

У С П Е Х И Х И М И И

т. XLVIII

1979 г.

Вып. 10

УДК 678.0

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГОМОПОЛИМЕРОВ

Н. С. Ениколопян, Р. Г. Глейзер

Рассмотрены основные математические методы моделирования молекулярно-массовых распределений (ММР) в гомополимерах, полученных в процессе радикальной полимеризации. Сделана попытка обобщения и систематизации математических моделей по виду кинетической схемы, типу реакционного устройства и используемому математическому аппарату.

Библиография — 45 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1833
II. Классический метод расчета ММР	1835
III. Метод производящих функций	1840
IV. Метод непрерывного переменного	1843
V. Полимеризация при глубоких конверсиях	1846
VI. Расчет ММР при производстве гомополимеров в каскаде реакторов	1849

I. ВВЕДЕНИЕ

При исследованиях полимеризационных процессов и свойств полимеров большое внимание уделяется изучению распределений полимерных и радикальных цепей по молекулярным весам. Сведения о характеристиках ММР необходимы для многих теоретических и практических задач химии полимеров. В последнее время ощутимая потребность в использовании ММР возникла в технологии полимеров. Разработанные современные основы стратегии моделирования крупных химико-технологических комплексов, позволяющей осуществить процесс оптимальным с той или иной точки зрения образом, представляют интерес и для технологии полимерных материалов. Эта стратегия может быть применена для аналитического проектирования новых крупнотоннажных полимеризационных процессов, оптимизации их и интенсификации действующих процессов, но непременным условием является знание ММР. Исходной информацией для решения задач этого класса применительно к полимеризационным процессам помимо традиционного для химии математического описания технологического процесса и набора критериев оптимизации является библиотека математических моделей ММР. Решение оптимизационных задач в области промышленной полимеризации без расчета ММР невозможно, так как любая оптимизация полимеризационного процесса должна служить решению главной задачи химии полимеров — синтезу полимерных материалов с заранее заданными свойствами, т. е. в конечном счете с требуемым набором характеристик ММР.

При исследовании полимеризационного процесса технологии располагают в настоящее время набором моделей различных типов реакционных устройств, в которых осуществляется полимеризация. При выборе

ТАБЛИЦА 1

Кинетическая схема радикальной полимеризации

Обозначения	Механизм реакции	Уравнение скорости реакции
Инициирование распад инициатора начало реакции	$I \xrightarrow{k_i} 2R_c$ $R_c + M \rightarrow R_1$	$w_i = f(I)$
Рост цепи	$R_r + M \xrightarrow{k_p} R_{r+1}$	$w_p = k_p M R_r$
Передача цепи: через мономер	$R_r + M \xrightarrow{k_f} P_r + M^{\cdot}$	$w_f = k_f M R_r$
через растворитель	$R_r + S \xrightarrow{k_{fs}} P_r + S^{\cdot}$	$w_{fs} = k_{fs} S R_r$
Обрыв цепи: соединением	$R_r + R_s \xrightarrow{k_{t_1}} P_{r+s}$	$w_{t_1} = k_{t_1} R_s R_r$
диспропорционированием	$R_r + R_s \xrightarrow{k_{t_2}} P_r + P_s$	$w_{t_2} = k_{t_2} R_s R_r$
через мономер	$R_r + M \xrightarrow{k_{t_3}} P_{r+1}$	$w_{t_3} = k_{t_3} M R_r$
спонтанный	$R_r \xrightarrow{k_{t_4}} P_r$	$w_{t_4} = k_{t_4} R_r$

критерия оптимальности специфика такого рода процессов (совокупность требований к проведению процесса описывается несколькими критериями, причем важна одновременная оптимизация всех критериев) отражается применением методов многокритериальной оптимизации. В отношении математических моделей ММР подобной четкости нет. Настоящий обзор является попыткой обобщения и систематизации математических моделей ММР по виду кинетической схемы, типу реакционного устройства и используемому математическому аппарату. Предлагаемое упорядочение множества методов расчета функций распределения предназначено для широкого класса исследований полимеризационных процессов с целью рационального управления этими процессами. Систематизация моделей ММР рассматривается применительно к гомополимерам, получаемым в процессе радикальной полимеризации, хотя предлагаемый подход может быть использован и для разветвленных полимеров расширением множества математических методов за счет, например, метода теории графов, разработанной в топологии и введенной впервые в исследование химической кинетики многостадийных разветвленных реакций ферментативного катализа¹⁻³. Однако цели настоящего обзора ограничены рассмотрением ММР при образовании линейных гомополимеров по свободно-радикальному механизму.

Общепринятая кинетическая схема процесса свободно-радикальной полимеризации, включающая в себя элементарные реакции инициирования, передачи и обрыва цепи, приведена в табл. 1. В табл. 1 использованы обозначения: R_c — первичный радикал, образовавшийся при распаде инициатора I ; R_r и P_r — соответственно полимерный радикал и полимерная неактивная молекула, состоящая из r мономерных звеньев; M — молекула мономера; S — молекула растворителя; M^{\cdot} , S^{\cdot} — молекулы соответствующих низкомолекулярных радикалов; w_i , w_p — скорости реакций инициирования и роста цепи; w_f , w_{fs} — скорости реакций передачи цепи через мономер и растворитель; w_{t_1} , w_{t_2} , w_{t_3} , w_{t_4} — скорости реакций обрыва цепи соответственно путем соединения, диспропорционирования, через мономер и по спонтанному механизму; k_p , k_f , k_t — константы скоростей соответствующих реакций. В приведенных уравнениях

для скоростей элементарных реакций и везде далее M , R_r , S , P_r означают концентрации соответствующих веществ.

Помимо кинетической схемы процесса полимеризации и определяемых ею скоростей элементарных реакций, на характеристики ММР образующегося полимера влияют условия массообмена в процессе реакции, которые зависят главным образом от типа используемого реакционного устройства. В данном обзоре мы будем рассматривать следующие крайние идеализации: реактор идеального вытеснения непрерывного действия, реактор смешения периодического действия и реактор идеального перемешивания непрерывного действия. Гидродинамические режимы реакторов промежуточного типа допускают описание с помощью комбинированных моделей, включающих в себя в качестве элементов рассматриваемые идеализированные типы реакторов. Очевидно, что в системах первого типа (реактор идеального вытеснения, реактор смешения периодического действия) концентрация реагирующих веществ и характеристики ММР нестационарны (во времени для реактора смешения и по длине — для реактора идеального вытеснения), и такая система описывается дифференциальными уравнениями в обычновенных производных. В реакционных системах второго типа (реактор идеального перемешивания непрерывного действия или каскад таких реакторов) концентрация реагентов и все характеристики ММР будут оставаться неизменными во времени и описываться алгебраическими уравнениями.

Для получения аналитических моделей ММР существуют различные математические подходы. Выбор метода расчета распределения по молекулярным массам обусловлен кинетической схемой, а в большей мере — принимаемыми упрощающими предположениями относительно кинетики полимеризации. Зачастую отказ от одного предположения влечет за собой с неизбежностью переход к новому математическому аппарату. Рассматриваемые в настоящем обзоре методы вычисления ММР представляют собой кинетическое направление в моделировании распределений по молекулярным массам полимеров, в основе которого лежит физико-химическая картина процесса. Чисто статистический подход к расчету ММР, основанный на оценке вероятности образования полимерных цепей данного размера без явного учета кинетики процесса, изложенный в монографиях⁴⁻⁶, в настоящем обзоре не рассматривается. Известно, что статистический подход в целом носит феноменологический характер. С помощью статистического распределения удается быстро охарактеризовать механизм полимеризации в общих чертах и предсказать приблизительные оценки параметров ММР полимера, полученного в определенных условиях. Кроме того, при расчете ММР на выходе заводского технологического процесса, организованного с помощью разнотипных реакторов, помимо принятия статистического распределения как набора однотипных экспоненциальных функций, необходимо располагать законом развертывания этого распределения во времени. При кинетическом же подходе учитывается не только кинетическая схема полимеризационного процесса, но и способ проведения реакции (тип реакционного устройства). Физика и химия процесса отражены в конечном распределении, чем заложена связь между ММР и параметрами полимеризационного процесса, которая позволяет осуществить регулирование ММР.

II. КЛАССИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ММР

Аналитический метод расчета ММР в полимерах, который теперь можно, по-видимому, назвать классическим в связи с тем, что он был использован в ранних работах по расчету ММР^{6-9, 11}, заключается в пря-

мом решении системы бесконечного числа уравнений материальных балансов для всех компонентов полимеризующей системы.

