

А. В. Опаркин, Н. В. Улитин

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛООБМЕНА, ПРОТЕКАЮЩЕГО ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИСТИРОЛА МЕТОДОМ RAFT-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РЕАКТОРЕ СМЕШЕНИЯ, С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Ключевые слова: контролируемая радикальная полимеризация, математическая модель, полистирол, тепловой баланс, RAFT-полимеризация.

С учетом взаимовлияющих процессов теплообмена и химического превращения рассчитан тепловой баланс полимеризационного реактора смешения для проведения синтеза полистирола методом RAFT-полимеризации. Определены значения коэффициентов теплопередачи лабораторного реактора при различных условиях проведения синтеза. Адекватность разработанной математической модели взаимовлияющих процессов химического превращения и теплообмена, протекающих в реакторе смешения при RAFT-полимеризации стирола, показана сопоставлением расчетных и экспериментальных значений молекулярно-массовых характеристик полистирола.

Keywords: Controlled radical polymerization, mathematical model, polystyrene, thermal balance, RAFT-polymerization.

With allowance for interdependent processes of heat transfer and chemical reaction was calculated heat balance of polymerization reactor mixing for carrying out the synthesis of polystyrene by the method of RAFT-polymerization. Determined values of the heat transfer coefficients of laboratory reactor under different conditions of synthesis carrying. Adequacy of the developed mathematical model of interdependent processes of heat transfer and chemical reaction proceeding in the mixing reactor in the styrene RAFT-polymerization is shown by comparison of calculated and experimental value of polystyrene molecular-mass characteristics.

Введение

Изучение процессов контролируемого синтеза полимеров на сегодняшний день являются одной из самых быстроразвивающихся областей химии высокомолекулярных соединений. Особое место среди подобных процессов занимает контролируемая радикальная полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (RAFT-полимеризация), позволяющая получать узкодисперсные полимеры с заданными значениями молекулярно-массовых характеристик, а следовательно, и определяемыми ими свойствами продукта [1]. Процесс был открыт достаточно недавно, и поэтому еще не успел получить широкого промышленного распространения. Это связано с тем, что на данный момент отсутствуют теоретические исследования RAFT-полимеризации, протекающей в реальном полимеризационном реакторе. Особенно затрудняет промышленную реализацию отсутствие данных о взаимовлияющих процессах химического превращения и теплообмена, протекающих в ходе синтеза. Эти данные необходимы для составления теплового баланса реактора, расчета необходимой поверхности теплообмена, температуры теплоносителя и т.д. В наших предыдущих работах был исследован процесс RAFT-полимеризации стирола в присутствии дибензилтринитрокарбоната (ДБТК), промоделирована кинетика процесса [2], определено влияние условий проведения процесса на молекулярно-массовые характеристики конечного продукта [3]. Однако в данных исследованиях рассматривалась полимеризация, протекающая в изотермических условиях. Поэтому, целью данной работы стал расчет теплового баланса реактора для RAFT-полимеризации стирола в присутствии ДБТК с учетом взаимовлияющих процессов теплообмена и химического превращения.

Расчетная часть

Теоретические закономерности взаимовлияющих процессов химического превращения и теплообмена при RAFT-полимеризации стирола, протекающей в присутствии ДБТК по механизму обратимой передачи цепи, разрабатывались для реактора смешения в приближении идеального перемешивания. Такое приближение обосновано тем, что многие промышленные процессы полимеризации проводят в реакторах смешения, размеры которых и конфигурация перемешивающего устройства которых обеспечивают гидродинамическую обстановку в реакторе, близкую к идеальной.

Следует отметить, что определение размеров аппарата проводится, исходя из необходимой производительности, в рамках проектного расчета. Причем в настоящее время все размеры аппаратов стандартизованы. Коэффициент теплопередачи, входящий в тепловой баланс реактора смешения, является одним из ключевых параметров, который сложным образом зависит от геометрии аппарата, конфигурации перемешивающего устройства, гидродинамического режима, вязкости и плотности перемешиваемой среды и т.п. Ясно, что получить универсальную формулу коэффициента теплопередачи невозможно, поскольку невозможно охватить все существующие стандартные размеры реакторов смешения, различные конфигурации перемешивающих устройств и др. Поэтому все уравнения будут записаны в общем виде для рассматриваемого процесса иницируемой 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) RAFT-полимеризации стирола в среде инертного (то есть такого, на который не идет передача цепи) растворителя – толуола, а апробация теории будет проходить на конкретном реакторе с двухлопастной мешалкой.

