mu}{\sigma_k} \frac{\partial K}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\mu}{\sigma_k} \frac{\partial K}{\partial z} \right) + \mu_t G - \rho \epsilon \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{r} \frac{\partial(rue)}{\partial r} + \rho \frac{\partial(v'\epsilon)}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\mu}{\sigma_E} \frac{\partial \epsilon}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mu}{\sigma_E} \frac{\partial \epsilon}{\partial z} \right) + \\ + \mu_t C_1 Ge/K - C_2 \rho \epsilon^2 / K \end{aligned} \quad (17)$$

$$G = \frac{1}{\mu^2} \left(\frac{1}{2} (\tau_{11}^2 + \tau_{22}^2 + \tau_{33}^2) + \tau_{12}^2 \right) \quad (18)$$

$$\mu_t = \rho \frac{C_\mu K^2}{\epsilon} \quad (19)$$

Здесь ρ – давление, r и z – радиальная и продольная координаты, u и v' – осевая и радиальная компоненты скорости, μ – эффективный динамический коэффициент вязкости, μ_t – динамический коэффициент турбулентной вязкости; используются стандартные значения констант модели турбулентности: $C_1 = 1.44$, $C_2 = 1.92$, $C_\mu = 0.09$, $\sigma_k = 1.0$, $\sigma_E = 1.3$ [50].

Рассматривалось течение жидкости с динамическим коэффициентом вязкости $\mu = 0.001$ Па с и плотностью $\rho = 1000$ кг/м³. Границные условия представляют собой условия симметрии по оси z и условия прилипания жидкости на твердых поверхностях стенки.

Схема зоны реакции для цилиндрического и диффузор-конфузорного каналов приведена на рис. 2. На выходе из аппарата (линия CD) задавали давление, а на входе (линия AB) в направлении оси симметрии – линейную скорость потока $v = 5$ м/с.

Длина входного и выходного участков много-кратно превышала их диаметр ($L \gg 2R$), что позволило исключить влияние входных и выходных параметров турбулентности на характеристики турбулентного течения в диффузор-конфузорном канале, являющиеся объектом исследования.

Адекватность проведенных расчетов подтверждается сравнением полученных результатов с экспериментальными данными для цилиндрического

Таблица 3. Расчетная и экспериментальная длина зоны циркуляции $L_{цир}/2R$

Угол раствора диффузора γ , град	Эксперимент [51]	Расчет
30	4.1	3.5/3.4
90	4.6	4.7/4.7

Примечание. В числителе – данные настоящей работы, в знаменателе – работы [52].

канала постоянного диаметра (рис. 2а) при $Re = 2 \times 10^5$ [51]. Полученные результаты согласуются и с расчетами, выполненными в работе [52], которые воспроизводят те же условия эксперимента. В частности, это касается длины зоны циркуляции, возникающей в периферийной части реакционной зоны, непосредственно после входа потока в расширяющийся канал (переход конфузор-диффузор). Имеет место удовлетворительное согласие (ошибка в пределах 15%) расчетных и экспериментальных значений длины этой зоны (табл. 3).

Сходимость результатов прослеживается и для профилей осевой скорости, а также для удельной кинетической энергии турбулентности (рис. 8).

Наилучшие результаты по эффективности смешения жидких потоков дает зона реакции диффузор-конфузорной конструкции (рис. 2б) с уг-

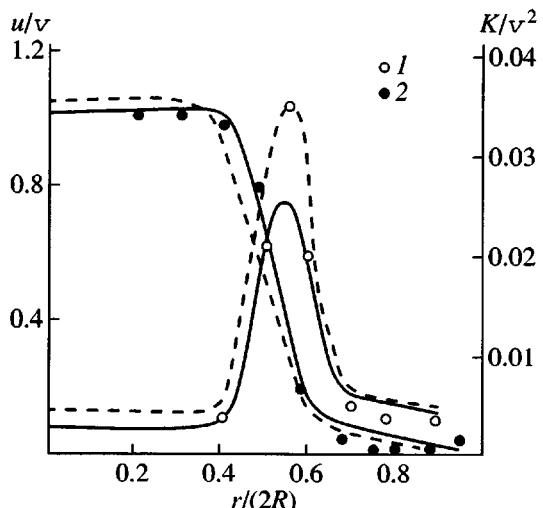


Рис. 8. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (кривые) значений осевой скорости u/v (1) и удельной кинетической энергии турбулентности K/v^2 (2) в канале трубчатого аппарата. Сплошные кривые – данные настоящей работы; штриховые – данные работы [52]; точки – данные работы [51].

Таблица 4. Усредненные по объему коэффициенты турбулентной диффузии в разных областях и диффузор-конфузорных секциях турбулентного аппарата при разных углах раскрытия диффузора γ ($Re = 250000$, $R = 0.025$ м, $v = 5$ м/с, $\rho = 1000$ кг/м³)

Область, секция*	Значения $D_t \times 10^3$ (м ² /с) при различных γ							
	5°	10°	17°	30°	45°	60°	75°	85°
1	1.03	1.34	1.55	1.60	1.58	1.54	1.48	1.42
2	1.17	1.54	1.90	2.22	2.38	2.47	2.49	2.49
3	1.12	1.76	2.36	2.78	2.86	2.88	2.97	2.92
4	1.01	1.50	2.05	2.60	2.79	2.88	2.98	2.98
5	1.09	1.75	2.49	3.16	3.47	3.67	3.97	3.94
6	0.94	1.43	2.04	2.74	3.09	3.31	3.55	3.58
7	1.09	1.75	2.43	3.08	3.38	3.60	3.81	3.90
8	0.99	1.43	2.03	2.65	2.96	3.20	3.40	3.48
I	1.12	1.47	1.79	2.03	2.14	2.18	2.18	2.16
II	1.05	1.59	2.15	2.66	2.81	2.88	2.98	2.97
III	0.99	1.54	2.18	2.87	3.21	3.42	3.68	3.69
IV	1.02	1.53	2.16	2.78	3.09	3.32	3.52	3.61

* 1–8 – области зоны реакции; I–IV – диффузор-конфузорные секции (рис. 2б).

лом раскрытия диффузора γ в пределах 30°–85°. При этом конвективная скорость в периферийной части зоны реакции много ниже, чем в ее центральной части (рис. 8), т.е. процессы переноса происходят за счет турбулентного обмена. Это резко уменьшает τ_{cm} , что важно при проведении быстрых химических процессов, а также, как показано экспериментально [10, 40, 47], в случае массообменных физических процессов. Как следствие, в зоне реакции диффузор-конфузорного типа обеспечивается достаточно однородное поле коэффициента турбулентной диффузии D_t . Усредненные по объему величины D_t в разных областях зоны реакции диффузор-конфузорного типа при различных углах раствора диффузора γ приведены в табл. 4. Видно, что высокие численные значения D_t сохраняются в широком интервале углов раскрытия диффузора ($\gamma \sim 30^\circ$ –85°).