Поясним сущность этого метода на приведенном Бемфордом⁶ примере расчета ММР в реакторе периодического типа; в реакторе протекает реакция радикальной полимеризации по представленной в табл. 1 кинетической схеме, в которой $k_{t_3}=0$ и $k_{t_4}=0$, т. е. обрыв цепи происходит только путем соединения и диспропорционирования.

Уравнения скоростей изменения концентраций активных и неактивных полимерных радикалов и мономера для рассматриваемого случая имеют вид:

$$\frac{dR_1}{dt} = w_i - k_pMR_1 + (k_{fs}S + k_fM) \sum_{i=2}^{\infty} R_i - (k_{fs}S + k_fM) R_1 - (k_{t_1} + k_{t_2}) R_1 \sum_{i=2}^{\infty} R_i, \quad (1)$$

$$\frac{dR_r}{dt} = k_pMR_{r-1} - k_pMR_r - (k_{fs}S + k_fM) R_r - (k_{t_1} + k_{t_2}) R_r \sum_{i=2}^{\infty} R_i, \quad (2)$$

$$\frac{dM}{dt} = w_i + k_pM \sum_{i=2}^{\infty} R_i + k_fM \sum_{i=2}^{\infty} R_i, \quad (3)$$

$$\frac{dP_r}{dt} = (k_{fs}S + k_fM) R_r + \frac{1}{2} k_{t_1} \sum_{k=1}^{r-1} R_k R_{r-k} + k_{t_2} R_r \sum_{i=2}^{\infty} R_i, \quad (4)$$

$$r = 2, 3, \dots \infty.$$

Расчет ММР из бесконечной системы дифференциальных уравнений (1)–(4) без принятия каких-либо дополнительных упрощений оказывается непомерно сложной задачей. Рассматриваемый математический метод расчета ММР предполагает использование следующих обычно принимаемых в кинетике радикальной полимеризации допущений.

Во-первых, предполагается, что с некоторого момента при неглубоких степенях конверсии скорость образования радикалов равна скорости их исчезновения. Это допущение позволяет приравнять нулью dR_r/dt и dR_i/dt , что упрощает дальнейшую математическую обработку. Существует критерий применимости гипотезы «квазистационарности», или «гипотезы Боденштейна — Семенова»: время пребывания в реакционной зоне τ несоизмеримо больше времени выхода τ_{ct} полимерного радикала на стационарный режим ($\tau \gg \tau_{ct}$). Время τ_{ct} с достаточной точностью совпадает со средней продолжительностью жизни полимерных радикалов¹⁰.

Однако в ряде случаев правомочность принятия этой гипотезы сомнительна. Прежде всего необходима осторожность в применении ее, когда речь идет об адиабатическом режиме полимеризации. Из общих соображений следует, что в адиабатическом процессе в зависимости от величин энергии активации распада инициатора и гибели радикалов увеличение температуры в системе по-разному должно сказываться на скорости образования и гибели макрорадикалов. При этом повышение температуры реакционной среды должно гораздо сильнее влиять на скорость распада инициатора вследствие значительно более высокой энергии активации реакции инициирования. Поэтому при достаточно большом температурном интервале реакции может реализоваться случай, когда применение гипотезы квазистационарных концентраций становится некорректным. В работе¹³ с помощью теоретического исследования установлено, что существует заметное различие между квазиста-

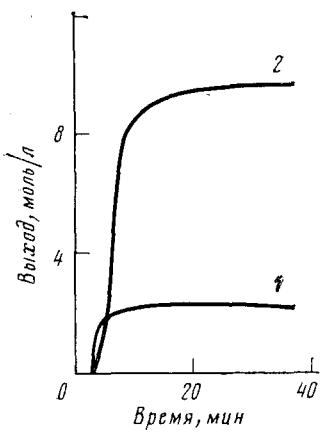


Рис. 1

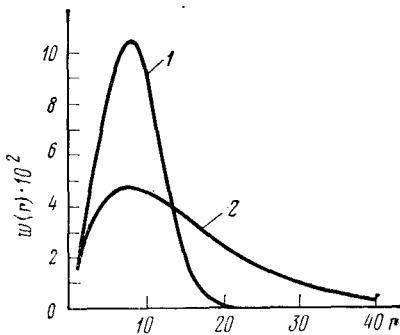


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от времени¹³: 1 — с гипотезой квазистационарности, 2 — без гипотезы квазистационарности

Рис. 2. Влияние типа реактора на ММР в случае, когда время жизни активных радикалов соизмеримо со временем пребывания в реакторе⁷: 1 — реактор периодического действия, 2 — реактор непрерывного действия

ционарным и нестационарным режимами адиабатической полимеризации (рис. 1). Очевидно, что неоправдано применение гипотезы Боденштейна — Семенова и для случая чрезвычайно малой концентрации инициатора, так как при этом выход на стационарность лимитируется концентрацией инициатора. Но в подавляющем большинстве случаев изотермического проведения реакции свободно-радикальной полимеризации ММР, полученные с использованием гипотезы квазистационарных концентраций и без нее, дают хорошее совпадение⁸.

Во-вторых, константы скоростей элементарных реакций полагают не зависящими от длины цепи радикала и глубины превращения реакционной смеси, что позволяет с помощью одной константы характеризовать все акты одного типа элементарных реакций. Очевидно, что принятие этого допущения значительно упрощает расчеты. Однако, как показано в работе¹⁴, представление о независимости констант скорости реакций полимеризации от длины макромолекулы в общем случае не является теоретически обоснованным и должно обосновываться для каждого конкретного случая.

В-третьих, принимается допущение, что для достаточно длинных цепей основной расход мономера идет на построение полимерной цепи, что позволяет, пренебрегая расходом мономера на инициирование и передачу цепи, вместо уравнения (3) записать:

$$-\frac{dM}{dt} \cong k_p M \sum_i R_i, \quad (3')$$

где $\sum_i R_i$ — концентрация «живых» макромолекул.

Суммирование уравнений (1), (2) от $r=2$ до ∞ в предположении о гипотезе квазистационарных концентраций и постоянстве констант скоростей элементарных реакций дает общую концентрацию радикалов:

$$R = \sum_i R_i = [w_t (k_{t_1} + k_{t_2})]^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

Подставив это значение R в уравнения (1) и (2), находим выражения для R_1 и R_r . Интегрирование двух последних уравнений с использованием полученных выражений для R_1 , R_r дает значение концентрации полимерных молекул P_r , состоящих из r звеньев. Вычислив P_r для различных значений длины цепи r , получим искомую кривую молекулярно-массового распределения. Получить аналитическое выражение для P_r указанным способом в общем случае не представляется возможным. Однако в ряде частных случаев (при отсутствии отдельных элементарных реакций, постоянстве концентрации мономера и других компонентов) удается решить систему (1)–(4) относительно P_r , т. е. получить в явном виде уравнение кривой ММР.

Если реакция радикальной полимеризации проводится в реакторе непрерывного действия, стационарное состояние описывается системой алгебраических уравнений, каждое из которых является материальным балансом по r -му радикалу, где $r=1, 2, \dots$. Поясним, как рассчитывается ММР в такого типа реакционном устройстве, следя за работе Тиле⁹, который рассматривал кинетическую схему радикальной полимеризации с передачей цепи только через мономер и обрывом цепи путем соединения. Уравнения материальных балансов для радикалов R_1 , R_2 , R_3 и т. д. в этом случае имеют вид

$$2k_i f I + k_f M \sum_i R_i = \theta^{-1} R_1 + k_p M R_1 + k_{t_1} R_1 \sum_i R_i, \quad (1')$$

$$k_p M R_1 = \theta^{-1} R_2 + k_p M R_2 + k_{t_1} R_2 \sum_i R_i + k_f R_2 M, \quad (2')$$

$$k_p M R_2 = \theta^{-1} R_3 + k_p M R_3 + k_{t_1} R_3 \sum_i R_i + k_f R_3 M, \quad (2'')$$

где θ — среднее время пребывания полимеризующейся системы в реакторе, $2k_i f I$ — скорость реакции инициирования, f — эффективность инициирования. Суммирование уравнений (1'), (2'), ... дает выражение:

$$2k_i f I = \theta^{-1} R + k_{t_1} R^2. \quad (5')$$

Заметим, что здесь мы существенно использовали принятые допущение о независимости констант скоростей элементарных реакций от длины цепи. Выражая последовательно R_r через R_{r-1} , получаем:

$$R_r = \frac{(k_p M)^{r-1} (2k_i f I + k_f M R)}{[\theta^{-1} + (k_p + k_f) M + k_{t_1} R]^r}. \quad (6)$$

Подстановка в эту формулу выражения для общей концентрации макрорадикалов R из уравнения (5') дает распределение по длине цепи активных радикалов. Из материального баланса для полимера

$$\theta^{-1} P_r = \frac{k_{t_1}}{2} \sum_{k=1}^{r-1} R_k R_{r-k} + k_f R_r M \quad (7)$$

с учетом выражения (6) получаем искомое распределение полимерных цепей P_r .