Тепловой баланс реактора смешения в приближении идеального перемешивания [4]:

$$c\rho \frac{dT}{dt} = -k_p[R][M]\Delta H + \frac{N}{V} - K_T \frac{S}{V} (T - T_{руб}) \quad (1)$$

где c – удельная теплоемкость полимеризационной массы, кДж/(кг·К); ρ – плотность полимеризационной массы, кг/дм³; T – температура полимеризационной массы, К; t – время, с; k_p – константа скорости реакции роста цепи, л/(моль·с); $[R]$, $[M]$ – концентрации радикалов и мономера соответственно, моль/л; ΔH – энтальпия полимеризации, кДж/моль; N – тепловая мощность мешалки, кДж/с; K_T – коэффициент теплопередачи, кДж/(К·дм²); S – поверхность теплопередачи, дм²; V – объем полимеризационной массы, дм³; $T_{руб}$ – температура теплоносителя в рубашке реактора, К.

Уравнение (1) совместно с системой дифференциальных уравнений, описывающей расход компонентов [2], представляют собой математический аппарат, который полностью описывает процесс RAFT-полимеризации стирола, протекающий в присутствии ДБТК в реакторе смешения. Рассмотрим алгоритм расчета всех неопределенных параметров, входящих в уравнение (1).

1. Определение $c\rho$

Теплоемкость полимеризационной массы определим в виде аддитивной функции [5]:

$$c = x_M c_M + x_{II} c_{II} + x_S c_S, \quad (2)$$

где c_M , c_{II} , c_S – удельные теплоемкости мономера, полимера и растворителя соответственно, кДж/(кг·К); x_M , x_{II} , x_S представляют собой массовые доли мономера, полимера и растворителя соответственно:

$$x_M = \frac{[M]M_M}{10^3 \rho}, \quad x_{II} = \frac{C_M[M]_0 M_M}{10^3 \rho}, \quad x_S = \frac{\rho_S \nu_S}{\rho}$$

где M_M – молекулярная масса мономера, г/моль; $[M]_0$ – начальная концентрация мономера, моль/л; ρ_S – плотность растворителя, кг/дм³; ν_S – объемная доля растворителя.

На основании экспериментальных данных, приведенных в работе [6], для зависимости удельной теплоемкости стирола от температуры было получено следующее уравнение:

$$c_M = 2.8 - 9.6 \cdot 10^{-3} T + 2 \cdot 10^{-5} T^2, \text{ кДж/(кг·К)}.$$

Удельная теплоемкость полистирола в диапазоне от 233 до 448 К зависит от температуры, согласно следующим уравнениям [6]:

$$c_{II} = \begin{cases} 4.581 \cdot 10^{-3} T - 0.153637, & T < T_g \\ 3.047 \cdot 10^{-3} T + 0.684645, & T_g \leq T < T_{пл} \end{cases},$$

кДж/(кг·К).

Зависимость удельной теплоемкости толуола от температуры может быть выражена следующей формулой [5]:

$$c_S = 0.61 + 3.47 \cdot 10^{-3} T, \text{ кДж/(кг·К)}.$$

Подставляя выражения для x_M , x_{II} , x_S в уравнение (2), получаем

$$c = \frac{[M]M_M}{10^3 \rho} c_M + \frac{C_M[M]_0 M_M}{10^3 \rho} c_{II} + \frac{\rho_S \nu_S}{\rho} c_S. \quad (3)$$

Тогда произведение $c\rho$ из уравнения (1) с учетом выражения для c из уравнения (3) принимает вид

$$c\rho = \frac{[M]M_M}{10^3} c_M + \frac{C_M[M]_0 M_M}{10^3} c_{II} + \rho_S \nu_S c_S, \quad (4)$$

кДж/(К·дм³).