Таким образом, при проведении быстрых химических процессов в потоке, в частности при синтезе полимерных продуктов, реакторы диффузор-конфузорного типа имеют заметные преимущества перед реакторами цилиндрической конструкции (рис. 2). Диффузор-конфузорный канал позволяет

поддерживать высокие параметры турбулентности по всей длине зоны реакции, тогда как в зоне реакции постоянного сечения эти параметры резко снижаются при удалении реагентов от входа на расстояние, равное всего лишь двум–трем диаметрам канала (рис. 7 и 9). Кроме того, интенсивность турбулентного смешения в зоне реакции постоянного диаметра зависит от способа и геометрии ввода реагентов [45–47], тогда как в зоне реакции диффузор-конфузорной конструкции характеристики турбулентности определяются в первую очередь геометрией самого канала [54–56]. Это видно из рис. 9, где показано изменение удельной кинетической энергии турбулентности и ее диссипации в зависимости от геометрии каналов. На этой основе был создан новый тип реакторов – трубчатые аппараты, работающие в режиме вытеснения в высокотурбулентных потоках [21, 38, 41, 43, 57–59], которые с исключительно высокой экономической эффективностью и технологическими преимуществами используются при синтезе полимерных продуктов (см., например, работы [8, 10, 11, 27, 28, 40, 54–56, 60–64]).

АВТОМОДЕЛЬНЫЙ РЕЖИМ ТЕЧЕНИЯ ЖИДКИХ ПОТОКОВ

Диффузор-конфузорная конструкция зоны реакции имеет еще одно важное преимущество, особенно при синтезе полимерных продуктов в растворе, например полимеров изобутилена, бутилкаучука и хлорбутилкаучука.

В ряде случаев в высокотурбулентных потоках вязкость не оказывает влияния на характеристики течения основного объема реакционной среды [65]. В этом случае говорят, что течение является автомодельным по отношению к вязкости. Значение критерия Рейнольдса, выше которого наблюдается автомодельная область, во многом определяется геометрией течения. Например, известно [66], что при обтекании сферы автомодельный режим, в котором коэффициент сопротивления не зависит от числа Рейнольдса, а, значит, и от вязкости, наступает при $Re = 500$, в то время как при течении в цилиндрических каналах (постоянного сечения) соответствующее значение критерия Рейнольдса на порядки выше ($\sim 10^7$).

Так как при одних и тех же числах Рейнольдса в диффузор-конфузорном канале достигается значительно большая степень турбулизации потока, чем в зоне реакции постоянного сечения, можно ожидать, что автомодельный режим в таком канале будет также наблюдаться при значительно более низких числах Рейнольдса. Действительно, в диффузор-конфузорном канале автомодельный режим наступает при $Re = 800/f(\gamma)$, где зависимость f от угла расширения диффузора γ может быть найдена по формуле [67, 68]

$$\begin{aligned} f(\gamma) = & 0.1173278565 + 0.04879610698\gamma - \\ & - 0.001193743496\gamma^2 + \quad (20) \\ & + 1.37439772 \times 10^{-5}\gamma^3 - 5.900268297 \times 10^{-8}\gamma^4 \end{aligned}$$

На этой основе с использованием метода размерностей [66, 69–71] были получены простые аналитические формулы, которые пригодны для инженерных расчетов характеристик турбулентности и смешения реагентов при проведении быстрых процессов в потоке, в том числе и при синтезе полимеров, с использованием диффузор-конфузорных каналов.

Усредненные по объему характеристики потока практически не зависят от вязкости, и имеются лишь три определяющие величины: плотность ρ , радиус R и среднерасходная скорость v . В соответствии с этим средние значения удельной кинетической энергии турбулентности K , ее диссида-

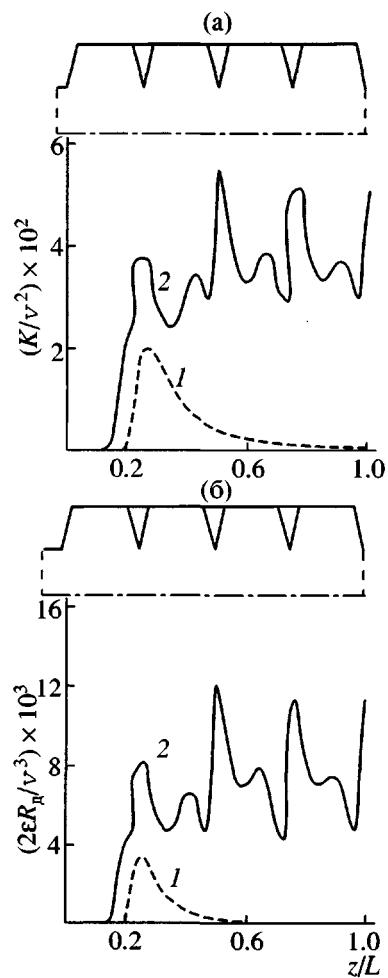


Рис. 9. Изменение удельной кинетической энергии (а) и диссидации (б) вдоль оси зоны реакции ($Re = 2 \times 10^5$) цилиндрического (1) и диффузор-конфузорного типа (2).

ции ϵ и коэффициента турбулентной диффузии D_t имеют вид [22, 67, 68]

$$K = 0.048 f^2 v^2 \quad (21)$$

$$\epsilon = 0.0105 f^3 v^3 / R_k \quad (22)$$

$$D_t = 0.024 f v_k R_k, \quad (23)$$

где $f = f(\gamma)$ находится из соотношения (20).