Налицо значительное математическое упрощение по сравнению с реактором периодического действия, так как отпадает необходимость интегрирования дифференциальных уравнений, которое зачастую невозможно в квадратурах, а в более простом варианте требует сложных математических преобразований. Это расширяет круг моделей, для которых можно найти аналитическое выражение ММР. Кроме того, сами

выражения для ММР упрощаются по сравнению с реактором периодического действия за счет постоянства концентраций всех компонентов полимеризующейся системы.

Если предположить, что время жизни цепи мало по сравнению со временем пребывания в реакторе, то, очевидно, будет мала вероятность того, что активный радикал покинет реактор прежде, чем подвергнется химическому превращению и потеряет активность. Этот факт находит свое выражение для исходной системы алгебраических уравнений в пренебрежимой малости членов $\theta^{-1}R_{\cdot}$. Тогда система алгебраических уравнений для активных радикалов в непрерывном реакторе идентична условию квазистационарности для периодического реактора, и распределения радикалов по длине для обоих типов реакторов должны быть близки.

В работе⁷ на примере полистирола, время жизни растущей цепи которого по данным^{10, 15} измеряется секундами, а время пребывания в реакторе составляет часы, подтверждается, что распределение по времени пребывания частиц не влияет на ММР полистирола. В случае соизмеримости времени пребывания частицы в зоне реакции и времени жизни цепи следует ожидать более широкого ММР для полимера, полученного в непрерывном реакторе по сравнению с периодическим. Это подтверждается расчетами ММР, проведенными в работе⁷ (рис. 2), и объясняется влиянием на скорость реакции эффектов сегрегации и микросмещения¹⁶. Из рис. 2 видно уменьшение однородности полимера при проведении процесса в непрерывном реакторе по сравнению с периодическим. Аналогичные результаты по расчету ММР при инициируемой полимеризации стирола, проводимой в реакторах обоих типов, в предположении об обрыве цепи соединением и отсутствии реакции передачи цепи, получены в работе¹¹.

По сравнению с большим числом теоретических работ по расчету ММР имеется немного публикаций, в которых приводятся результаты соответствующих экспериментальных исследований. В одной из ранних работ¹² получено хорошее совпадение экспериментального и теоретического молекулярно-массового распределения в полистироле, рассчитанного с помощью данного метода. В работе¹⁷ приведено сопоставление с экспериментальными данными теоретической кривой ММР суспензионного полистирола, полученного в периодическом реакторе в условиях идеального перемешивания. В работах^{18, 19} кривые ММР рассчитывались для полистирола в предположении, что обрыв происходит только в результате рекомбинации и имеет место передача цепи через мономер и растворитель. Влияние концентрации растворителя учитывалось в модели некоторым коэффициентом, полученным экспериментально в работе¹⁹ как поправка к константе скорости реакции передачи цепи через мономер. Из серии экспериментальных результатов, полученных в условиях регулируемой концентрации растворителя и вязкости раствора, наилучшее совпадение с расчетом обнаруживается при малых вязкостях раствора и малых концентрациях растворителя. Эти результаты приведены на рис. 3.

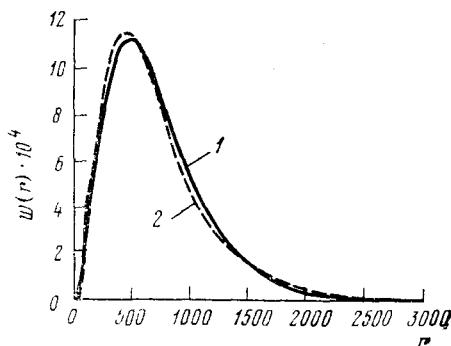


Рис. 3. Сравнение ММР, полученных при малой вязкости раствора¹⁹: 1 — теоретическим путем, 2 — экспериментально

ТАБЛИЦА 2

Сравнение расчетных и экспериментальных параметров ММР по данным¹⁹

Параметры ММР	Расчетные значения	Экспериментальные значения
μ_1	48 940	47 460
μ_2	73 920	73 610
μ_2/μ_1	1,51	1,55

ТАБЛИЦА 3

Сравнение расчетных и экспериментальных параметров ММР при глубоких конверсиях ($X_{\text{расч}} = 95,1\%$, $X_{\text{эксп}} = 95,9\%$) по данным⁴¹

Параметры ММР	Расчетные значения	Экспериментальные значения
M_n	35 000	35 500
M_w	70 600	71 200

Экспериментальные и расчетные значения ряда важных параметров ММР оказались при этом очень близкими (табл. 2). В работе¹⁷ экспериментально полученная характеристика ММР (средняя степень полимеризации) использовалась для определения констант элементарных реакций, которые рассчитывались из условия минимизации суммы квадратов отклонений измеренных и расчетных значений средней степени полимеризации и конверсии стирола.

III. МЕТОД ПРОИЗВОДЯЩИХ ФУНКЦИЙ

Метод производящих функций, известный в теории случайных функций, нашел применение в математическом моделировании процессов радикальной полимеризации. В исследование процессов такого рода этот метод впервые ввели Ли и Амундсон²⁰. При изучении дискретных распределений часто пользуются представляющими их производящими функциями²¹. Предположим, что вероятность величины ξ , принимающей значения 1, 2, ..., равна p_r при $\xi=r$. Производящей функцией случайной величины ξ называется функция $G(s) = \sum_r s^r p_r$, где $s \leq 1$. Производящая функция удовлетворяет очевидным соотношениям:

$$G(0) = 0; \quad G(1) = 1.$$

С помощью производящих функций удается получить простое решение многих задач, связанных с суммированием независимых случайных величин. Применение их позволяет от сложной операции композиции функций распределения случайных величин, возникающей при сложении последних, перейти к произведению производящих функций слагаемых. Пусть, например, ξ и η независимые случайные величины; тогда производящая функция суммы случайных величин $\varphi = \xi + \eta$ следующим образом выражается через производящие функции слагаемых:

$$G_\varphi(s) = G_\xi(s) \cdot G_\eta(s).$$

Широкое использование метода производящих функций при расчете основных параметров ММР в значительной степени связано с важнейшим свойством производящих функций, обусловленным дифференцируемостью последних и существованием простых зависимостей между моментами n -го порядка распределений случайных величин и n -м дифференциалом производящей функции.

Перенесение метода производящих функций на расчет ММР является естественным, так как длина цепи полимера есть типичная

дискретная случайная величина. Действительно, на каждой ступени роста радикал располагает рядом возможностей: он может расти дальше путем взаимодействия с молекулой мономера, или участвовать в реакции передачи цепи, или взаимодействовать с другими радикалами, что приведет к взаимному их уничтожению. Использование метода производящих функций дает ряд существенных преимуществ по сравнению с классическим методом. Прежде всего он позволяет снять гипотезу квазистационарности, что важно при моделировании процессов радикальной полимеризации до высоких степеней конверсии в периодическом реагенте, при проведении процесса полимеризации в адиабатических условиях и ряде других случаев.

Расчет ММР методом производящих функций начинается с обычной процедуры математической обработки кинетической схемы процесса полимеризации. Покажем, как проводится расчет для рассматриваемого Амундсоном²⁰ случая полимеризации в реагенте периодического действия, когда в кинетической схеме, приведенной в табл. 1,

$$w_i = k_i M^n; \quad k_f = k_{fs} = 0; \quad k_{t_1} = k_{t_2} = k_{t_4} = 0.$$

Уравнения (1)–(4) при этом запишутся в виде:

$$\frac{dM}{dt} = -k_i M^n - (k_p + k_{t_3}) MR, \quad (8)$$

$$\frac{dR_1}{dt} = k_i M^n - (k_p + k_{t_3}) MR_1, \quad (9)$$

$$\frac{dR_r}{dt} = k_p R_{r-1} M - (k_p + k_{t_3}) MR_r, \quad (10)$$

$$\frac{dP_r}{dt} = k_i M R_{r-1}. \quad (11)$$

$$r = 2, 3, \dots, \infty$$

Умножая (9) и (10) на s^r соответственно и суммируя по r от 1 до ∞ , получим

$$\frac{dG}{dt} = sk_i M^n + (k_p s - k_p - k_{t_3}) MG(s). \quad (12)$$

Решение уравнения (12) при начальных условиях $G(s, t)|_{t=0}=0$, (т. е. в начальный момент времени нет активных радикалов) дает:

$$G(s) = \int_0^t sk_i M^n \cdot \exp \left[- (k_p + k_{t_3}) \int_{t_1}^t M dt_2 \right] \cdot \exp \left[k_p s \int_{t_1}^t M dt_2 \right] dt_1 \quad (13)$$