Плотность толуола может быть выражена как функция от температуры следующим уравнением [5]:

$$\rho_S = 1.147 - 9.614 \cdot 10^{-4} T, \text{ г/см}^3, \text{ или кг/дм}^3.$$

2. Определение динамической вязкости полимеризационной массы

Для определения N и K_T необходимо знать динамическую вязкость полимеризационной массы. В работе [7] динамическую вязкость раствора полимера в используемом растворителе предлагается аппроксимировать функцией

$$\eta = A \exp[B\sqrt{M_\eta} + \sqrt{x_{II}}(C - D\sqrt{M_\eta} + (E/T))],$$

где A , B , C , D , E – эмпирические коэффициенты; M_η – средневязкостная молекулярная масса, г/моль; x_{II} – массовая доля полимера в растворе; T – температура, К.

В нашем случае в качестве растворителей использовался толуол. В [7] приведены экспериментальные данные для динамической вязкости раствора полистирола в изопропилбензоле. Поскольку плотности и динамические вязкости толуола и изопропилбензола близки [7, 8], для построения функции η были использованы приведенные в [8] экспериментальные данные. В итоге было получено следующее выражение:

$$\eta = 7.57 \cdot 10^{-13} \exp[0.0588\sqrt{M_\eta} + \sqrt{x_{II}}(22.29 - 0.046\sqrt{M_\eta} + (4893/T))], \text{ Па·с}. \quad (5)$$

Распишем массовые доли компонентов:

$$x_M = \frac{m_M}{m_M + m_{II} + m_S} = \frac{(1 - C_M)[M]_0 M_M}{(1 - C_M)[M]_0 M_M + C_M[M]_0 M_M + [S]M_S} = \frac{(1 - C_M)[M]_0 M_M}{[M]_0 M_M + 10^3 \rho_S \nu_S},$$

$$x_S = 1 - (x_M + x_{II}) = \frac{10^3 \rho_S \nu_S}{[M]_0 M_M + 10^3 \rho_S \nu_S},$$

$$x_{II} = \frac{C_M[M]_0 M_M}{[M]_0 M_M + 10^3 \rho_S \nu_S},$$

где m_M , m_{II} , m_S – массы мономера, полимера и растворителя соответственно, г.

Подставляем последнее выражение в уравнение (5) и с учетом того, что $M_\eta \approx M_w$ (строго го-

вора $M_\eta > M_w$, но можно принять $M_\eta \approx M_w$, поскольку синтезируемый полимер чаще всего является узкодисперсным – $PD < 1.5$), получаем

$$\eta = 7.57 \cdot 10^{-13} \exp[0.0588 \sqrt{\frac{C_M[M]_0}{[RAFT]_0 + [I]_0}} M_M + \sqrt{\frac{C_M[M]_0 M_M}{[M]_0 M_M + 10^3 \rho_S \nu_S}} (22.29 - 0.046 \sqrt{\frac{C_M[M]_0}{[RAFT]_0 + [I]_0}} M_M + (4893/T))], \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

Чтобы учесть динамическую вязкость η в начальный момент времени, введем в функцию η динамическую вязкость системы «растворитель-мономер» η_{S+M} следующим образом (эта запись вполне обоснована, поскольку коэффициенты динамической вязкости толуола и стирола во много раз меньше коэффициентов динамической вязкости раствора полистирола в толуоле):

$$\eta = \eta_{S+M} + 7.57 \cdot 10^{-13} \exp[0.0588 \sqrt{\frac{C_M[M]_0}{[RAFT]_0 + [I]_0}} M_M + \sqrt{\frac{C_M[M]_0 M_M}{[M]_0 M_M + 10^3 \rho_S \nu_S}} (22.29 - 0.046 \sqrt{\frac{C_M[M]_0}{[RAFT]_0 + [I]_0}} M_M + (4893/T))], \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

Вязкость системы «растворитель-мономер» можно определить по следующей формуле [5]:

$$\eta_{S+M} = \eta_M z_{S+M}^M + \eta_S z_{S+M}^S,$$

где η_M и η_S – коэффициенты динамической вязкости мономера и растворителя, Па·с; z_{S+M}^M и z_{S+M}^S – мольные доли мономера и растворителя в системе «растворитель-мономер».

