УДК 678.027:51-07 *МРНТИ 31.25.15*

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЛИМЕРОВ И ИХ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

А. О. Оспанова, д.т.н., ***М. Ж. Кошкинбаева***

Южно-Казахстанекий государственный университет
им. М. Ауезова

Жумыста, стиролды полимерлеу процесшщ режимдж параметрлерЫе молекулярлык массаныц тэуелдтИ непзшде, полимерлердщ сапалык керсетюштерж зерттеулер журпзтген. Толык емес конверсиядагы полимерлеу реакторлары каскадында процесл журпзуде зерттеулер жасалынган.
Туйшд1 сездер: полимерлер, стиролды полимеризациялау, полимеризациялы* процестерд1 моделдеу.

The quality indices of polymers, dependence of a molecular weight on mode parameters of styrene polymerization process, process in a cascade of polymerization reactors at underconversion are investigated. The mechanism of polymerization process is presented.
Key **words:** polymers, styrene polymerization, modeling of polymerization process.

При моделировании полимеризационных процессов наибольшие интерес и сложность представляет исследование молекулярно-массового распределения (ММР) полимера, которое в теории полимеризации считают основной оценкой качества продукта. Именно качество готового полимера определяет его марочный ассортимент и соответственно его применение. ММР тесно связано с кинетикой процесса полимеризации и макрокинетическими закономерностями. Поскольку ММР несет большой объем информации о механизме протекания процесса и позволяет прогнозировать качество полимера в широкой области изменения его параметров, то задачу построения моделей на уровне ММР следует считать основной при моделировании процессов полимеризации.

Молекулярная масса подразделяется на среднечисловую $M_п$, средневязкостную $M_н$, средневесовую M_w. Полидисперсность определяется выражением:

$$\mu = \frac{M_w}{M_n} \qquad (1)$$

При выборе размеров реактора исследуется вопрос о влиянии перемешивания на ширину молекулярно-массового распределения ММР. Теоретические исследования влияния перемешивания на форму ММР проводили Денбик [1] и Амундсон [2]. ММР в смесителе непрерывного действия шире, чем в реакторе периодического действия для случая, когда средняя продолжительность жизни, способной к росту макромолекулы, велика по сравнению со средним индукционным периодом [1]. Молекулярная масса не изменяется с увеличением конверсии мономера, но сильно зависит от температуры полимеризации [1]. Такой вывод был сделан по результатам эксперимента в лаборатории Кусковского завода [3]. Эксперименты проводились с техническим стиролом в запаянных ампулах под вакуумом при постоянной температуре (120,130, 150°С) и при ступенчатом повышении температуры (120-150 °С и 130-150 °С) (табл. 1,2, 3). Конверсию стирола измеряли, молекулярную массу рассчитывали по формуле [3]:

$$M = l,438\ /g[n]+5.588, \qquad (2)$$

где т! - характеристическая вязкость.

Таблица 1

Экспериментальные данные кинетических констант

Коэффициенты уравнения (1)	Чистый стирол		Технический стирол
	данные 1 эксперимента	данные 2 эксперимента	
E/R, К	9980	9670	10216
K_0, % $ч^4$	8,85-10"	3,55-10"	24,3-10"

Таблица 2

Экспериментальные данные полимеризации технического стирола

Т, °С	ш =2,43 10^A12 $е^л$10216/Т	М=178,31 $е^л$3113/Т
70	0,289	1552000
90	1,49	942000
100	3,18	748600
130	22,4	402400
160	80,2	279400
180	298	171600
200	956,4	128400
220	2410	98300

Таблица 3

Экспериментальные характеристики полистирола на разных ступенях полимеризации

Показатель	Средневесовая молекулярная масса, M_w	Среднечисловая молекулярная масса, $M_п$	Полидисперсность ц
Экспериментальные данные для полистирола:			
на выходе из форполимеризатора	598947	165281	3,62
на выходе из реактора	2000000	453000	4,4
Расчетные значения для полистирола в колонне	430177	127720	3,37

Установлены зависимости начальной скорости полимеризации и молекулярной массы от температуры процесса (рис 1, 2).

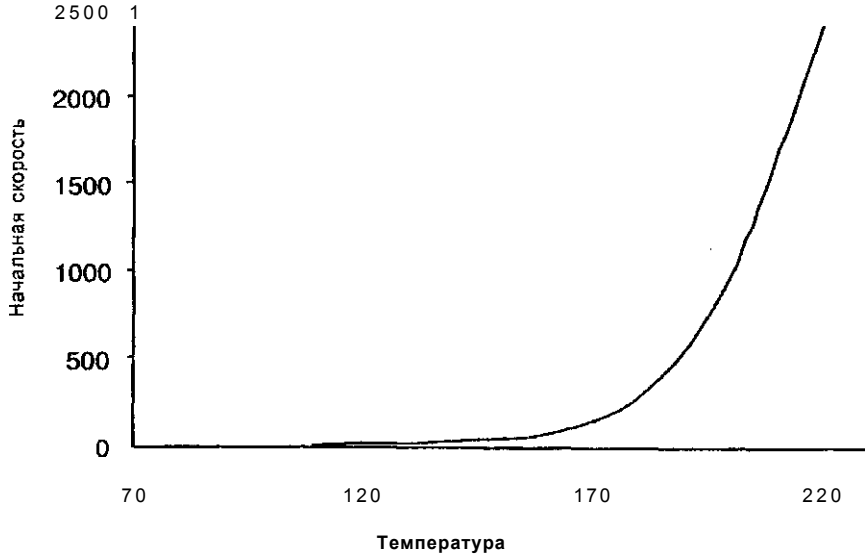

Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации от температуры

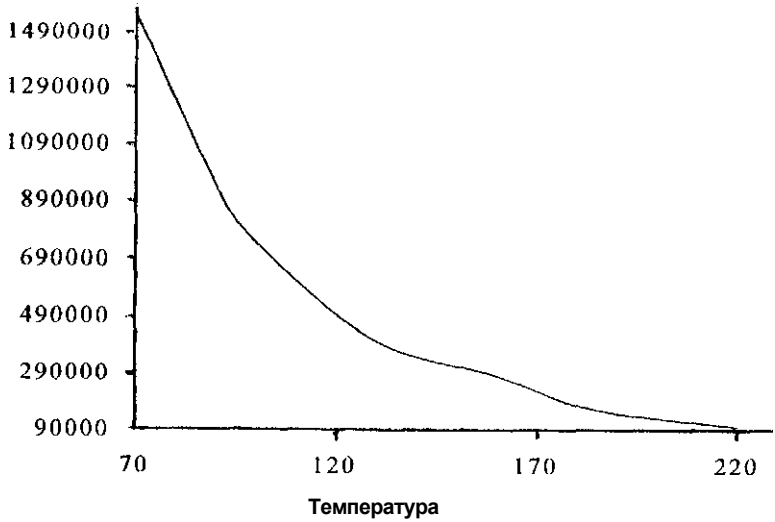

Рис. 2. Зависимость молекулярной массы от температуры

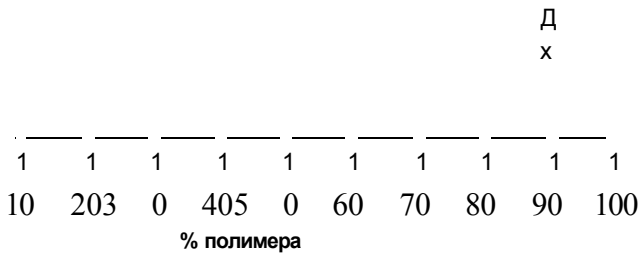

Рис. 3. Изменение молекулярной массы полистирола с конверсией при различных температурах: • 100 °С; о 120 °С; д 130 "С; х 150 °С

Показано, что молекулярная масса полистирола, образующегося на всех стадиях процесса, практически постоянна, в широком диапазоне изменений конверсий (0-100 %) (рис. 3). Это объясняется тем, что 80 % реакций обрыва цепи для термоинициированной полимеризации стирола в массе приходится на реакцию передачи цепи через мономер, а константа скорости этой реакции не зависит от конверсии.

Средневязкостная молекулярная масса определялась по формуле:

$$M(T) = a\text{-}exp \quad — \qquad (3)$$

Экспериментальные данные (табл. 3) необходимы для расчета коэффициентов уравнения (1) [4, 7].

Нами предложено аппаратурное оформление процесса полимеризации стирола в виде трехступенчатой системы из двух последовательно соединенных реакторов и колонны. Под форполимеризатором подразумевается 1-й реактор.

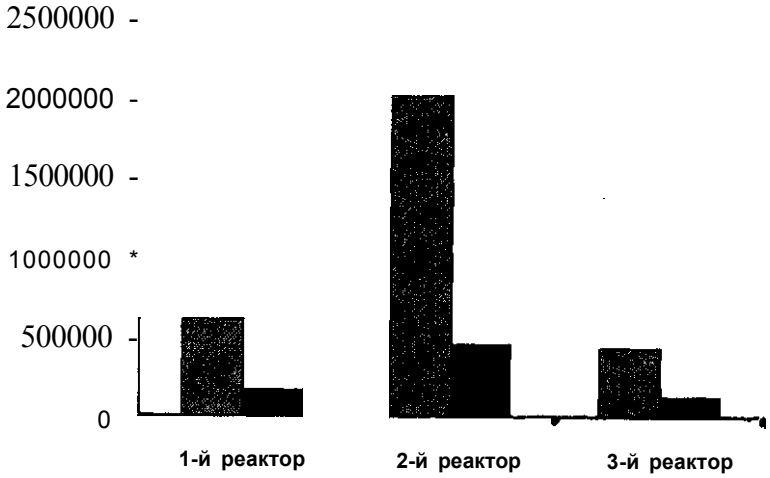

Рис. 4. Изменение молекулярной массы в аппаратах:
И - средневесовая; • - среднечисловая

Максимальное значение молекулярной массы достигается во втором реакторе (рис. 4). На выходе из аппаратов молекулярная масса полимера уменьшается и доходит до значения молекулярной массы в первом реакторе. Повышение температуры полимеризации увеличивает вероятность передачи цепи на полимер, что и приводит, в свою очередь, к появлению разветвленных макромолекул. При понижении температуры полимеризация идет по механизму «живых цепей», что вызывает сужение ММР, при этом образуется линейный полимер. Построение ММР полимера с последующим нахождением молекулярно-массовых характеристик позволяет установить тесную связь между математической моделью и экспериментальной базой данных и, как следствие, снизить погрешность вычислений, связанных с обработкой промышленного эксперимента в режиме реального времени.

Литература

1. *Denbigh K. G.* Trans. Farad. Soc. 43, 648, 1947.

2. *Zeman R. J., Amundson N. R.* Chemical Engineerig science. 20, 331,1965.

3. *Глейзер Р. Г., Файдель Г. И., Ханукаева А. И., Шатхан Ф. А.* Расчет оптимальных режимов термоинициируемой полимеризации стирола в массе для получения полимера с заданным молекулярным весом // Высокомолекулярные соединения. - 1974. - № 9. - 196 с.

4. *Оспанова А. О., Кокетаев А. И.* Исследования марочного ассортимента полистиролов // Промышленность Казахстана. - 2003. - № 11. - С. 68-69.

5. *Малкин А. М,. Вольфсон С. А., Кулезнев В. Н. Файдель Г. И.* Полистирол. - М.: Химия, 1975. - С.104-106.

6. *Гачечиладзе М. В.* МВР промышленного блочного полистирола и полистирола по схеме шнековой полимеризации // Пластмассы. - 1999. - № 12. - С.40-41.

7. *Оспанова А. О.* Способ разработки математических моделей процессов полимеризации стирола // Поиск. - 2001. - № 3. - С.17-23.

8. *Сивергин Ю. М., Гайсин Ф. Р., Ухова Н. В., Усманов С. М.* О гранулометрическом распределении в трехмерных полимерах. Численный эксперимент // Пластмассы. - 2007. - № 6.