Разлагая далее $s \cdot \exp \left[k_p s \int_{t_1}^t M dt_2 \right]$ в ряд Тейлора по степеням s в окрестности $s=0$, получим

$$s \cdot \exp \left[k_p s \int_{t_1}^t M dt_2 \right] = s \left[1 + \frac{sk_p \int_{t_1}^t M dt_2}{1!} + \frac{s^2 \left(k_p \int_{t_1}^t M dt_2 \right)^2}{2!} + \dots \right. \\ \left. + \frac{s^{r-1} \left(k_p \int_{t_1}^t M dt_2 \right)^{r-1}}{(r-1)!} + \dots \right] = \sum_r \frac{\left(k_p \int_{t_1}^t M dt_2 \right)^{r-1}}{(r-1)!} s^r.$$

Подставим это выражение в (13), после чего сравним его с определением производящей функции $G(s, t) = \sum s^r p_r$. Приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях s , получим:

$$R_r = k_i \int_0^t M^n \exp \left[- (k_p - k_{t_s}) \int_{t_1}^t M dt_2 \right] \frac{\left(\int_{t_1}^t M dt_2 \right)^{r-1}}{(r-1)!} dt_1. \quad (14)$$

Чтобы рассчитать $M(t)$, используем систему из уравнений (8) и (12) и начальные условия:

$$M|_{t=0} = M_0, \quad G(1)|_{t=0} = 0.$$

Для $n=1$ получаем

$$\frac{dM}{dG(1)} = - \frac{k_i + (k_p + k_{t_s}) G(1)}{k_i - k_{t_s} G(1)}.$$

Откуда

$$M = M_0 + \frac{k_p + k_{t_s}}{k_{t_s}} G(1) + \frac{k_{t_s}(k_p + 2k_{t_s})}{k_{t_s}^2} \lg \frac{k_i - k_{t_s} G(1)}{k_i}. \quad (15)$$

По уравнению (11) находим:

$$P_r = k_{t_s} \int_0^t M R_{r-1} dt_1. \quad (16)$$

Подставляя выражения для R_r из (14) и M из (15) в уравнение (11), находим искомое распределение $P_r = f(r)$.

Формулы для расчета ММР методом производящих функций для данного случая и других механизмов радикальной полимеризации не столь громоздки, как следовало бы ожидать при отказе от гипотезы Боденштейна — Семенова. Введение производящих функций позволило от бесконечной системы дифференциальных уравнений (9), (10) в обыкновенных производных перейти к одному дифференциальному уравнению первого порядка в обыкновенных производных (12). Это значительное преимущество метода обеспечило его широкое применение в работах по математическому моделированию радикальной полимеризации^{20, 22–24}.

Основные статистические характеристики распределения — его моменты — часто позволяют судить о форме распределения более наглядно, чем знание аналитического выражения ММР, а вычисление их значительно проще, чем самого распределения по молекулярным массам. Связь моментов распределения с производящей функцией осуществляется через производные производящей функции при $s=1$ следующим образом:

$$\mathcal{M}_1 = \sum_r r P_r = \frac{dG}{ds} \Big|_{s=1},$$

$$\mathcal{M}_2 = \sum_r r^2 P_r = \mathcal{M}_1 + \frac{d^2 G}{ds^2} \Big|_{s=1}$$

Применение метода производящих функций позволяет получить компактные аналитические выражения для значений среднечисленных

μ_1 и средневесовых μ_2 молекулярных масс полимеров. Пусть

$$G(s) = \sum_n s^n R_n,$$

$$H(s) = \sum_n s^n P_n$$

— производящие функции концентрации свободных радикалов и полимера. Рассматриваем некоторую функцию $F(s) = G(s) + H(s)$. Тогда значения среднечисленной и средневесовой молекулярных масс могут быть следующим образом выражены через производные функции $F(s)$:

$$\mu_1 = \frac{\sum_n nR_n + \sum_n nP_n}{\sum_n R_n + \sum_n P_n} = \frac{d \ln F(1)}{ds},$$

$$\mu_2 = \frac{\sum_n n^2 R_n + \sum_n n^2 P_n}{\sum_n nR_n + \sum_n nP_n} = 1 + \frac{d^2 F(1)/d s^2}{d s} / \frac{d F(1)}{d s}.$$

Моменты более высокого порядка могут быть вычислены с использованием производных функций $F(s)$ аналогичным образом. Функция $F(s)$ находится как решение системы уравнений, составляемых для любого реактора (отдельного или в каскаде реакторов) с использованием техники производящих функций.

IV. МЕТОД НЕПРЕРЫВНОГО ПЕРЕМЕННОГО

Применение метода производящих функций для расчета ММР или конечного числа его моментов ограничено областью, на которую распространяется допущение о постоянстве констант скоростей роста и обрыва цепи, независимо от длины молекулярной цепи. Принцип независимости реакционной способности концевой или любой другой группы полимерной молекулы от ее длины оказывается не выполним в ряде случаев, например, при полимеризации в сильно разбавленных растворах.

Метод непрерывного переменного позволяет рассчитывать ММР без принятия сильного упрощающего предположения о независимости констант скоростей элементарных реакций от длины молекулярной цепи. Основная идея метода — аппроксимация математической задачи с бесконечным числом дискретных переменных непрерывной задачей. Для любой математической системы, включающей бесконечное число дискретных переменных, естественна попытка подобной аппроксимации. Эти соображения позволили авторам²⁵⁻²⁸ рассматривать при расчете ММР концентрацию молекул полимера длины P , не как функцию дискретного переменного r , а как функцию непрерывного переменного $P(r)$. С физической точки зрения это очень хорошее приближение, так как для достаточно больших длин цепи изменение длины на единицу можно считать достаточно малым.

Метод непрерывного переменного продемонстрируем на примере расчета ММР при радикальной полимеризации²⁵, когда реакция прово-

дится в реакторе непрерывного действия по следующему механизму: в кинетической схеме (табл. 1)

$$k_f = k_s = 0, \quad k_{t_1} = k_{t_2} = k_{t_3} = 0, \quad w_i = k_i M$$

Откажемся от гипотезы независимости констант скоростей реакций роста и обрыва цепи от ее длины. Для этого случая уравнения стационарного состояния имеют вид:

$$M_0 - M \left[1 + k_t \theta + \theta \sum_r k_{p_r} R_r + \theta \sum_r k_{t_r} R_r \right] = 0, \quad (17)$$

$$- R_1 [1 + \theta k_{p_1} M + \theta k_{t_1} M] + \theta k_t M = 0, \quad (18)$$

$$- R + k_t \theta M - \theta M \sum_r k_{t_r} R_r = 0, \quad (19)$$

$$- P_r + k_{t_{r-1}} \theta M R_{r-1} = 0, \quad (20)$$

$$- R_r + \theta M (k_{p_r} R_r - k_{p_{r-1}} R_{r-1}) - \theta M k_{t_r} R_r = 0, \quad (21)$$

$$r = 2, 3, \dots \infty.$$

Используем основные соотношения метода непрерывного переменного:

а) пусть константы роста и обрыва есть некоторые известные функции длины цепи: $k_p = k_p(r)$, $k_t = k_t(r)$;

б) связь функции непрерывного переменного $R(r)$ с функцией дискретного переменного R_r осуществляется при помощи формулы Эйлера — Маклорена²⁹:

$$R = \sum_r R_r = \int_1^\infty R(r) dr + \frac{R(1) + R(\infty)}{2},$$

где $R(1) = R_1$ по определению; $R(\infty) = 0$ из физических соображений: появлению концентрации полимера бесконечной длины соответствует нулевая вероятность;

в) из разложения $R(r-1)$ в ряд Тейлора, пренебрегая членами порядка малости выше первого, получим соответственно:

$$R(r-1) = R(r) - \frac{dR(r)}{dr}.$$

Тогда система уравнений (17) — (21) с переходом к непрерывному переменному примет вид:

$$M_0 - M \left[1 + k_t \theta + \theta \int_1^\infty k_p(r) R(r) dr + \theta \int_1^\infty k_t(r) R(r) dr + \right. \\ \left. + \frac{\theta}{2} [k_p(1) + k_t(1)] R(1) \right] = 0, \quad (17')$$

$$R(1) = \frac{k_t \theta M}{1 + \theta [k_p(1) + k_t(1)] M}, \quad (18')$$

$$R = k_t \theta M - \theta M \int_1^\infty k_t(r) R(r) dr - \frac{1}{2} \theta k_{t_1} M R(1), \quad (19')$$

$$P(r) = \theta k_t (r - 1) M R(r - 1), \quad (20')$$

$$\frac{d}{dt} [k_p(r) R(r)] + \frac{1 + \theta M k_t(r)}{\theta M} R(r) = 0, \quad (21')$$

$$r \geq 2.$$

Уравнение (21') можно проинтегрировать, получив выражение для распределения активных радикалов:

$$R(r) = \frac{k_{p_1}}{k_p(r)} R(1) \exp \left(- \int_1^r \alpha(r) dr \right); \quad r \geq 1, \quad (22)$$