Выразим мольные доли компонентов данной системы

$$z_{S+M}^M = \frac{[M]}{[S] + [M]} = \frac{(1 - C_M)[M]_0}{(1 - C_M)[M]_0 + 10^3 \frac{\rho_S \nu_S}{M_S}},$$

$$z_{S+M}^S = 1 - z_{S+M}^M = \frac{10^3 \frac{\rho_S \nu_S}{M_S}}{(1 - C_M)[M]_0 + 10^3 \frac{\rho_S \nu_S}{M_S}}.$$

Динамическая вязкость толуола в зависимости от температуры [8]:

$$\eta_S = (8.202 - 44.4 \cdot 10^{-3} T + 6.286 \cdot 10^{-5} T^2) \cdot 10^{-3}, \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

Динамическая вязкость стирола в зависимости от температуры [6]:

$$\eta_M = (5.707 - 25.3 \cdot 10^{-3} T + 2.887 \cdot 10^{-5} T^2) \cdot 10^{-3}, \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

3. Определение мощности, затрачиваемой на перемешивание

Алгоритм определения мощности, затрачиваемой на перемешивание, состоит из следующих этапов:

а) Определение центробежного критерия Рейнольдса.

Значения центробежного критерия Рейнольдса (Re_ω) для аппаратов с мешалками могут быть определены по следующему уравнению [5]:

$$Re_\omega = 10 \frac{\rho n d_M^2}{\eta},$$

где ρ – плотность полимеризационной массы, кг/дм³; n – частота вращения мешалки, с⁻¹; d_M – диаметр мешалки, дм; η – динамическая вязкость полимеризационной массы, Па·с.

Плотность полимеризационной массы может быть рассчитана по уравнению [5]

$$\frac{1}{\rho} = \frac{x_M}{\rho_M} + \frac{x_\Pi}{\rho_\Pi} + \frac{x_S}{\rho_S},$$

где ρ_M , ρ_Π и ρ_S – плотность мономера, полимера и растворителя соответственно, кг/дм³.

Плотность стирола имеет следующую зависимость от температуры [6]:

$$\rho_M = 1.16 - 8.8 \cdot 10^{-4} T, \text{ г/см}^3, \text{ или кг/дм}^3.$$

Плотность полистирола в зависимости от температуры [6]:

$$\rho_\Pi = \begin{cases} 1.05 - 2.65 \cdot 10^{-4} T, & T < T_g \\ 1.05 - 6.05 \cdot 10^{-4} T, & T_g \leq T < T_{пл} \end{cases}, \text{ г/см}^3, \text{ или кг/дм}^3.$$

В случае различных гидродинамических режимов движения перемешиваемой среды значения Re_ω должны удовлетворять условиям [9]:

Ламинарный режим:

$$Re_\omega \leq 10^{2.176-m},$$

$$m = \frac{1 - \frac{d_M}{D} \frac{b}{D}}{0.02 + 0.58 \cdot \frac{d_M}{D}},$$

где b – ширина лопасти мешалки, дм; D – диаметр аппарата, дм.

Турбулентный режим:

$$Re_\omega \geq 3.3 \cdot 10^4 + 14.1 \cdot 10^4 \frac{d_M}{D}.$$

Переходный режим:

$$10^{2.176-m} < Re_\omega < 3.3 \cdot 10^4 + 14.1 \cdot 10^4 \frac{d_M}{D}.$$

Следует отметить, что в основном процессы полимеризации стараются проводить в переходном режиме, так как это приводит к получению качественного продукта и упрощает контроль над процессом [4, 10].

