

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 теплосъема, температуры теплоносителя и т.д. В наших предыдущих работах был исследован процесс RAFT-полимеризации стирола в присутствии дибензилтретиокарбоната (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 инициируемой 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]:

$$(1) \quad \rho_p C_p \frac{dT}{dt} = \frac{Q_{\text{меш}}}{V} - \frac{Q_{\text{отд}}}{V} + \frac{Q_{\text{приток}}}{V} - \frac{Q_{\text{реак}}}{V}$$

где ρ_p – удельная теплоемкость полимеризационной массы, кДж/(кг·К); C_p – плотность полимеризационной массы, кг/дм³; T – температура полимеризационной массы, К; t – время, с; k_p – константа скорости реакции роста цепи, л/(моль·с); $[M]$, $[R]$ – концентрации радикалов и мономера соответственно, моль/л; ΔH_p – энтальпия полимеризации, кДж/моль; $Q_{\text{меш}}$ – тепловая мощность мешалки, кДж/с; U – коэффициент теплопередачи, кДж/(К·дм²); S – поверхность теплопередачи, дм²; V – объем полимеризационной массы, дм³; T_c – 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 Теплоемкость полимеризационной массы определим в виде аддитивной функции [5]:

$$(2) \quad C_p = \phi_m C_{p,m} + \phi_p C_{p,p} + \phi_s C_{p,s}$$

где ϕ_m , ϕ_p , ϕ_s – удельные теплоемкости мономера, полимера и растворителя соответственно, кДж/(кг·К); ϕ_m , ϕ_p , ϕ_s – массовые доли мономера, полимера и растворителя соответственно: $\phi_m = \frac{m_m}{m_m + m_p + m_s}$, где m_m – молекулярная масса мономера, г/моль; $C_{p,m}$ – начальная концентрация мономера, моль/л; ρ_s – плотность растворителя, кг/дм³; ϕ_s – объемная доля растворителя. На основании экспериментальных данных, приведенных в работе [6], для зависимости удельной теплоемкости стирола от температуры было получено следующее уравнение: $C_{p,s} = 1,04 T - 10,4$, кДж/(кг·К). Удельная теплоемкость полистирола в диапазоне от 233 до 448 К зависит от температуры, согласно следующим уравнениям [6]: $C_{p,p} = 1,04 T - 10,4$, кДж/(кг·К). Зависимость удельной теплоемкости толуола от температуры может быть выражена следующей формулой [5]: $C_{p,s} = 1,04 T - 10,4$, кДж/(кг·К). Подставляя выражения для ϕ_m , ϕ_p , ϕ_s в уравнение (2), получаем (3). Тогда произведение из уравнения (1) с учетом выражения для C_p из уравнения (3) принимает вид (4) кДж/(К·дм³). Плотность толуола может быть выражена как функция от температуры следующим уравнением [5]: $\rho_s = 0,863 - 0,0007 T$, г/см³, или кг/дм³.