где $\alpha(r) = [1 + \theta k_t(r) M] / \theta M k_p(r)$, а $R(1)$ определено выражением (18'). Подставив (22) в (20'), получим выражение для распределения по длине цепи полимерных молекул:

$$P(r) = \theta M R(1) \frac{k_t(r-1)}{k_p(r-1)} \exp \left[- \int_1^{r-1} \alpha(r) dr \right]; \quad r \geq 2; \quad (23)$$

Для вычисления распределения по формуле (23) необходимо предварительно найти значение M . Для этого надо подставить $R(1)$ из (18') и $R(r)$ из (22) в (17'), после чего решить полученное уравнение относительно M . В данном расчете ММР необходимо постулировать зависимость констант скоростей роста и обрыва от длины цепи вместо снятого ранее допущения о постоянной реакционной способности радикалов. В работе²⁶ принята линейная зависимость энергии активации элементарных реакций роста и обрыва от длины цепи. В работе¹⁴ предложена зависимость константы скорости роста цепи от молекулярной массы полимерной молекулы.

Из системы (17')—(21') следует простой случай, когда константы скоростей роста и обрыва не зависят от длины цепи. Тогда уравнения (17') и (21') запишутся в виде:

$$M_0 - M [1 + k_t \theta + \theta (k_p + k_t) R] = 0, \quad (17'')$$

$$R(1) = \frac{\theta k_t M}{1 + \theta (k_t + k_p) M}, \quad (18'')$$

$$P(r) = \theta k_t M R(1) \exp [-\alpha(r-2)], \quad (19'')$$

$$R = \frac{\theta k_t M}{1 + \theta k_t M}, \quad (20'')$$

$$R(r) = R(1) \exp [-\alpha(r-1)], \quad \alpha = [1 + \theta k_t M] / \theta k_p M. \quad (21'')$$

Отсюда находим распределение активных радикалов и полимерных молекул:

$$R(r) = R(1) \exp [-\alpha(r-1)], \quad (22'')$$

$$P(r) = \theta k_t R(1) \exp [-\alpha(r-2)]. \quad (23'')$$

Использование метода непрерывного переменного в случае реактора периодического действия продемонстрируем на следующем примере: пусть обрыв цепи происходит только через мономер, т. е. в табл. 1

$k_{t_1} = k_{t_2} = k_{t_4} = 0$, отсутствует реакция передачи цепи $k_t = k_{f_s} = 0$ и постоянны константы скоростей элементарных реакций. Уравнения скоростей изменения концентраций активных полимерных радикалов для рассматриваемого случая имеют вид:

$$\frac{dR_r}{dt} = -k_p M (R_r - R_{r-1}) - k_t M R_r; \quad R_r(0) = 0; \\ r = 2, 3, \dots \infty. \quad (24)$$

Эта бесконечная система дифференциальных уравнений в обыкновенных производных при переходе к непрерывному переменному может быть преобразована в одно уравнение в частных производных:

$$\frac{\partial R(r, t)}{\partial t} = -k_p M \frac{\partial R(r, t)}{\partial r} - k_t M R(r, t); \quad R(r, 0) = 0; \quad R(1, t) = R_1(t); \\ r \geq 2. \quad (25)$$

Аналогично бесконечная система дифференциальных уравнений в обыкновенных производных, описывающая скорость изменения концентрации неактивных молекул,

$$\frac{dP_r}{dt} = k_t M R_{r-1}, \quad P_r(0) = 0; \\ r = 2, 3, \dots \infty \quad (26)$$

преобразуется в рамках метода непрерывного переменного в одно дифференциальное уравнение в частных производных:

$$\frac{\partial P(r, t)}{\partial t} = k_t M R(r, t), \quad P(r, 0) = 0; \\ r \geq 2. \quad (27)$$

Таким образом, с помощью метода непрерывного переменного можно бесконечную систему алгебраических уравнений материальных балансов для реактора непрерывного действия свести к одному дифференциальному уравнению, а бесконечную систему дифференциальных уравнений, описывающих нестационарное состояние полимеризующейся системы в реакторе периодического действия,— к нескольким уравнениям в частных производных.

V. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРИ ГЛУБОКИХ КОНВЕРСИЯХ

Рассмотренные математические методы расчета ММР применимы в основном для процессов радикальной полимеризации, проходящих до малых степеней конверсии мономера. При глубоких конверсиях аналитические зависимости скорости полимеризации, полученные из рассмотрения классической кинетической схемы, приводят к значительным расхождениям с экспериментом: практически ни одна из схем не воспроизводит экспериментальную зависимость скорости полимеризации стирола от конверсии, полученную в работах³⁷. Большинство полимерационных процессов, особенно промышленных, проводятся до глубоких степеней превращения. При глубоких конверсиях константы скоростей элементарных реакций уже нельзя считать постоянными^{6, 26, 38}. Известно, что возрастание вязкости реакционной среды в процессе полимеризации влияет в большей мере на скорость реакции обрыва; однако влияние

этого фактора также на скорости других элементарных реакций не подлежит сомнению.

Вид функции распределения, связанной с изменением этих констант, будет изменяться с конверсией. При глубоких конверсиях не выполняется и другое упрощение, предполагающее квазистационарность концентраций радикалов. Дело в том, что при больших степенях превращения следует ожидать значительного увеличения времени жизни полимерных радикалов, а следовательно и их концентрации, так как радикалы в высоковязкой среде становятся малоподвижными и не могут гибнуть в результате взаимодействия. Принятие гипотезы Боденштейна — Семенова привело бы в этом случае к значительной погрешности. Указанные факторы чрезмерно осложняют кинетический расчет ММР при глубоких конверсиях. В то же время именно полимеризационные процессы, проходящие до глубоких степеней превращения мономера, представляют практический интерес при решении многих проблем промышленной реализации процесса: при выборе технологической схемы, типа реактора, расчете оптимального технологического режима.

В последнее время появились отдельные работы, связанные с количественными описаниями радикальной полимеризации при глубоких конверсиях. Один из способов теоретического расчета ММР радикальной полимеризации при глубоких степенях превращения предложен в работе³⁹. В основе его лежит признание и учет важного фактора — зависимости констант скоростей элементарных реакций от конверсии. Для упрощения проблемы остальные факторы автор не учитывал. Был введен некоторый параметр, определяемый как среднее число звеньев, содержащихся в растущей цепи от момента ее возникновения при инициировании радикалов до деактивации при передаче или обрыве цепи:

$$\lambda = \frac{w_p}{w_f + w_{fs} + w_{t_1} + w_{t_2} + w_{t_3} + w_{t_4}}.$$

Так как константы скоростей элементарных реакций изменяются с конверсией, то параметр λ принимает на себя эти изменения: $\lambda = \lambda(C)$, где C — степень конверсии мономера. На этом кинетический подход исчерпывается, и автор³⁹ обращается к чисто статистическому рассмотрению. В частности, он принимает, что растущие молекулы подчиняются экспоненциальному закону распределения по длинам:

$$f_r(C) = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right).$$

При полимеризации в реакторе периодического действия общее количество цепей, образовавшихся за приращение конверсии ΔC , пропорционально $\Delta C/\lambda(C)$. Тогда доля молекул с длиной цепи r , присутствующих при конверсии C , будет:

$$F_r(C) = \int_0^C f_r(\xi) \frac{d\xi}{\lambda(\xi)} / \int_0^C \frac{d\xi}{\lambda(\xi)}.$$

Таким образом, особенности полимеризации учитываются исключительно параметром λ . Предложенный метод существенно использует довольно сильные упрощения, сглаживающие отчасти особенности полимеризации при глубоких конверсиях. При этом влияние неучтенных факторов ничуть не меньше принятого во внимание изменения констант скоростей элементарных реакций с конверсией.