С учетом приведенных уравнений и результатов работ [72–79], где рассматриваются проблемы, связанные с соотношением времен смешения и химической реакции, были предложены формулы для оценки характерных времен смешения в диффузор-конфузорном канале в автомодельном режиме. Время турбулентного смешения τ_{turb} оценивается по соотношению $\tau_{turb} = l^2/D_t$ (l – характерный линейный размер области, в которой требуется

создать однородное поле концентраций реагентов). Время микросмешения $\tau_{\text{микро}}$, характеризующее процессы переноса вещества, которые осуществляются в достаточно малом объеме за счет молекулярной диффузии и вязких течений [80], определяется как $\tau_{\text{микро}} = 17.3(v/\epsilon)^{0.5}$. Время мезосмешения $\tau_{\text{мезо}}$, характеризующее процесс гомогенизации среды за счет обмена между крупными турбулентными вихрями и находящимися внутри них мелкими, оценивается по соотношению $\tau_{\text{мезо}} = (l^2/\epsilon)^{1/3}$ [22]. Конечные выражения для характерных времен смешения имеют вид

$$\tau_{\text{турб}} = 40.325l^2/fV_kR_k \quad (24)$$

$$\tau_{\text{микро}} = 337.711(vR_k/(f^3 v_k^3))^{0.5} \quad (25)$$

$$\tau_{\text{мезо}} = 4.561(l^2R_k)^{1/3}/(fV_k) \quad (26)$$

Сопоставление этих времен позволяет выявить лимитирующий механизм выравнивания полей концентраций реагентов в зоне реакции. Из величин, вычисляемых по формулам (24)–(26), необходимо выбрать наибольшую и сравнить полученное значение с характерным временем химической реакции τ_x . Если $\tau_x > \tau_{\text{см}}$ ($\tau_{\text{турб}}$, $\tau_{\text{микро}}$ и $\tau_{\text{мезо}}$), то быстрый химический процесс протекает в кинетической области, и диффузионные ограничения не оказывают отрицательного влияния на ход процесса и качество получаемого продукта.

С увеличением вязкости среды v при проведении быстрых реакций синтеза полимеров в растворе в объемных аппаратах смешения процесс постепенно начинает лимитироваться микросмешением [80–83]. При этом выполняется соотношение

$$\frac{\mu}{\rho} > 0.456 \frac{l^4 f V_k}{d_k^3} \quad (27)$$

Таким образом, проявляется еще одно несомненное достоинство реактора диффузор-конфузорного типа: в автомодельном режиме характеристики турбулентного потока и характерные времена смешения находятся по простым формулам, которые пригодны для практических инженерных расчетов. Это позволяет управлять процессами переноса веществ и рассчитывать трубчатые аппараты оптимальной конструкции.

Практически единственным способом воздействия на изменение времен смешения и параметров турбулентности в реакторе диффузор-конфузорной конструкции является варьирование радиуса конфузора и линейной скорости движения потока (рис. 10). Например, уменьшение радиуса реактора R_k приводит к уменьшению численных

значений $\tau_{\text{турб}}$, $\tau_{\text{микро}}$, $\tau_{\text{мезо}}$ (рис. 10а). Это является ключом к оптимизации быстрых процессов синтеза полимеров, но до определенных пределов, ибо при снижении R_k уменьшается коэффициент турбулентной диффузии D_t (рис. 10б) и увеличивается диссипация турбулентной энергии ϵ (рис. 10в) [40]. Компенсировать эти потери можно за счет повышения линейной скорости движения потоков. Верхний предел скорости потоков в реакторе диффузор-конфузорного типа определяется перепадом давления на входе в зону реакции и выходе из нее в соответствии с соотношением $\Delta p \sim v^2$ [66], а нижний предел – величиной $D_t \sim 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$. Отсюда следует, что существует интервал значений R_k и v_k , при которых создаются условия для снятия диффузионных ограничений при протекании быстрых процессов синтеза полимеров, в том числе и при использовании вязких растворов полимерных продуктов. При технически приемлемых значениях R_k и v_k диффузионные ограничения могут быть исключены для реакций с характерным временем $\tau_x > 10^{-3}$ – 10^{-4} с.

РАЗДЕЛЕНИЕ БЫСТРЫХ И МЕДЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА–НАТТА

Во многих случаях основные стадии химического процесса являются сами по себе медленными, но им предшествуют стадии, на которых протекают быстрые химические реакции. В частности, это имеет место при синтезе полимеров в присутствии каталитических систем Циглера–Натта [84].

Характерное время роста цепи при использовании систем V-Al, Ti-Al, Nd-Al и других, например, для получения этиленпропиленового, *цикло*-1,4-изопренового и *цикло*-1,4-бутадиенового каучуков, составляет $\sim 10^2$ с и выше. В то же время скорость инициирования с образованием активных центров протекает на много порядков быстрее, т.е. оно относится к быстрым химическим процессам, лимитируемым смешением компонентов [85–87]. В результате при подаче катализатора и сокатализатора непосредственно в объемные аппараты смешения возникают неоднородности в распределении образующихся активных центров как на микро-, так и на макроуровне. Это ведет и к неоднородности в распределении мономера по объему аппарата при полимеризации, что, естественно, сопровождается возникновением неоднородности состава макромолекул, ухудшением молекулярных характеристик образующихся полимеров, а, следовательно, и ухудшением их качества.