2. Определение динамической вязкости полимеризационной массы Для определения N и KT необходимо знать динамическую вязкость полимеризационной массы. В работе [7] динамическую вязкость раствора полимера в используемом растворителе предлагается аппроксимировать функцией $\eta = A + B \exp(-C/T) + D \exp(-E/T)$, где A , B , C , D , E – эмпирические коэффициенты; η – средневязкостная молекулярная масса, г/моль; ϕ_p – 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 были использованы приведенные в [8] экспериментальные данные. В итоге было получено следующее выражение: (5) Распишем массовые доли компонентов: w_1, w_2, w_3 , где w_1, w_2, w_3 – массы мономера, полимера и растворителя соответственно, г. Подставляем последнее выражение в уравнение (5) и с учетом того, что (строго говоря, но можно принять, поскольку синтезируемый полимер чаще всего является узкодисперсным – PD 1.5), получаем Чтобы учесть динамическую вязкость в начальный момент времени, введем в функцию динамическую вязкость системы «растворитель-мономер» следующим образом (эта запись вполне обоснована, поскольку коэффициенты динамической вязкости толуола и стирола во много раз меньше коэффициентов динамической вязкости раствора полистирола в толуоле): Вязкость системы «растворитель-мономер» можно определить по следующей формуле [5]: где η_1, η_2 – коэффициенты динамической вязкости мономера и растворителя, Па·с; w_1, w_2 – мольные доли мономера и растворителя в системе «растворитель-мономер». Выразим мольные доли компонентов данной системы, x_1, x_2 . Динамическая вязкость толуола в зависимости от температуры [8]: $\eta_{\text{толуол}} = 0,000115 T - 0,000115$, Па·с. Динамическая вязкость стирола в зависимости от температуры [6]: $\eta_{\text{стирол}} = 0,000115 T - 0,000115$, Па·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) для аппаратов с мешалками могут быть определены по следующему уравнению [5]: $Re = \frac{\rho n^2 D^5}{\eta}$, где ρ – плотность полимеризационной массы, кг/дм³; n – частота вращения мешалки, с⁻¹; D – диаметр мешалки, дм; η – динамическая вязкость полимеризационной массы, Па·с. Плотность полимеризационной массы может быть рассчитана по уравнению [5], где ρ_1, ρ_2, ρ_3 – плотность мономера, полимера и растворителя соответственно, кг/дм³. Плотность стирола имеет следующую зависимость от температуры [6]: $\rho_{\text{стирол}} = 0,86 - 0,0007 T$, г/см³, или кг/дм³. Плотность полистирола в зависимости от температуры [6]: $\rho_{\text{полистирол}} = 1,05 - 0,0007 T$, г/см³, или кг/дм³. В случае различных гидродинамических режимов движения перемешиваемой среды значения должны удовлетворять условиям [9]: Ламинарный режим: $Re < 10$, где b – ширина лопасти мешалки, дм; D – диаметр аппарата, дм. Турбулентный режим: $Re > 10^4$. Переходный режим: $10 < Re < 10^4$. 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: $P = A n^3 D^5$, кВт, Турбулентный режим: $P = B n^3 D^5$, кВт, Переходный режим: $P = C n^3 D^5$, кВт, где A, B и C – числовые коэффициенты: $A = 0,000115$, $B = 0,000115$, $C = 0,000115$. 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]: $Pr = \frac{c_p \cdot \mu}{\lambda}$, где c_p – теплоемкость теплоносителя, Дж/кг·К; μ – динамическая вязкость теплоносителя, Па·с; λ – теплопроводность теплоносителя, Вт/(м·К). б) Определение критерия Грасгофа для теплоносителя. Уравнение для расчета критерия Грасгофа выглядит следующим образом [5]: $Gr = \frac{g \cdot H^3 \cdot \rho \cdot \beta \cdot \Delta T}{\mu^2}$, где g – ускорение свободного падения, м/с²; H – высота рубашки, м; ρ – коэффициент объемного расширения, К⁻¹; ΔT – разность температур теплоносителя и теплообменной поверхности, К; μ – плотность теплоносителя, кг/м³; μ – 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]: $\alpha_t = \frac{\lambda_t}{\delta_t}$, Вт/м²·К, где λ_t – теплопроводность теплоносителя, Вт/м·К. Тепловой поток для теплоносителя [5] Q_t , Вт/м². Температура стенки со стороны теплоносителя (T_{st}) рассчитывается по соотношению $T_{st} = T_{tr} - \frac{Q_t}{\alpha_t}$, К, где T_{tr} – температура теплоносителя, К. Температура стенки реактора со стороны реакционной массы (T_{sr}) вычисляется по формуле: $T_{sr} = T_{tr} + \frac{Q_t}{\alpha_r}$, К. В последнем уравнении: α_r – сумма термических сопротивлений стенки $\frac{\delta}{\lambda}$, К·м²/Вт, где δ – толщина стенки, м; λ – теплопроводность стенки, Вт/м·К; δ_{gr} – толщина загрязнений на стенке, м; λ_{gr} – 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]: $Pr = \frac{c_p \cdot \mu}{\lambda}$, где λ – теплопроводность реакционной смеси, Вт/(м·К). Теплопроводность реакционной смеси может быть рассчитана по аддитивному соотношению [5]: $\lambda = \lambda_m \cdot \phi_m + \lambda_p \cdot \phi_p + \lambda_r \cdot \phi_r$, Вт/(м·К), где λ_m , λ_p , λ_r – теплопроводности мономера, полимера и растворителя соответственно, Вт/м·К; ϕ_m , ϕ_p , ϕ_r – представляют собой массовые доли мономера, полимера и растворителя соответственно. После преобразований получаем окончательный вид уравнения для теплопроводности λ , Вт/(м·К). Теплопроводность стирола имеет следующую зависимость от температуры [6]: $\lambda_{st} = 0,025 \cdot T_{st} + 0,125$, Вт/(м·К). Зависимость теплопроводности полистирола от температуры [6]: $\lambda_{ps} = 0,025 \cdot T_{ps} + 0,125$, Вт/(м·К). Зависимость теплопроводности толуола от температуры [6]: $\lambda_{to} = 0,025 \cdot T_{to} + 0,125$, Вт/(м·К). б) Расчет критерия Нуссельта. Критерий Нуссельта для реакционной смеси (Nu) рассчитывается по формуле [9]: $Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda}$, где α – 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]: $\alpha_r = \frac{Nu \cdot \lambda}{d}$, Вт/(м²·К). Рассчитываем тепловой поток к стенке: $Q_r = \alpha_r \cdot (T_{sr} - T_{tr})$, Вт/м². Проверка: $\Delta T_{max} = T_{sr} - T_{tr}$, где ΔT_{max} – заданная погрешность расчета. 6. Расчет коэффициента теплопередачи Коэффициент теплопередачи через теплообменную поверхность может быть рассчитан по уравнению [5]: $K = \frac{1}{\frac{\delta}{\lambda} + \frac{\delta_{gr}}{\lambda_{gr}}}$, Вт/(м²·К), где δ – толщина стенки, м; δ_{gr} – толщина загрязнений на стенке, м; λ – теплопроводность стенки, Вт/(м·К); λ_{gr} – 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 CM Температура, К 333 353 373 393 Коэффициент теплопередачи, Вт/(м²•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 CM Температура, К 333 353 373 393 Коэффициент теплопередачи, Вт/(м²•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 CM Температура, К 333 353 373 393 Коэффициент теплопередачи, Вт/(м²•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 (Труб = 60°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 (Труб = 60°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 узкодисперсного полистирола с заданными значениями молекулярно-массовых характеристик в реакторе смешения.