Интересный подход к количественному описанию полимеризации предложен в работе⁴⁰. В предположении, что все особенности термоинициируемой полимеризации стирола в массе, приводящие к расхождению между теорией и экспериментом при глубоких конверсиях, объясняются изменением констант скоростей элементарных реакций, приводится расчет этих констант с помощью ЭВМ из следующих уравнений:

$$w(k_i, k_t, k_p) = w^{\text{эмп}}(C, T), \quad (28)$$

$$P_N(k_i, k_t, k_p, k_f) = P_N^{\text{эмп}}(T). \quad (29)$$

Здесь $w(k_i, k_t, k_p)$, $P_N(k_i, k_t, k_p, k_f)$ — теоретические выражения для скорости реакции и среднечисловой степени полимеризации в функции констант элементарных реакций приравнены более простым их эмпирическим выражениям $w^{\text{эмп}}(C, T)$ и $P_N^{\text{эмп}}(T)$. В качестве эмпирического уравнения для скорости реакции $w(C, T)$ было взято выражение из работы³⁷:

$$w(C, T) = k_0 \exp[-E/RT] f(C), \quad (30)$$

где C — конверсия, $f(C)$ — эмпирическая функция, а для аппроксимации экспериментальной зависимости $P_N(T)$ используется выражение:

$$P_N(T) = a_N \exp[b_N/T]. \quad (31)$$

Полученные из уравнений (28), (29) константы элементарных реакций вводятся в теоретические уравнения для расчетов всех требуемых моментов ММР.

Рассмотренный подход аналогичен предложенному ранее в работе⁴¹ методу решения обратной задачи нахождения значений элементарных констант в зависимости от температуры и конверсии путем минимизации байесовского критерия⁴². В основу математической модели ММР полимера, получаемого в процессе термоинициируемой полимеризации стирола, была положена кинетическая схема радикальной полимеризации с передачей цепи мономеру и аддукту, обрывом цепи соединением и двумя различными механизмами инициирования (второй и третий порядки по мономеру). Традиционным образом составляются для рассматриваемого случая уравнения скоростей изменения концентрации активных и неактивных радикалов и мономера. С помощью метода производящих функций осуществляется переход от бесконечной системы обыкновенных дифференциальных уравнений относительно скорости изменения концентрации полимерных радикалов (активных и неактивных) к двум дифференциальным уравнениям в обыкновенных производных относительно производящих функций концентрации свободных радикалов $G(s)$ и полимера $H(s)$. Из этих уравнений получаются аналитические выражения среднечисловой и средневесовой молекулярных масс в зависимости от констант скоростей элементарных реакций. Для последних предложены эмпирические формулы, связывающие их с конверсией. При нахождении неизвестных коэффициентов в этих формулах авторами⁴¹ использован один из алгоритмов идентификации⁴², для реализации которого использованы экспериментальные точки изменения конверсии, среднечисловой и средневесовой молекулярных масс со временем при изотермических режимах.

Суть метода в том, что по n наблюдаемым значениям Y_{iu} ($i=1, 2, \dots, k$; $u=1, 2, \dots, n$) (т. е. по измеренным n значениям конверсии, среднечислового и средневязкостного молекулярного веса) функции $f_i(X_{iu}^g, \theta_n)$, вид которой известен, требуется найти m неизвестных пара-

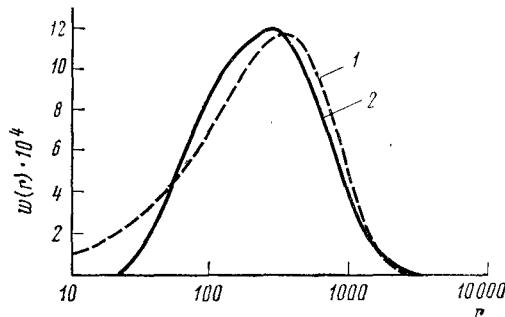
метров θ_n ($n = 1, 2, \dots, m$):

$$Y_{iu} = f_i(X_{iu}^g, \theta_n) + \varepsilon_{iu}.$$

Здесь X_{iu}^g (причем $i = 1, 2, \dots, k$; $u = 1, 2, \dots, n$; $g = 1, 2, \dots, r$) — r переменных, соответствующих n точкам наблюдения для каждой i -й составляющей вектор-функции, ε_{iu} — ошибка наблюдения.

Полученные зависимости констант скоростей, учитывающие все особенности полимеризации при глубоких конверсиях, позволили авторам⁴¹ произвести с помощью ЭВМ теоретический расчет ММР поли-

Рис. 4. Сравнение ММР, полученных при глубоком превращении мономера в изотермических условиях⁴¹: 1 — рассчитанное, 2 — полученное экспериментально



стирола, полученного в процессе термоинициируемой полимеризации. Из рис. 4 видно достаточно хорошее совпадение рассчитанной и экспериментально полученной кривых ММР. Экспериментальные и расчетные значения основных параметров ММР, как видно из табл. 3, оказались тоже достаточно близкими. Предложенная в рассматриваемой работе математическая модель ММР полимера, получаемого в процессе радикальной полимеризации, протекающего практически до полного превращения мономера, представляет, безусловно, интерес для проектирования и оптимизации промышленных полимеризационных процессов.

VI. РАСЧЕТ ММР ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГОМОПОЛИМЕРОВ В КАСКАДЕ РЕАКТОРОВ

Исследование ММР на выходе каскада полимеризационных реакторов заслуживает особого внимания в связи с тем, что каскад реакторов — наиболее приемлемый способ технического осуществления полимеризации, который позволяет ступенчато изменять температуру и концентрации реагирующих веществ, т. е. ступенчато изменять условия полимеризации от реактора к реактору.

Для каскада N проточных реакторов идеального перемешивания, в которых протекает реакция полимеризации по приведенной в табл. 1 схеме при $k_{fs} = 0$, $k_{t_2} = k_{t_4} = 0$, составляется с помощью метода производящих функций система алгебраических уравнений, определяющая функцию $F(s) = G(s) + H(s)$:

$$\begin{aligned} M(n) &= \frac{M(n-1) - \theta_n k_i(T_n) I_n}{1 + \theta_n [k_p(T_n) + k_f(T_n)] G(1, n) - k_f(T_n) R_1(n)} \\ R_1(n) &= \frac{R_1(n-1) + \theta_n (k_i(T_n) I_n + k_f(T_n) M(n) G(1, n)) s}{1 + \theta_n [M(n) [k_p(T_n) + k_f(T_n)] + k_i(T_n) G(1, n)]} \\ G(s, n) &= \frac{G(s, n-1) + \theta_n (k_i(T_n) I_n + k_f(T_n) M(n) G(1, n)) s}{1 + \theta_n [M(n) [k_p(T_n) (1-s) + k_f(T_n)] + k_{t_1}(T_n) G(1, n)]} \\ H(s, n) &= H(s, n-1) + \theta_n \left\{ \frac{k_{t_1}(T_n)}{2} G(s, t)^2 + k_f(T_n) M_n [G(s, n) - s R_1(n)] \right\}. \\ n &= 1, 2, \dots, N. \end{aligned}$$

Устранение вычислительных трудностей, связанных с расчетом моментов функции ММР, с помощью производных функций $F(s)$ (см. гл. III) позволяет ставить и решать задачи оптимизации полимеризационных проточных реакторов идеального перемешивания с учетом качества получаемого полимера. В работах^{22, 23} впервые сделана попытка оптимального конструирования полимеризационного процесса в каскаде химических реакторов для получения желаемых параметров ММР в полимере. Задача сводится в этом случае к определению оптимальных условий полимеризации соответствующим выбором концентрации инициатора, температуры и времени пребывания полимеризующейся массы в реакционной системе. В качестве критерия оптимальности принимается линейная функция среднеквадратичных отклонений основных параметров ММР и конверсии от требуемых значений последних:

$$f = (\mu_1 - \bar{\mu})^2 + \lambda_1 \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} - \bar{S} \right)^2 + \lambda_2 (1 - C)^2,$$

где λ_1 , λ_2 — весовые коэффициенты, учитывающие относительную важность полидисперсности и конверсии готового продукта, а $\bar{\mu}$, \bar{S} — требуемые значения молекулярной массы и коэффициента полидисперсности соответственно. Оптимальные условия полимеризационного процесса рассчитываются с помощью вычислительной машины на примере полимеризации стирола, осуществляющейся в одном проточном реакторе или в каскаде из двух реакторов. Расчеты проводятся для различных вариантов требований к ширине ММР (минимальная ширина ММР: $\bar{S}=1$, более широкое распределение: $\bar{S}=3$) при варьировании весов составляющих критерия путем изменения соотношения λ_1/λ_2 . В результате проведенных расчетов были получены оптимальные значения технологических параметров, обеспечивающие максимальную конверсию и минимальную полидисперсность полимера.