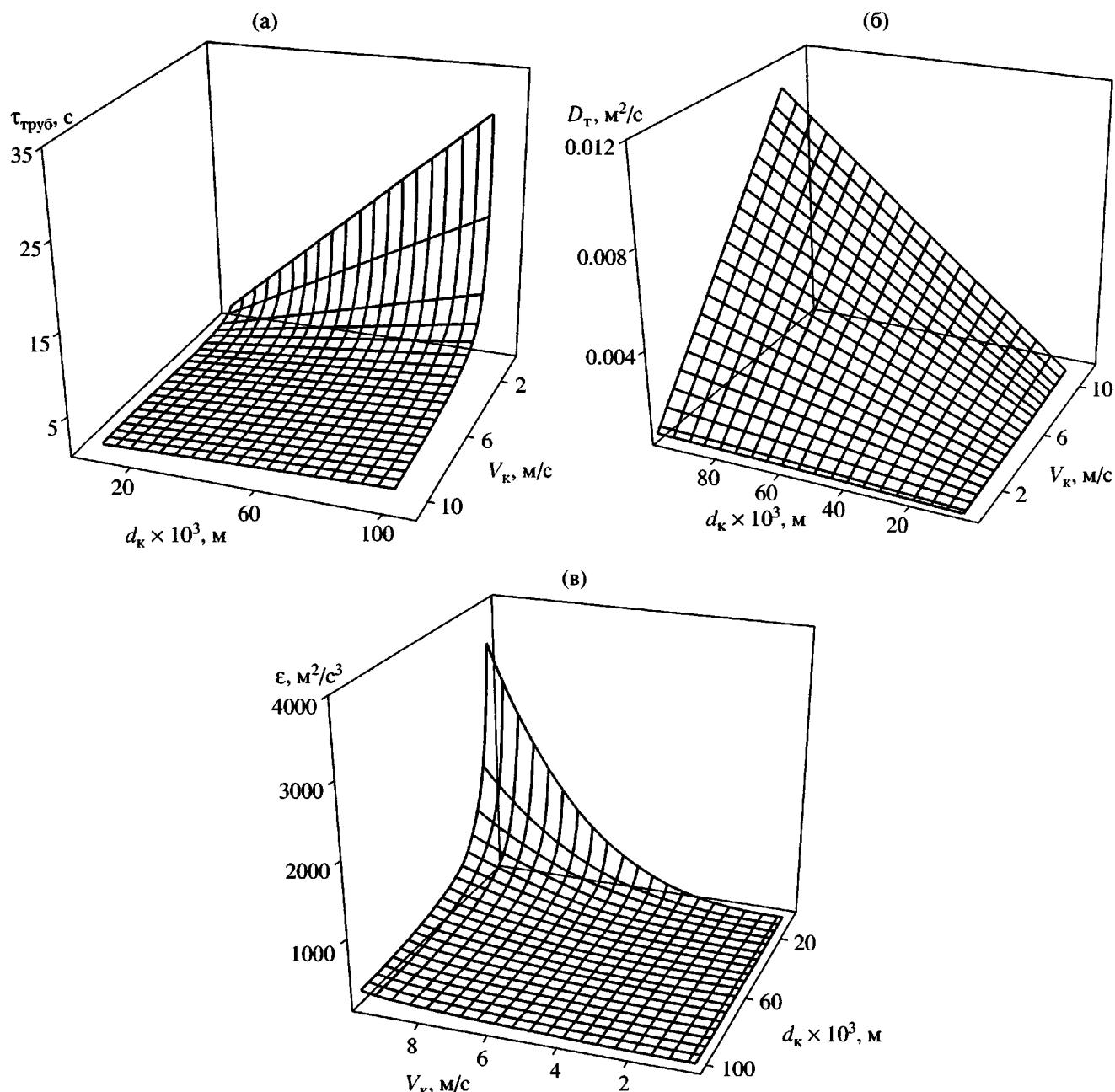


Рис. 10. Зависимость $\tau_{\text{труб}}$ (а), D_T (б) и ϵ (в) от диаметра трубчатого аппарата d_k и линейной скорости движения жидких потоков V_k . $\gamma = 45^\circ$.

Оказалось целесообразным разделить быструю стадию формирования активных центров и медленную стадию собственно (со)полимеризации на катализитических системах Циглера–Натта. В данном случае для каждой стадии можно обеспечить идеальные (или почти идеальные) условия протекания химических процессов. Для первой быстрой стадии этого можно достичь в турбулентном предреакторе диффузор-конфузорной конструкции [41], для второй медленной стадии –

в объемном реакторе–полимеризаторе смешения. При использовании предреактора диффузор-конфузорной конструкции время микросмешения реагентов всегда меньше времени пребывания реакционной смеси ($\tau_{\text{см}} < \tau_{\text{пр}}$). Это гарантирует, что все потенциальные активные центры полимеризации поступают в основной объемный реактор–полимеризатор уже в сформировавшемся виде, и модель идеального смешения в таком случае оказывается справедливой.

Таблица 5. Статистические данные по составу макромолекул тройного (с этилиденнорборненом) этиленпропиленового каучука до и после введения в технологическую схему предреактора диффузор-конфузорной конструкции

Технологическая схема*	Содержание звеньев, %		Содержание блоков из этиленовых звеньев, %		Доля звеньев пропилена в длинных блоках, %	Разветвленность макромолекул, %
	этилиденнорборнена	концевых винилиденовых	длинных	коротких		
1	28	0.29	0.17	1.1	1.9	0.29
2	29	0.19	0.06	0.9	2.6	0.17

* 1 – без разделения стадий, 2 – с разделением стадий.

Сополимеризация этилена и пропилена

Оптимизация состава каталитической системы V-Al, гомогенизация поступающих в полимеризатор потоков, в том числе и разделение быстрой стадии формирования активных центров и медленной стадии собственно сополимеризации этилена и пропилена за счет применения аппаратов диффузор-конфузорной конструкции, привели к заметному улучшению качества этиленпропиленовых каучуков. Наблюдалось снижение степени блочности этиленовых звеньев вследствие уменьшения содержания длинных блоков (в 2.5 раза) при сохранении количества коротких; увеличение степени блочности пропиленовых звеньев, в том числе за счет увеличения доли длинных блоков; снижение степени разветвленности макромолекул (в ~2 раза) (табл. 5). При этом резко уменьшилось

количество некондиционных продуктов и отходов [11]. Сополимер (СКЭПТ, Keltan, Dutral, Epsyn), полученный при использовании предреактора диффузор-конфузорной конструкции, отличается большей однородностью (рис. 11) [88, 89].

Стереоспецифическая полимеризация изопрена

Разделение стадий формирования центров роста макромолекул и непосредственно полимеризации с помощью трубчатого турбулентного предреактора оказывает влияние на молекулярные характеристики продуктов и при синтезе стереорегулярных *цис*-1,4-изопреновых каучуков в присутствии каталитических систем Ti-Al (СКИ-3, ameripol SN) и Nd-Al (СКИ-5) [10, 54–56]. По стандартной технологии этого процесса [29] ввод катализатора и мономера в реакционную смесь с эффективным перемешиванием осуществляется в первом объемном реакторе–полимеризаторе смешения, входящем в каскад реакторов. Смешение реагентов и формирование каталитической системы в данном случае протекает малоэффективно.

Использование предреактора диффузор-конфузорной конструкции (установленного перед первым объемным реактором каскада полимеризаторов) позволило увеличить содержание *цис*-1,4-звеньев в макромолекулах стереорегулярного полизопрена и улучшить однородность продукта [54–56]. Это обеспечило впервые в промышленном производстве корреляцию между пластичностью продукта и его вязкостью по Муни. В результате стало возможным повысить качество продукта до уровня, полностью соответствующего теоретическим предпосылкам, и на одной и той же установке получать стереорегулярный *цис*-1,4-изопреновый каучук СКИ-5 различных марок. На базе существующих объемных аппаратов смешения это реализовать невозможно. Кроме того, при синтезе СКИ-5 производительность процесса увеличивалась с 34 ± 1 до 40 ± 1 т/ч,

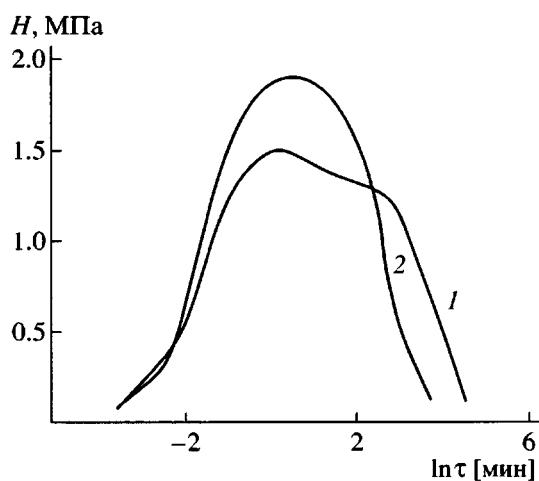


Рис. 11. Спектры времен релаксации давления для этиленпропиленового каучука с дициклопентадиеном, полученного по стандартной схеме синтеза (1) и с использованием предреактора диффузор-конфузорной конструкции (2).