б) Расчет мощности на перемешивание [9]:

Ламинарный режим:

$$N = n^3 d_M^5 \rho \cdot 310.0 \cdot (Re_\omega)^{-1} \cdot \left(\frac{b}{D}\right) \cdot \left(\frac{d_M}{D}\right)^{1.15} \cdot 10^{-5},$$

кВт,

Турбулентный режим:

$$N = n^3 d_M^5 \rho \cdot 1.0 \cdot (Re_u)^{-0.113} \times \\ \times \left(\frac{b/D}{0.05 + 1.05 \cdot (b/D)} \right) \cdot \left(\frac{D}{d_M} \right)^{1.23} \cdot 10^{-5}, \text{ кВт.}$$

Переходный режим:

$$N = n^3 d_M^5 \rho \cdot (AB)^{-1} \cdot (Re_u)^{-\psi} \cdot 10^{-5}, \text{ кВт,}$$

где A , B и ψ – числовые коэффициенты:

$$\lg A = \frac{b/D}{0.03 + 0.42(b/D)},$$

$$\lg B = \frac{(b/D) \cdot (d_M/D)}{0.01 + 0.73(b/D)},$$

$$\psi = \frac{(b/D)}{0.17 + (1.8 + 1.37 \cdot (d_M/D))(b/D)}.$$

4. Определение коэффициента теплоотдачи теплоносителя

Расчет состоит из следующих стадий:

а) Определение критерия Прандтля для теплоносителя.

Критерий Прандтля может быть рассчитан по следующему уравнению [5]:

$$Pr_T = \frac{c_T \eta_T}{\lambda_T},$$

где c_T – теплоемкость теплоносителя, Дж/кг·К; η_T – динамическая вязкость теплоносителя, Па·с; λ_T – теплопроводность теплоносителя, Вт/(м·К).

б) Определение критерия Грасгофа для теплоносителя.

Уравнение для расчета критерия Грасгофа выглядит следующим образом [5]:

$$Gr_T = \frac{g H^3 \beta \Delta T \rho_T^2}{\eta_T^2},$$

где g – ускорение свободного падения, м/с²; H – высота рубашки, м; β – коэффициент объемного расширения, К⁻¹; ΔT – разность температур теплоносителя и теплообменной поверхности, К; ρ_T – плотность теплоносителя, кг/м³; η_T – вязкость теплоносителя, Па·с.

в) Определение коэффициента теплоотдачи для теплоносителя, теплового потока для теплоносителя, температур стенок со стороны теплоносителя и реакционной массы

Коэффициент теплоотдачи для теплоносителя (α_T) может быть рассчитан по следующей формуле [5]:

$$\alpha_T = 0.135 \frac{\lambda_T}{H} (Gr_T \cdot Pr_T)^{1/3}, \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К,}$$

где λ_T – теплопроводность теплоносителя, Вт/м·К.

Тепловой поток для теплоносителя [5]

$$q_T = \alpha_T \cdot \Delta T, \text{ Вт/м}^2.$$

Температура стенки со стороны теплоносителя ($T_{cm.1}$) рассчитывается по соотношению

$$T_{cm.1} = T_T \pm \Delta T, \text{ К,}$$

где T_T – температура теплоносителя, К.

Температура стенки реактора со стороны реакционной массы ($T_{cm.2}$) вычисляется по формуле:

$$T_{cm.2} = T_{cm.1} \pm q_1 \sum r_{cm}, \text{ К.}$$

В последнем уравнении: $\sum r_{cm}$ – сумма термических сопротивлений стенки

$$\sum r_{cm} = \frac{1}{\alpha_T} + \frac{\delta_{cm}}{\lambda_{cm}} + \frac{\delta_{загр}}{\lambda_{загр}}, \text{ К} \cdot \text{м}^2 / \text{Вт,}$$

где δ_{cm} – толщина стенки, м; λ_{cm} – теплопроводность стенки, Вт/м·К; $\delta_{загр}$ – толщина загрязнений на стенке, м; $\lambda_{загр}$ – теплопроводность загрязнений Вт/м·К.

5. Расчет коэффициента теплоотдачи реакционной смеси

а) Расчет критерия Прандтля

Критерий Прандтля для реакционной смеси может быть рассчитан по уравнению [9]:

$$Pr = \frac{c \eta}{\lambda},$$

где λ – теплопроводность реакционной смеси, Вт/(м·К).