Метод непрерывного переменного нашел широкое применение для расчетов ММР в процессах радикальной полимеризации, осуществляющейся в каскаде из разнотипных реакторов. В работе⁸ рассчитано ММР полистирола с учетом передачи на мономер и обрыва цепи соединением для реакторов непрерывного действия. Авторы⁸ провели сравнение двух методов теоретического расчета ММР, и обнаружили, что кривая ММР, рассчитанная методом непрерывного переменного, практически совпадает с кривой распределения, рассчитанной классическим методом. В этой же работе для одинаковых начальных условий и одинакового среднего времени пребывания проведено сравнение ММР для одно-, двух- и трехкаскадного полимеризационного процесса. При расчете ММР полимера в каскаде реакторов особенно ощутимо преимущество метода непрерывного переменного перед классическим: уже для каскада трех изотермических реакторов классический метод непригоден даже с использованием вычислительных машин, а с помощью метода непрерывного переменного вполне можно преодолеть вычислительные трудности.

Методом непрерывного переменного удается рассчитать и случай каскадного способа промышленной полимеризации с промежуточным впрыском инициатора. На примере инициируемой полимеризации стирола в работе³⁰ было исследовано влияние различных условий проведения реакции на ММР полистирола. Расчеты показали, что путем изменения условий проведения процесса: температуры реакции, времени пребывания полимеризующейся массы в реакторах, начальной концентрации мономера и промежуточной подачи инициатора, мономера и

растворителя — можно заметно влиять на ММР. Отсюда естественным шагом, по нашему мнению, стало бы оптимальное проектирование полимеризационного процесса для получения готового продукта с заранее заданными свойствами, при условии, что связь физико-механических свойств полимера с ММР^{31–36} будет выражена в математической форме. Хотя точные корреляции между ММР и физико-механическими свойствами полимеров еще не установлены, в настоящее время существует ряд эмпирических и качественных закономерностей, которые можно использовать при оптимизации проектирования промышленного технологического процесса, в той части, где эти свойства зависят от ММР.

Соединение теоретических уравнений для параметров ММР с эмпирическими использовано в работах^{43–45} для описания скорости промышленного полимеризационного процесса с целью оптимизации процесса термоинициируемой полимеризации стирола в установке непрерывного действия, состоящей из N последовательно соединенных изотермических реакторов идеального перемешивания и реактора колонного типа. Стационарное состояние процесса блочной термоинициируемой полимеризации стирола с учетом неидеальности течения полимеризующейся массы в колонне описывается в этом случае системой алгебраических и дифференциальных уравнений. В основе математического описания процесса лежит представление скорости полимеризации в виде произведения двух функций, одна из которых характеризует зависимость скорости от температуры, а другая — от конверсии:

$$w(T, C) = w_0(T) \cdot f(C).$$

Член, выражающий температурную зависимость, описывается законом Аррениуса:

$$w_0(T) = k_0 \exp(-E/RT),$$

а $f(C)$ — задана эмпирической кривой, построенной по экспериментальным данным и показывающей, как с возрастанием конверсии убывает скорость полимеризации по отношению к начальной скорости полимеризации $w_0(T)$ при той же температуре.

Для расчета основных характеристик ММР предложены соотношения, полученные из определения среднечисленной и средневесовой молекулярной массы как отношения соответствующих моментов функции ММР (см. гл. III).

Присутствие эмпирического элемента в предложенной в работах^{43–45} математической модели блочной термоинициируемой полимеризации стирола в каскаде разнотипных промышленных реакторов лишает подход общности, присущей чисто теоретическому расчету; однако такой подход позволил просто и эффективно решить конкретную задачу оптимального соединения реакторов и поиска оптимального режима работы промышленной полимеризационной установки. На рис. 5 приведена диаграмма технологических режимов, рассчитанных с применением цифровых вычислительных машин по алгоритмам и моделям, разработанным авторами^{37, 43–45}. Область с наименьшей полидисперсностью расположена в верхнем правом углу диаграммы. Выбираемые из этой области оптимальные значения технологических параметров (конверсии в первом реакторе C_1 , температуры в первом реакторе T_1 , температуры во втором реакторе T_2) обеспечивают минимальное время пребывания полимеризующейся массы в каскаде реакторов (t) и минимальное значение полидисперсности конечного полимера (μ_r) при фиксированных требованиях к конечной конверсии готового продукта (C_k) и его средневязкостной молекулярной массе (M_k).

До сих пор приводились расчеты реакций полимеризации, которые могут протекать как в отдельном реакторе, так и в состоящей из последовательно соединенных реакторов технологической установке. При этом тип реакторов и последовательность прохождения полимеризующейся массы через них принимались заданными. Однако при разработке полимеризационного технологического процесса возникает как раз

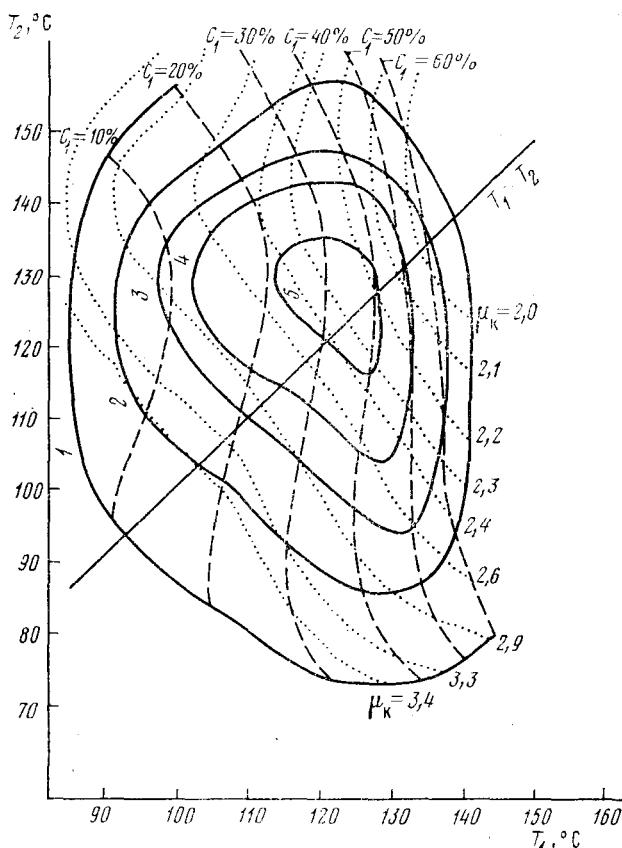


Рис. 5. Диаграмма технологических режимов полимеризации стирола в каскаде реакторов⁴⁵ ($M_k = 350\ 000$; $C_k = 98\%$); суммарное время пребывания полимеризующейся массы в системе Σt равно: 1 — 15, 2 — 10, 3 — 8, 4 — 7, 5 — 6 часов

задача выбора оптимальной полимеризационной системы. Очевидно, что тип реакторов и способ их соединения окажут существенное влияние на степень превращения исходного мономера и состав производимого полимера. В связи с этим представляет интерес работа²⁴, в которой сделан шаг к следующему уровню исследования полимеризационных реакторов по их кинетическим моделям — синтезу полимеризационной системы реакторов по некоторому критерию, оптимизация которого обеспечит наилучшее функционирование системы. Этую задачу приходится решать уже при аппаратурном оформлении реакции полимеризации в одном реакторе. Известно, что для всех реакций (полимеризационных в том числе), порядок которых положителен, в реакторе периодического действия достигается большая степень превращения исходного продукта,

чем в проточном реакторе идеального смешения с тем же реакционным объемом. Отсутствие в реакторе периодического действия перемешивания реакционной массы со свежим потоком исходного мономера, как это происходит в проточном реакторе, приводит к тому, что средняя скорость реакции в последнем всегда ниже, чем в реакторе периодического действия. Однако в проточных реакторах идеального смешения более эффективно протекают процессы при большой концентрации мономера. С другой стороны, в реакторе периодического действия зачастую получается более узкое ММР, чем в проточном (например, когда время жизни активного радикала соизмеримо со временем пребывания в реакторе⁷).

Промышленные процессы полимеризации протекают до глубоких степеней превращения; желательно изучение узкого ММР. В связи с этим важно, учитывая характер течения реакционной массы через аппараты, располагать их в следующей последовательности: один или несколько реакторов смешения непрерывного действия в качестве форполимеризаторов, а затем реактор вытеснения (или реактор периодического действия), обеспечивающий глубокую степень превращения мономера. Однако даже для системы, содержащей всего два реактора, один из которых проточный, а другой — периодического действия, не просто решается вопрос о перераспределении потока между реакторами, дополнительном вводе реагентов на промежуточных стадиях, рецикле части потока. Рассмотрение этих особенностей с точки зрения их влияния на конверсию и ММР требует расчета многих вариантов по математическим моделям полимеризационных реакторов. Добавление к одиночному проточному реактору еще одного последовательно расположенного аппарата, приводящее к более глубокому превращению исходного мономера, резко увеличивает количество подлежащих расчету вариантов для выбора оптимального режима. Возникает задача разработки машинных алгоритмов, позволяющих рассчитывать по математическим моделям полимеризационных реакторов различные варианты схем их соединения и осуществлять выбор одного из них по некоторому критерию.

В качестве критерия в работе²⁴ предлагается скалярная функция:

$$\mathcal{K} = \alpha_1 M + \alpha_2 (\sigma - \bar{\sigma})^2 + \alpha_3 (\Delta - \bar{\Delta})^2,$$

где M — концентрация мономера на выходе полимеризационной системы, σ , Δ — заданные значения дисперсии и математического ожидания функции ММР, α_i (где $i=1, 2, 3$) — весовые коэффициенты. Минимизация функции $\mathcal{K}(M, \sigma, \Delta)$ обеспечивает достижение максимальной конверсии мономера и минимального отклонения нулевого, первого и второго моментов ММР от заданных значений этих моментов на выходе системы.

Проанализируем процедуру выбора оптимальной системы реакторов из множества допустимых по предложенному в²⁴ критерию. Для более детального разбора существующих вариантов и уяснения путей применения предлагаемых методов остановимся сначала на технологической схеме из двух последовательно соединенных реакторов: проточного реактора идеального смешения (ПР) и реактора периодического действия (РПД). Рассмотрим все возможные способы соединения ПР и РПД при фиксированном суммарном реакционном объеме системы. Они образуют множество структур реакционной системы, и выбор оптимальной структуры осуществляется в этом случае следующим образом. Прежде всего для каждой точки смешения потоков составляются уравнения матери-

альных балансов по инициатору и мономеру и уравнения расчета моментов ММР в точках слияния потоков по значениям моментов в каждом из смешивающихся потоков.

Для расчета последних с помощью метода производящих функций составляется кинетическая модель инициируемой радикальной полимеризации с учетом реакций роста и обрыва цепи соединением. Кинетические уравнения, дополненные уравнениями материальных балансов потоков, образуют универсальную математическую модель, описывающую различные структуры реакционной системы. Наличие такой модели позволяет, варьируя значения коэффициентов рециркуляции от 0 до 1 (также самым выбирая различные структурные реализации реакционной системы), производить с помощью вычислительной машины расчеты всех возможных структурных реализаций при различных требованиях к производимому полимеру (фиксиряя некоторый набор весовых коэффициентов критерия оптимальности).

На основании проведенных расчетов устанавливают структурные особенности данной реакционной системы. Прежде всего выяснилось, что рециркуляция большой части потока невыгодна, так как приводит к значительному увеличению функции цели. Рециркуляцию очень малых долей потоков при организации реакционной системы следует исключить ввиду их незначительного влияния на процесс, что выражалось в практически неизменных значениях всех составляющих функции цели. Рециркуляция потока как с выхода ПР, так и с выхода РПД на вход ПР нецелесообразна, так как она приводит к возрастанию целевой функции вследствие возрастания концентрации мономера на выходе системы за счет убывания суммарного времени пребывания полимеризующейся массы в обоих реакторах. Отклонение дисперсии и математического ожидания функции ММР от заданного значения при этом уменьшается только ненамного за счет смешения молекул с выхода процесса со входными (первым предоставляется тем самым некоторая, пусть незначительная, возможность роста).

Для рассматриваемой полимеризационной системы была предложена оптимальная структурная реализация: последовательно соединенные ПР и РПД с байпасированием частей потоков в них соответственно (0,336 и 0,704) и соотношением объемов РПД и ПР, равным 0,294. Для полученной оптимальной системы проанализировано влияние изменений констант скоростей элементарных реакций на процесс полимеризации. Для нее же исследовано влияние температурного режима на рассматриваемый полимеризационный процесс. С этой целью проведена разбивка РПД на две температурные зоны. Возрастание функции цели при этом связано с улучшением параметров ММР.

Рассмотренные методы исследования процессов производства гомополимеров на основе математического описания ММР открывают широкие возможности для аналитического конструирования (с помощью вычислительных машин) вновь разрабатываемых полимеризационных процессов, связывая теорию расчета химических реакторов и математического моделирования ММР с аппаратурно-технологическим оформлением полимеризационных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Б. Н. Гольдштейн, Биохимия, 31, 541 (1966).
2. М. В. Волькенштейн, Ю. Б. Магаршак, Биофизика, 15, 949 (1970).
3. М. В. Волькенштейн, Ю. Б. Магаршак, Там же, 15, 777 (1970).
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР. М. 1969, стр. 19.

5. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», М.—Л., 1965.
6. К. Бемфорд, У. Барб, А. Джинкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, ИЛ, М., 1961, стр. 298.
7. K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc., 43, 648 (1947).
8. K. D. Herbrich, R. Thiele, Chem. Technol., 19, 333 (1967).
9. R. Thiele, Там же, 19, 221 (1967).
10. Цурута Тэйди, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, М., 1963, стр. 56.
11. R. Thiele, H. Hartman, Wissenschaftl. Zeitschr., 9, 27 (1967).
12. C. A. Baker, R. J. P. Williams, J. Chem. Soc., 1956, 2352.
13. Н. М. Куварина, А. О. Тоноян, Г. Г. Алексанян, Э. В. Прут, С. П. Давтян, А. А. Жаров, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомол. соед., 16A, 1005 (1974).
14. Ал. Ал. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян, Там же, 11, 1893 (1969).
15. Ф. Бильмер, Введение в химию и технологию полимеров, ИЛ, М., 1958, стр. 229.
16. P. V. Danckwerts, Chem. Eng. Sci., 8, 93 (1958).
17. H. Reinkardt, R. Thiele, Plaste und Kautsch., 19, 648 (1972).
18. J. Duerksen, A. Hamieles, J. Hodgins, AIChE J., 13, 1081 (1967).
19. A. Hamieles, J. Hodgins, K. Tebbens, Там же, 13, 1087 (1967).
20. Shean-lir Liu, N. R. Amundson, Chem. Eng. Sci., 17, 797 (1962).
21. В. Феллер, Введение в теорию вероятностей и ее приложения, т. 1, «Мир», М., 1967, стр. 270.
22. W. H. Ray, Canad. J. Chem. Eng., 45, 356 (1967).
23. J. Hicks, A. Mahan, W. H. Ray, Там же, 47, 590 (1969).
24. I. S. Shastry, L. T. Fan, L. E. Erickson, J. Appl. Polymer. Sci., 17, 3101 (1973).
25. R. Zeman, N. R. Amundson, AIChE J., 9, 297 (1963).
26. R. Zeman, N. R. Amundson, Chem. Eng. Sci., 20, 331 (1965).
27. R. Zeman, N. R. Amundson, Там же, 20, 637 (1965).
28. R. Thiele, K. D. Herbrich, J. Fischman, Chem. Technol., 22, 455 (1970).
29. И. С. Березин, Н. П. Жидков, Методы вычислений, т. 1, Физматгиз, М., 1961, стр. 219.
30. J. Fischman, R. Thiele, K. D. Herbrich, H. Binder, Chem. Technol., 20, 212 (1968).
31. А. Н. Карапесев, Высокомолек. соед., 12A, 1127 (1970).
32. J. Dasch, Gummi — Asbest — Kunstst., 23, 356 (1970).
33. H. Mieras, C. Rijin, J. Appl. Polymer Sci., 13, 309 (1969).
34. S. Onogi, T. Matsumoto, E. Kamei, Polymer J., 3, 531 (1972).
35. Цянь-Жень-Юань, Определение молекулярных весов полимеров, ИЛ, М., 1962, стр. 41.
36. H. W. McCormick, F. M. Brower, L. Kin, J. Polymer Sci., 39, 87 (1959).
37. Р. Г. Глейзер, Г. И. Файдель, И. А. Ханукаева, Ф. А. Шатхан, Высокомол. соед., 16A, 1967 (1974).
38. Г. П. Гладышев, К. М. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, «Наука», Алма-Ата, 1968, стр. 47.
39. W. Graessley, W. Uy, A. Gandhi, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 8, 696 (1969).
40. С. А. Вольфсон, Г. Г. Алексанян, В. Г. Ошмян, Г. И. Файдель, Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 1355 (1976).
41. A. W. Hui, A. E. Hamielec, J. Appl. Polymer Sci., 16, 749 (1972).
42. G. E. Box, N. R. Draper, Biometrika, 52, 355 (1965).
43. Р. Г. Глейзер, Г. И. Файдель, Ф. А. Шатхан, Пластмассы, 1975, № 7, 15.
44. Р. Г. Глейзер, Г. И. Файдель, Ф. А. Шатхан, Там же, 1975, № 2, 7.
45. Р. Г. Глейзер, Г. И. Файдель, Ф. А. Шатхан, Там же, 1976, № 10, 64.

Институт химической физики
АН СССР, Москва
Центральный научно-исследовательский
институт комплексной автоматизации,
Москва