уменьшалось (в 2–4 раза) количество используемого Nd-Al-катализатора и скорость коркообразования на внутренних поверхностях технологического оборудования (практически на порядок). Одновременно повышалась эффективность действия регулятора полимеризации изопрена – диизобутилалюминийгидрида.

О причинах увеличения индекса полидисперсности полимеров, получаемых в присутствии катализаторов Циглера–Натта

Как правило, полимерные продукты, синтезированные на катализаторах Циглера–Натта, имеют широкое ММР, что связано с несколькими причинами [90, 91]. Одной из них является наличие нескольких типов центров полимеризации, отличающихся кинетической активностью [92–99].

Впервые способ нахождения функции распределения активных центров по вероятности обрыва растущей цепи, основанный на данных о суммарном ММР и не использующий каких-либо предположений о виде этого распределения, предложен при изучении полимеризации этилена на титан–магниевых катализаторах [93]. Считается, что каждый тип активных центров производит фракции полимеров, ММР которых подчиняется закону $\beta_i \exp(-\beta_i M)$, т.е. распределению Флори [91], где β – величина, обратная M_n , характеризующая вероятность обрыва цепи и равная $\frac{1}{m r_p}$ (r_p – скорость роста полимерной цепи, r_0 – суммарная скорость обрыва, m – молекулярная масса мономера). Конечный вид ММР является суперпозицией распределений, полученных на каждом из центров полимеризации.

В работах [94–97] метод нахождения распределения по кинетической активности центров роста макромолекул был разработан и углублен на примере полимеризации диенов в присутствии *цис*- и *транс*-регулирующих каталитических систем Циглера–Натта. На основании экспериментальных кривых ММР полидиенов с помощью метода регуляризации Тихонова [100, 101] получены распределения по кинетической активности центров полимеризации диенов для лантанидных [94–96] и ванадиевых [97] каталитических систем.

Уширение ММР определяется наличием центров полимеризации, отличающихся кинетической активностью

$$q_w(M) = \int_0^{\infty} \phi(\beta) M \beta^2 \exp(-\beta M) d\beta \quad (28)$$

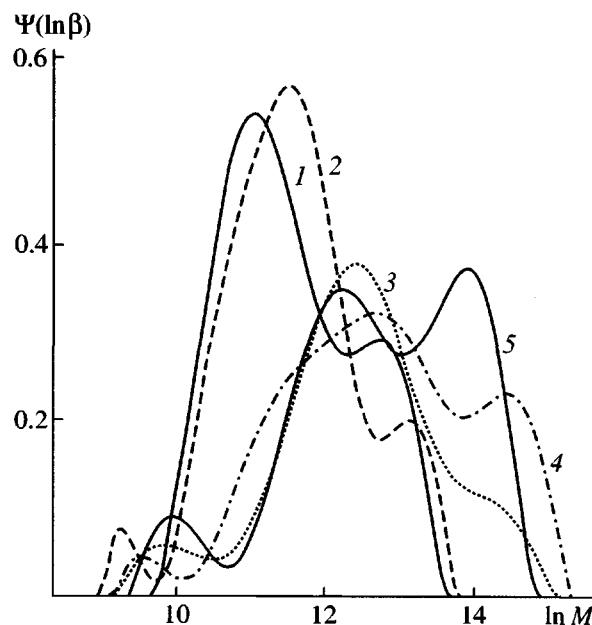


Рис. 12. Распределения по активности для каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ (ТБФ – трибутилфосфат) при полимеризации изопрена. Конверсия мономера 5.3 (1), 6.4 (2), 12.3 (3), 53.4 (4) и 76.6 % (5).

Здесь $q_w(M)$ – экспериментально определенное ММР.

После перехода к новым переменным $x = \ln M$, $s = \ln \beta$ и введения $U_\delta(x) = q_w(M)$ уравнение (28) принимает вид интегрального уравнения Фредгольма первого рода

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(x, s) z(s) ds = U_\delta(x), \quad (29)$$

где $K(x, s) = \exp[s + x - \exp(s - x)]$ – ядро интегрального уравнения (29), а $z(s) = \phi(e^s) e^{2s}$.

Решение уравнения (29) [102] удобно представлять в виде графика функции $\phi(\beta)$ в координатах $z(s) - \ln M$, где $z(s) = \Psi(\ln \beta) = \beta^2 \phi(\beta)$.

По кривым ММР полимерных продуктов в соответствии с выражением (29) можно найти функции распределения центров полимеризации по кинетической активности (рис. 12). Даже при небольших степенях превращения мономера (около 1%) получаемые кривые полимодальны. Каждый максимум распределения соответствует по крайней мере одному типу активных центров с определенной вероятностью обрыва растущей цепи, что обуславливает существование нескольких типов

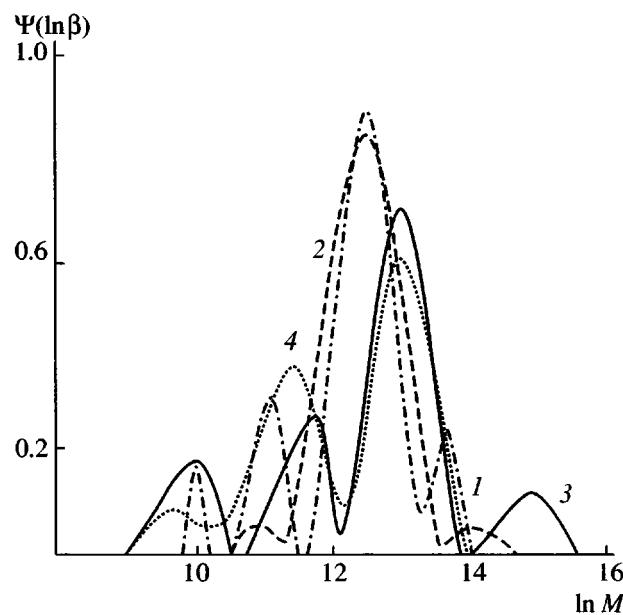


Рис. 13. Распределения по активности для катализаторских систем $TiCl_4-(i-C_4H_9)_3Al-P\pi$ (1, 2) и $NdCl_3 \cdot 3IPС-(i-C_4H_9)_3Al-P\pi$ (3, 4) при полимеризации изопрена в толуоле $c_M = 1.5$ моль/л, $c_{Ti} = 7 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{Nd} = 2 \times 10^{-3}$ моль/л, $Ti : Al : P\pi = 1 : 1.02 : 4$, $Nd : Al : P\pi = 1 : 20 : 6$, $D_T \approx 2.5 \times 10^{-4}$ (1, 3), 3×10^{-3} м²/с (2, 4).