Теплопроводность реакционной смеси может быть рассчитана по аддитивному соотношению [5]:

$$\lambda = x_M \lambda_M + x_{II} \lambda_{II} + x_S \lambda_S, \text{ Вт/(м} \cdot \text{К),}$$

где λ_M , λ_{II} , λ_S – теплопроводности мономера, полимера и растворителя соответственно, Вт/м·К; x_M , x_{II} , x_S представляют собой массовые доли мономера, полимера и растворителя соответственно.

После преобразований получаем окончательный вид уравнения для теплопроводности

$$\lambda = \frac{[M]M_M}{10^3 \rho} \lambda_M + \frac{C_M[M]_0 M_M}{10^3 \rho} \lambda_{II} + \frac{\rho_S v_S}{\rho} \lambda_S, \text{ Вт/(м} \cdot \text{К).}$$

Теплопроводность стирола имеет следующую зависимость от температуры [6]:

$$\lambda_M = (0.173 - 0.1879 \cdot 10^{-3} T) \cdot 1.163, \text{ Вт/(м} \cdot \text{К).}$$

Зависимость теплопроводности полистирола от температуры [6]:

$$\lambda_{II} = (0.0448 + 0.222 \cdot 10^{-3} T), \text{ Вт/(м} \cdot \text{К).}$$

Зависимость теплопроводности толуола от температуры [6]:

$$\lambda_S = (215.8 - 0.2567 T - 2.4 \cdot 10^{-4} T^2 + 4.184 \cdot 10^{-7} T^3) \cdot 10^{-3}, \text{ Вт/(м} \cdot \text{К).}$$

б) Расчет критерия Нуссельта.

Критерий Нуссельта для реакционной смеси (Nu) рассчитывается по формуле [9]:

$$Nu = 0.36 Re_u^{2/3} Pr^{1/3} \left(\frac{\eta}{\eta_{ct}} \right)^{0.14},$$

где η_{ct} – вязкость реакционной смеси при температуре, равной температуре около стенки теплообменной поверхности, Па·с.

в) Расчет коэффициента теплоотдачи от реакционной смеси к стенке.

Коэффициент теплоотдачи для реакционной смеси рассчитывают по соотношению [9]:

$$\alpha = Nu \frac{\lambda}{d_M}, \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}.$$

Рассчитываем тепловой поток к стенке:

$$q_2 = \alpha(T_{cm} - T_{cm,2}), \text{ Вт/м}^2.$$

Проверка:

$$\frac{|q_1 - q_2|}{q_{\text{наименьшее}}} \leq \varphi,$$

где φ – заданная погрешность расчета.

6. Расчет коэффициента теплопередачи

Коэффициент теплопередачи через теплообменную поверхность может быть рассчитан по уравнению [5]:

$$K_T = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_T} + \frac{1}{\alpha} + \frac{\delta_{cm}}{\lambda_{cm}} + \frac{\delta_{загр}}{\lambda_{загр}}}, \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)},$$

где δ_{cm} – толщина стенки, м; $\delta_{загр}$ – толщина загрязнений на стенке, м; λ_{cm} – теплопроводность стенки, Вт/(м·К); $\lambda_{загр}$ – теплопроводность загрязнений, Вт/(м·К).

По данному алгоритму был проведен расчет коэффициента теплопередачи в диапазоне температур реакционной смеси 333-393 К и диапазоне разбавления мономера от 0 до 0.5 (при неизменных концентрациях АИБН (0.01 моль/л) и ДБТК (0.01 моль/л)) таким образом, чтобы были перебраны все частоты вращения мешалки, которые гарантированно обеспечивают проведение процесса в переходном гидродинамическом режиме. Полученные значения коэффициентов усреднялись по всем этим частотам вращения мешалки. Реактор представляет собой цилиндрический стеклянный сосуд со следующими геометрическими размерами: внутренний диаметр – 0.75 дм, рабочая высота (высота рубашки) – 0.7 дм, толщина стенок – 3 мм. Мешалка двухлопастная со следующими геометрическими размерами: диаметр – 0.64 дм, ширина лопасти – 0.1 дм, толщина лопасти – 1 мм. Теплоноситель – силиконовое масло. Результаты расчетов представлены в таблицах 1-3.