активных центров, участвующих в полимеризации диенов на катализаторах Циглера–Натта. С повышением конверсии мономера максимумы смещаются в область более высоких ММ, что сопровождается перераспределением относительного числа активных центров различного типа (рис. 12). Кривые $\Psi(\ln \beta)-\ln M$ с помощью гауссовых функций распределения [95] позволяют оценить число и относительный вклад активных центров каждого типа в отдельности. Оказалось, что положение максимумов в начальный момент полимеризации смещается в сторону больших зна-

чений ММ, а затем практически не меняется, как будто каждый активный центр синтезирует макромолекулы определенной длины независимо друг от друга.

Изучение распределения центров роста цепей по кинетической активности для полимеризации изопрена в присутствии катализитических систем $Ti-Al$ и $Nd-Al$ четко показало, что при использовании в момент формирования центров роста и инициирования интенсивного турбулентного перемешивания вместо смешения по стандартной технологии синтеза изопренового каучука [29] наблюдается исчезновение одного типа активных центров. В случае $Ti-Al$ исчезают центры, ответственные за получение низкомолекулярной фракции полимеров, а в случае $Nd-Al$ – центры, отвечающие за формирование фракции полимера с высокой ММ (рис. 13). Таким образом, значительное увеличение уровня турбулентности при формировании центров полимеризации и инициировании может изменять число типов центров полимеризации и(или) их кинетическую активность, что определяет улучшение молекулярных характеристик образующихся полимерных продуктов (табл. 6) [10]. Изменение микроструктуры изопренового каучука, вызванное увеличением интенсивности турбулентного смешения в момент формирования центров роста макромолекул и инициирования, в частности повышение доли *цис*-1,4-структур в составе макромолекул [10], также может быть связано с изменением количества типов активных центров, отличающихся стереоспецифичностью [98, 99].

Очевидно, что изменение количества типов центров роста макромолекул является также причиной изменения индекса полидисперсности полимеров, получаемых при сополимеризации этилена с пропиленом на системе $V-Al$ (рис. 11) и

Таблица 6. Влияние интенсивности турбулентного смешения компонентов каталитического комплекса с раствором мономера на характеристики продукта при полимеризации изопрена

Катализатор*	$D_T \times 10^4$, м ² /с	Выход, %	$M_w \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
$NdCl_3 \cdot 3IPС-(i-C_4H_9)_3Al-P\pi$	2.5	47	2.8	4.5	6.1
	30	47	2.7	7.7	3.5
	60	77	2.1	3.0	6.8
$TiCl_4-(i-C_4H_9)_3Al-P\pi$	2.5	46	3.5	8.3	4.2
	30	42	4.2	12.6	3.4

* ИПС – изопропиловый спирт, ПП – пиперилен.

при полимеризации пиперилена в присутствии Ti-Al (рис. 6).

Таким образом, проведение быстрой стадии (формирование центров роста макромолекул и инициирования) в трубчатых турбулентных реакторах струйного типа, а медленной стадии (существенно (ко)полимеризация олефинов и диенов) – в объемных аппаратах смешения, т.е. значительное увеличение уровня турбулентности на первой стадии, позволяет заметно улучшать молекулярные характеристики образующихся полимерных продуктов, изменять число типов центров полимеризации, а также снижать расход катализатора в реальном процессе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По совокупности выявленных принципиально новых фундаментальных закономерностей и технических решений быстрые процессы, протекающие при синтезе полимеров со временем химической реакции $\tau_x \leq 0.1\text{--}0.01$ с (например, электрофильная (ко)полимеризация α -олефинов и диенов, хлорирование полидиенов, формирование активных центров в процессах полимеризации в присутствии катализаторов Циглера–Натта и т.д.), следует относить к новому самостоятельному классу химических реакций, которые отличаются своей индивидуальной спецификой, методологией исследования и технологией при реализации в производстве. Близким классом является самостоятельный класс реакций горения, имеющих характерные и оригинальные макроскопические особенности.

Важнейшими результатами в области протекания быстрых процессов синтеза полимерных продуктов являются следующие: возможность формирования в зоне реакции макроскопического режима идеального вытеснения в турбулентных потоках, в котором эти процессы, обычно лимитируемые диффузионными ограничениями, осуществляются в кинетической области и в квазизотермических условиях; влияние гидродинамических условий и геометрических параметров зоны реакции на производительность процесса, выход и качество продуктов, их молекулярные характеристики; новые приемы управления быстрыми химическими процессами, в частности за счет принудительного изменения (ограничения) геометрических параметров зоны реакции (радиус и длина), ее дизайна, уровня турбулентности, скорости потока, концентрации реагентов, способа их ввода в зону реакции и температуры, давления в системе, повышения эффективности тепло- и массопередачи и т.д. [2, 15, 21–24, 41, 67, 68].

Выявленные закономерности являются общими для быстрых химических реакций. Более того, основные принципы оказались справедливыми и для многих физических массообменных процессов. Среди них процессы создания тонких однородных эмульсий, реализованные при получении латексного бутадиен- α -метилстирольного каучука; экстракции (в производстве стереорегулярных *цис*-1,4-изопреновых каучуков); смешения жидких потоков, особенно отличающихся плотностью и вязкостью (при получении полимеров изобутилена, этиленпропиленовых каучуков и др.); растворения газов в жидкости (при получении хлорбутилкаучука) и т.д. Проведение быстрых процессов синтеза полимеров в режиме вытеснения в турбулентных потоках позволило разработать новый метод оценки некоторых кинетических констант скоростей реакций, в частности k_p и k_t .

Ограничения в выборе параметров зоны реакции для быстрых химических процессов предопределили необходимость разработки нового типа промышленных аппаратов – трубчатых турбулентных реакторов струйного типа. Реализация зоны реакции в виде диффузор-конфузорной конструкции снижает диффузионные ограничения за счет значительного увеличения интенсивности турбулентного перемешивания и его стабилизации по всему объему. Возможность реализации автомодельного режима течения жидких потоков в диффузор-конфузорном канале значительно расширяет область использования трубчатых аппаратов данного типа при проведении процессов, лимитируемых массообменом, в том числе и при работе с высоковязкими жидкостями. Это позволяет также по простым формулам рассчитывать характеристики турбулентного смешения и, как следствие, управлять протеканием быстрых процессов, а также проектировать малогабаритные трубчатые турбулентные аппараты оптимальной конструкции.

Проведение быстрых процессов при высоком уровне турбулентности в зоне реакции диффузор-конфузорного типа позволяет значительно улучшать качество получаемых продуктов одновременно с созданием энерго- и ресурсосберегающих технологий повышенной экологической безопасности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. Критический обзор. М.: Мир, 1978.
2. Minsker K.S., Berlin Al.Al. Fast Polymerization Processes. Amsterdam: Gordon and Breach Publ., 1996.

3. Kanoh N., Gotoh A., Higashimura T., Okamura S. // Makromol. Chem. 1963. V. 63. № 1. S. 106.
4. Brown G.R., Pepper D.C. // Polymer. 1965. V. 6. № 3. P. 497.
5. Bonin M.A., Busler W.R., Williams F.J. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 6. P. 199.
6. Ениколопян Н.С., Вольфсон С.А. Химия и технология полиформальдегида. М.: Химия, 1968.
7. Коршак В.В. Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1965.
8. Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Дебердеев Р.Я. // Докл. РАН. 2000. Т. 375. № 2. С. 218.
9. Монаков Ю.Б., Муллагалиев И.Р., Захаров В.П., Берлин Ал.Ал., Минскер К.С. // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 2. С. 135.
10. Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Рахимов Р.Х., Кутузов П.И., Захаров В.П. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 6. С. 996.
11. Бусыгин В.М., Дьяконов Г.С., Минскер К.С., Берлин Ал.Ал. // Сумма технологий. 2000. Т. 3. № 4. С. 48.
12. Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Новиков Д.Д., Позняк Т.И., Прочухан Ю.А., Кириллов А.П., Свинухов А.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 6. С. 468.
13. Зельдович Я.Б. Химическая физика и гидродинамика. Избранные труды. М.: Наука, 1984.
14. Компаниец В.З., Овсянников А.А., Полак А.С. Химические реакции в турбулентных потоках газа и плазмы. М.: Наука, 1979.
15. Sangalov Yu.A., Minsker K.S., Zaikov G.E. New Concepts in Polymer Science Polymers Derived from Isobutylene: Syntheses, Properties, Application. Utrecht; Boston; Koln; Tokyo: VSP BV Publ. 2001.
16. Kennedy J.P., Shinkawa A., Williams F. // J. Polym. Sci. 1971. V. 9. № 12. P. 1551.
17. Taylor R.B., Williams F. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 14. P. 3728.
18. Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Ошмян В.Г., Свинухов А.Г., Кириллов А.П., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 566.
19. Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Свинухов А.Г., Прочухан Ю.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 5. С. 1171.
20. Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Прочухан Ю.А., Карпасас М.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 1. С. 145.
21. Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Захаров В.П. // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 3. С. 360.
22. Тахавутдинов Р.Г., Дьяконов Г.С., Дебердеев Р.Я., Минскер К.С. // Хим. пром-сть. 2000. № 5. С. 41.
23. Минскер К.С., Захаров В.П., Тахавутдинов Р.Г., Дьяконов Г.С., Берлин Ал.Ал. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 1. С. 87.
24. Minsker K.S., Berlin Al.Al., Prochukhan Yu.A., Enikolopyan N.S. // Int. Polym. Sci. Technol. 1986. V. 13. № 12. P. 90.
25. Прочухан Ю.А., Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 3. С. 682.
26. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
27. Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Дебердеев Р.Я., Иванова С.Р. // Хим. пром-сть. 2000. № 11. С. 26.
28. Minsker K.S., Ivanova S.R., Deberdeev R.Ya., Berlin Al.Al. // Russian Polym. News. 2000. V. 5. № 4. P. 30.
29. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1986.
30. Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979.
31. Капуцкий Ф.Н., Мардыкин В.П. Катионный олигомер пиперилена: синтез, свойства и применение. Минск: Изд-во Белорусского гос. ун-та, 1997.
32. Ирхин Б.Л., Пономаренко В.И., Минскер К.С. // Пром-сть СК. 1974. № 9. С. 18.
33. Егоричева С.А., Розенцвейт В.А., Пантух Б.И., Лившиц Р.М. // Пром-сть СК. 1985. № 11. С. 7.
34. Соколова В.Л., Гавриленко И.Ф., Тинякова Е.И., Кофман В.Л., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 350.
35. Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Минченкова Н.Х., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 141.

36. Боровкова З.М., Космодемьянский Л.В., Копылов Е.П. Получение и свойства полимеров на основе пиперидена. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1983.
37. Мардыкин В.П., Морозова С.Г., Гопоник Л.В., Чупракова Л.Д. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 6. С. 1041.
38. Берлин Ал.Ал., Дюмаев К.М., Минскер К.С., Халлов Ф.Р., Колесов С.В. // Хим. пром-сть. 1995. № 9. С. 550.
39. Берлин Ал.Ал., Минскер К.С. // Докл. РАН. 1997. Т. 355. № 5. С. 635.
40. Minsker K.S., Zakharov V.P., Takhavutdinov R.G., Dyakonov G.S. // Russian Polym. News. 2000. V. 5. № 4. P. 9.
41. Минскер К.С., Захаров В.П., Берлин Ал.Ал. // Теорет. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 2. С. 172.
42. Minsker K.S., Zakharov V.P., Berlin Al.Al. // Russian Polym. News. 2000. V. 5. № 3. P. 18.
43. Minsker K.S., Zakharov V.P., Berlin Al.Al., Zaitkov G.E. // Chem. Phys. Rep. 1999. V. 18. № 5. P. 897.
44. Гимаев Р.Н., Прочухан Ю.А., Кудашева Ф.Х., Цадкин М.А., Бадикова А.Д. // Химия и технология топлив и масел. 1998. № 5. С. 42.
45. Берлин Ал.Ал., Карпасас М.М., Компаниец В.З., Коноплев А.А., Минскер К.С., Прочухан Ю.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 2. С. 365.
46. Берлин Ал.Ал., Компаниец В.З., Коноплев А.А., Минскер К.С., Минскер С.К., Прочухан Ю.А., Рябенко Е.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 5. С. 1143.
47. Wang X., Feng Z., Forney L.J. // Computers and Structures. 1999. V. 70. № 4. P. 447.
48. Maggioris D., Goulas A., Alexopoulos A.H., Chatzi E.G., Kiparissides C. // Chem. Eng. Sci. 2000. V. 55. P. 4611.
49. Sung M.-H., Choi I.-S., Kim J.-S., Kim W.-S. // Chem. Eng. Sci. 2000. V. 55. P. 2173.
50. Launder B.E., Spalding D.B. Mathematical Models of Turbulence. London: Acad. Press, 1972.
51. Chaturvedi M.C. // Journal of the Hydraulics Division. Proc. Am. Soc. of Civil Engineers. 1963. V. 89. P. 61.
52. Turgeon E., Pelletier D., Ignat L. // Papers of the 36 Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Proc. American Institute of Aeronautics and Astronautics. Reno, NV, 1998. P. 1.
53. Зенкевич О., Морган К. Конечные элементы и аппроксимация. М.: Мир, 1986.
54. Рахимов Р.Х., Минскер К.С., Кутузов П.И., Берлин Ал.Ал., Захаров В.П. // Каучук и резина. 1999. № 4. С. 2.
55. Minsker K.S., Berlin Al.Al., Rakimov R.Kh., Kutuzov P.I., Zakharov V.P. // Russian Polym. News. 1999. V. 4. № 3. P. 1.
56. Монаков Ю.Б., Муллагалиев И.Р., Захаров В.П., Минскер К.С., Берлин Ал.Ал. // Тр. Стерлитамакского филиала Академии наук Республики Башкортостан. 2001. Вып. 2. С. 69.
57. Денбиг К. Теория химических реакторов. М.: Наука, 1968.
58. Крамерс Х., Вестертерп К. Химические реакторы. М.: Наука, 1967.
59. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Драницников Л.В. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы полимеризации. М.: Наука, 1991.
60. Берлин Ал.Ал., Прокофьев К.В., Минскер К.С., Прочухан Ю.А., Котов С.В., Буланков В.Ф., Ясиненко В.А., Наумова Т.И. // Химия и технология топлив и масел. 1988. № 7. С. 8.
61. Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Прокофьев К.В., Прочухан Ю.А., Сангалов Ю.А., Котов С.В., Ясиненко В.А., Алексанян Г.Г. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1988. № 2. С. 25.
62. Минскер К.С., Прочухан Ю.А., Колесов С.В., Берлин Ал.Ал., Котов С.В., Кутлугужина И.Х., Прокофьев К.В., Козлов В.Г., Алексанян Г.Г. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1989. № 11. С. 40.
63. Котов С.В., Берлин Ал.Ал., Прокофьев К.В., Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Прочухан Ю.А., Адилов Н.А., Алексанян Г.Г., Ясиненко В.А. // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 6. С. 10.
64. Котов С.В., Атмаджев В.Е., Минскер К.С., Ясиненко В.А., Прокофьев К.В., Берлин Ал.Ал. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1992. № 1. С. 38.

65. Ландау Л.Д., Лишин Е.М. Теоретическая физика. М.: Наука, 1988. Т. 6.
66. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971.
67. Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Тахавутдинов Р.Г., Дьяконов Г.С., Захаров В.П. // Докл. РАН. 2000. Т. 372. № 3. С. 347.
68. Тахавутдинов Р.Г., Минскер К.С., Дьяконов Г.С., Захаров В.П., Берлин Ал.Ал. // Тр. Стерлитамакского филиала Академии наук Республики Башкортостан. 2001. Вып. 2. С. 138.
69. Zlokarnik M. // Chem. Eng. Sci. 1998. V. 53. № 17. P. 3023.
70. Гухман А.А. Введение в теорию подобия. М.: Высшая школа, 1963.
71. Фрак-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
72. Villermaux J., Falk L. // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49. № 24. P. 5127.
73. Balduga J., Bourne J.R., Hearn S.J. // Chem. Eng. Sci. 1997. V. 52. № 4. P. 457.
74. Sheikh F., Vigil R.D. // Chem. Eng. Sci. 1998. V. 53. № 12. P. 2137.
75. Каминский В.А., Рабинович А.Б., Федоров А.Я., Фрост В.А. // Теорет. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 3. С. 243.
76. Прочухан Ю.А., Минскер К.С., Карпасас М.М., Берлин Ал.Ал., Бахитова Р.Х., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1259.
77. Каминский В.А., Рабинович А.Б., Федоров А.Я., Фрост В.А., Нур А.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 8. С. 1456.
78. Каминский В.А., Федоров А.Я., Фрост В.А. // Теорет. основы хим. технологии. 1994. Т. 28. № 6. С. 591.
79. Федоров А.Я., Каминский В.А. // Теорет. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 2. С. 177.
80. Байзенбергер Д.А., Себастиан Д.Х. Инженерные проблемы синтеза полимеров. М.: Химия, 1988.
81. Барабаш В.М., Смирнов Н.Н. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 2. С. 196.
82. Констев В.В., Кокотов Ю.В. // Хим. пром-сть. 1990. № 5. С. 299.
83. Бодров В.И., Дворецкий С.И., Дворецкий Д.С. // Теорет. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 5. С. 542.
84. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Катализическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
85. Hsieh H.L., Yeh H.C. // Rubber Chem. and Technol. 1985. V. 58. № 1. P. 117.
86. Gaylord N.G., Kwei T.K., Mark H.F. // J. Polym. Sci. 1960. V. 42. № 14. P. 417.
87. Ходжемиров В.А., Кристальный Э.В., Заболоцкая Е.В., Медведев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 3. С. 538.
88. Кимельблат В.И., Хакимов М.Г., Чеботарева И.Г., Вольфсон С.И. // Механика композитных материалов. 1998. Т. 34. № 4. С. 531.
89. Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Чеботарева И.Г., Малышева Т.В. // Механика композитных материалов. 1998. Т. 34. № 5. С. 691.
90. Schmeal W.R., Streat J.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1972. V. 10. № 11. P. 2173.
91. Визен Е.И., Якобсон Ф.И. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 927.
92. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.; Л.: Наука, 1965.
93. Будтов В.П., Зотиков Э.Г., Пономарева Е.Л., Гандельсман М.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1094.
94. Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 221.
95. Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 1. С. 112.
96. Sigaeva N.N., Usmanov T.S., Budtov V.P., Spivak S.I., Monakov Yu.B. // Int. J. Polym. Mater. 2001. V. 49. № 4. P. 475.
97. Сигаева Н.Н., Широкова Е.А., Муллагалиев И.Р., Ионова И.А., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1269.
98. Минскер К.С., Карпасас М.М., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 1. С. 29.
99. Минскер К.С., Пономарев О.А., Карпасас М.М., Ломакин Г.С., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1360.
100. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
101. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягода А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990.
102. Усманов С.М. Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров диэлектрической релаксации. М.: Наука, 1996.

Fast Processes in Polymer Synthesis**K. S. Minsker*, Al. Al. Berlin**, and V. P. Zakharov***

**Bashkir State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia*

***Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygin 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The basic principles of occurrence of fast processes in polymer synthesis in turbulent flows confined by a repulsive wall are considered. The removal of diffusional constraints on polymer synthesis by intensification of turbulent mixing in the reaction zone makes it possible to calculate the kinetic parameters of polymerization and polymer-analogous processes, to optimize the molecular characteristics of polymeric products obtained, and to control the character of the process as a whole. The results of theoretical description of divergent-convergent turbulent mixing in the reaction zone allow fast processes occurring in the polymer synthesis to be controlled.