Таблица 1 – Средние значения коэффициента теплопередачи в переходном гидродинамическом режиме (Вт/(м²·К)) (начальная концентрация стирола [M]₀ = 8.7 моль/л, начальная концентрация АИБН [I]₀ = 0.01 моль/л, начальная концентрация ДБТК [RAFT(0,0)]₀ = 0.01 моль/л)

Конверсия мономера C _M	Температура, К			
	333	353	373	393
	Коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² ·К)			
0.1	30.3	34.6	38.1	40.7
0.2	30.1	34.3	37.8	40.3
0.3	28.7	32.2	35.0	36.6
0.4	25.2	27.5	29.2	29.3
0.5	20.1	21.0	21.2	21.4

Таблица 2 – Средние значения коэффициента теплопередачи в переходном гидродинамическом режиме (Вт/(м²·К)) (начальная концентрация стирола [M]₀ = 6.1 моль/л, начальная концентрация АИБН [I]₀ = 0.01 моль/л, начальная концентрация ДБТК [RAFT(0,0)]₀ = 0.01 моль/л)

Конверсия мономера C _M	Температура, К			
	333	353	373	393
	Коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² ·К)			
0.1	30.8	35.2	39.5	42.0
0.2	30.5	34.9	38.9	40.8
0.3	24.7	27.7	31.8	35.4
0.4	20.9	23.2	27.2	30.8
0.5	30.8	35.2	39.5	42.0

Таблица 3 – Средние значения коэффициента теплопередачи в переходном гидродинамическом режиме (Вт/(м²·К)) (начальная концентрация стирола [M]₀ = 4.35 моль/л, начальная концентрация АИБН [I]₀ = 0.01 моль/л, начальная концентрация ДБТК [RAFT(0,0)]₀ = 0.01 моль/л)

Конверсия мономера C _M	Температура, К			
	333	353	373	393
	Коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² ·К)			
0.1	30.8	35.2	38.8	41.3
0.2	30.7	35.1	38.7	41.2
0.3	28.9	32.4	35.0	36.3
0.4	27.5	28.4	30.5	32.3
0.5	30.8	35.2	38.8	41.3

Из приведенных в таблицах 1-3 расчетных данных следует, что коэффициент теплопередачи для проведения практических расчетов в принципе может быть усреднен по всем полученным значениям. Среднее значение составило 32.1 Вт/(м²·К).

Проверка адекватности расчета

Адекватность полученных теоретических закономерностей продемонстрируем на примере сопоставления теоретических (рассчитанных по модели [2], уточненной полученными в представленной работе данными) и экспериментальных значений температуры реакционной среды и молекулярно-массовых характеристик полистирола, меняющихся в течение процесса полимеризации (рис. 1-2). Как видно из рисунков, модель с высокой точностью описывает молекулярно-массовые характеристики полистирола, что говорит об адекватности проведенных расчетов.

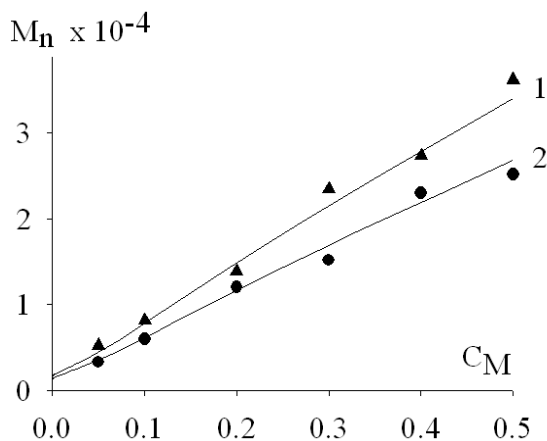


Рис. 1 – Изменение среднечисловой молекулярной массы полистирола, синтезируемого ОПЦ-полимеризацией в реакторе смешения ($T_{руб} = 60^{\circ}\text{C}$), с конверсией мономера (точки – эксперимент, линии – расчет): 1 – $[M]_0 = 8.7$ моль/л, $[I]_0 = 0.01$ моль/л, $[RAFT(0,0)]_0 = 0.01$ моль/л; 2 – $[M]_0 = 6.1$ моль/л, $[I]_0 = 0.01$ моль/л, $[RAFT(0,0)]_0 = 0.01$ моль/л

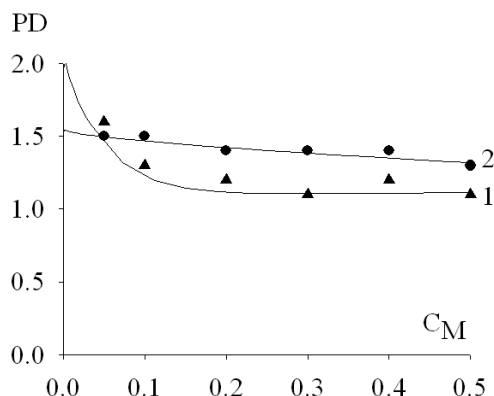


Рис. 2 – Изменение коэффициента полидисперсности полистирола, синтезируемого ОПЦ-полимеризацией в реакторе смешения ($T_{руб} = 60^{\circ}\text{C}$), с конверсией мономера (точки – эксперимент, линии – расчет): 1 – $[M]_0 = 8.7$ моль/л, $[I]_0 = 0.01$ моль/л, $[RAFT(0,0)]_0 = 0.01$ моль/л; 2 – $[M]_0 = 6.1$ моль/л, $[I]_0 = 0.01$ моль/л, $[RAFT(0,0)]_0 = 0.01$ моль/л

Таким образом, в результате данной работы было проведено моделирование теплообмена, протекающего при RAFT-полимеризации стирола в реакторе смешения. Вместе с моделью [2], полученные данные могут быть использованы при создании

технологической схемы процесса получения узко-дисперсного полистирола с заданными значениями молекулярно-массовых характеристик в реакторе смешения.

Исследования поддержаны РФФИ проект № 12-03-97050-р_Поволжье_a.

Литература

1. Chiefari, J. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process / J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P.T. Le, R.T.A. Mayadunne, G.F. Meijs, C.L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31, No. 16. – P. 5559-5562
2. Улитин Н.В. Изучение влияния управляющих факторов на молекулярно-массовые характеристики полистирола, получаемого псевдоживой радикальной полимеризацией / Н.В. Улитин, А.В. Опаркин, Р.Р. Набиев // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – № 22. – С. 80-84.
3. Опаркин А.В. Исследование «поведения» молекулярно-массовых характеристик полистирола, получаемого методом «живой» радикальной полимеризации, в зависимости от химических и физических воздействий на реакционную систему / А.В. Опаркин, Е.Б. Широких, Ю.В. Перухин, Т.Р. Дебердеев, Н.В. Улитин // *Вестник Казанского технологического университета*, Казань. – 2013. – Т.16, №7. – С.115-116
4. Кафаров, В.В. Системный анализ процессов химической технологии: процессы полимеризации / В.В. Кафаров, И.Н. Дорохов, Л.В. Дранишников. – М.: Наука, 1991. – 350 с.
5. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков – изд. 10-е, пер. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 576с.
6. Малкин, А.Я. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки / А.Я. Малкин, С.А. Вольфсон, В.Н. Кулезнев – М.: Химия, 1975 – 263 с.
7. Хувинк, Р. Химия и технология полимеров: в 2 т. Т. 2 / Р. Хувинк, А. Ставерман. – М.-Л.: Химия, 1965. – 512 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
9. Штербачек, З. Перемешивание в химической промышленности / З. Штербачек, П. Тауск; пер. с чешского под ред. И.С. Павлушенко. – Л.: ГХИ, 1963. – 416 с.
10. Берлин, Ал.Ал. Кинетический метод в синтезе полимеров / Ал.Ал. Берлин, С.А. Вольфсон. – М.: Химия, 1973. – 256 с.
11. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик – 2-е изд., пер. и доп. – М.: Наука, 1972. – 720 с.

© А. В. Опаркин – магистрант каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, laexzzz@gmail.com; Н. В. Улитин – д.х.н., проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ.