УДК 679.02:66.095

РЕАКТОРНАЯ ДИНАМИКА ПРОЦЕССА СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

© 2020 г. Д. П. Вент^{*a*}, А. Г. Лопатин^{*a*}, *, Б. А. Брыков^{*a*}, В. П. Савельянов^{*a*}

^аНовомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

> **e-mail: a_lopatin@mail.ru* Поступила в редакцию 27.11.2019 г. После доработки 14.04.2020 г. Принята к публикации 15.05.2020 г.

На специально созданной установке, управляемой персональным компьютером, изучена реакторная динамика суспензионной полимеризации стирола. Установлено, что изменения в ходе процесса управляющих воздействий (мер мощности нагрева и мощности на валу мешалки) закономерно отражают изменения физического (релаксационного) состояния полимерно-мономерных частиц. Предложено использовать это явление для управления процессом.

Ключевые слова: стирол, полимеризация в суспензиях, реактор, динамика, полимерно-мономерные частицы, физическое состояние

DOI: 10.31857/S0040357120050218

введение

Суспензионная полимеризация стирола является примером сложного нелинейного динамического процесса. Отличительной особенностью его является то, что полимер растворим в своем мономере, что приводит к сильному изменению не только эффективной вязкости полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), но также и самого механизма подвижности макромолекул в них. Результатом является диффузионное торможение всех элементарных стадий самой реакции полимеризации. Может быть, поэтому этот процесс интенсивно изучался на всех иерархических уровнях его математического описания по [1].

На атомно-молекулярном уровне четко описана его термодинамика. Сложнее обстоит дело с описанием его кинетики [2, 3]. Обычная кинетическая схема радикальной полимеризации с квадратичным обрывом цепи путем рекомбинации осложняется заметным диффузионным торможением всех элементарных стадий реакции [4].

На стадии инициирования вследствие увеличения вязкости ПМЧ только примерно половина инициатора расходуется на зарождение цепей изза так называемого эффекта клетки (cage effect). На стадии роста цепи, начиная с некоторой конверсии, наблюдается ускорение реакции вследствие диффузионного торможения реакции обрыва цепи (так называемый гель-эффект). Наконец, на стадии завершения процесса происходит стеклование ПМЧ (glass effect) [5] и остановка реакции до достижения 100% конверсии мономера в полимер вследствие "замуровывания" активных центров в жесткой матрице твердого полимера. Это создает затруднения в экспериментальном определении конверсии мономера в полимер [2, 3, 6]. Следствием является одновременное существование множества кинетических моделей этого процесса с существенно различающимися константами скоростей элементарных стадий реакции и большим числом эмпирических параметров [2, 3, 7].

Несколько лучше дело обстоит с описанием на втором уровне — уровне частицы в окружающей ее среде. Из-за сильного нарастания вязкости в принципе возможно затруднение отвода тепла реакции из ПМЧ и неконтролируемое повышение температуры в них. Однако, по данным [8], такой "тепловой взрыв" в данном случае не наблюдается.

Не вызывает затруднений и описание этого процесса на следующем, третьем уровне. Реакционная смесь представляет собой совокупность ПМЧ, являющихся практически периодическими микрореакторами, в которых и происходит реакция полимеризации. Реакционная смесь в них является раствором инициатора в растворе полимера в мономере вплоть до завершения реакции. Для ее протекания не требуется перенос массы, энергии и импульса через границу раздела фаз.

Наибольшие затруднения возникают при описании следующего, четвертого иерархического уровня — уровня совокупности (ансамбля) ПМЧ. Здесь прежде всего надо отметить явную ее стадийность, отмечаемую рядом исследователей [1, 9].

ПМЧ под действием напряжений сдвига, создаваемых лопастями мешалки, могут распадаться на более мелкие частицы, которые в свою очередь способны сливаться. Примерно до 40% конверсии наблюдается равновесие этих процессов лиспергирования и коалесценции. Однако при ее увеличении диспергирование ПМЧ высокой и неньютоновской вязкости постепенно отключается, и процесс входит в так называемую липкую стадию [1], в которой интенсивно увеличивается средний диаметр ПМЧ за счет нарастающего превалирования коалесценции над диспергированием. Более того, обнаружено [10], что на этой стадии происходит не только слияние ПМЧ, но и их слипание без слияния в одну каплю. Это приводит к изменениям внутренней структуры ПМЧ: они представляют собой уже не "плотные" частицы, а частицы фрактальной структуры. Естественно, это оказывает существенное влияние на распределение частиц по размерам и, по-видимому, затрудняет его прогнозирование и расчет – например. методами популяционного баланса [11].

В этот же период возникает возможность выхода процесса из-под контроля. Если скорость слияния (слипания) ПМЧ превосходит скорость их "твердения" вследствие реакции полимеризации, то возможно их слияние в одну большую "каплю" полимера. Это неприятное явление наблюдалось даже в промышленных условиях. Устойчивость процесса, естественно, определяется начальными условиями его проведения: температурой синтеза, количеством инициатора и концентрацией стабилизатора. Наблюдения показали [12], что динамическая устойчивость обеспечивается главным образом достаточной концентрацией стабилизатора. Интенсивная турбулизация реакционной смеси явно дестабилизирует процесс.

Наконец, на пятом иерархическом уровне определяются конструктивные особенности реактора, обеспечивающие поддержание в нем определенной тепловой и гидродинамической обстановки с учетом их влияния на качество получаемой продукции: тип и конструкция мешалки и теплообменных поверхностей и т.п. Технологически наиболее важным является поддержание в реакторе устойчивой суспензии ПМЧ. Такая суспензия термодинамически неустойчива и ее метастабильность обеспечивается регулируемым перемешиванием [13, 14] и введением так называемых стабилизаторов - веществ, препятствующих слиянию и слипанию ПМЧ. С точки зрения конструкции реактора важным оказывается тип и расположение в реакторе мешалки. Перемешивание определяет и качество получаемого продукта, гранулометрический состав полимерного бисера.

Существует обширная литература по этому во-просу [1, 15, 16].

Определенный интерес, с нашей точки зрения, представляет и рассмотрение реактора как объекта в окружающей его среде. Речь идет как о состоянии самого реактора (его реакционной среды), так и об управляющих воздействиях, обеспечивающих необходимые условия в нем в их взаимосвязи и взаимозависимости. Настоящая работа и относится к относительно слабо изученной динамике этих связей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились на специально разработанной для этих целей установке, управляемой персональным компьютером, на базе стандартного металлического реактора объемом 350 мл [2, 3].

Перемешивание реакционной смеси осуществлялось двухлопастной мешалкой, число ее оборотов поддерживалось постоянным с помощью частотно-регулируемого привода электродвигателя. Обогрев реактора осуществлялся через его стенку нагревательной спиралью из нихрома. Заданная температура поддерживалась с помощью программируемого логического контроллера ПЛК 150 фирмы OWEN. Особенностью установки было то, что измерялись и регистрировались не только текущие значения управляемых параметров внутри реактора (температура и число оборотов мешалки), но также и величины, которые их обеспечивали (частота, подаваемая с частотнорегулируемого привода, и напряжение, подаваемое на нагреватель). Все эти данные записывались в память компьютера с интервалом в 1 с для дальнейшей обработки.

Методика проведения опытов была следующей [23]. В реактор загружались рецептурные количества дистиллированной воды (130 мл), стирола (75 мл) и раствора стабилизатора (поливиниловый спирт, 24 мл). Суммарно объем реакционной массы составлял 230 мл. Температурный режим процесса 75°С.

С помощью системы управления реактор выводился на заданную температуру. После выхода реактора на температурный стационар в реактор вводился инициатор — пероксид бензоила (1.12 г) в виде его раствора в мономере.

Момент ввода инициатора принимался за начало процесса, хотя температура в реакторе несколько падала с последующим выходом обратно на уставку. Дальнейший ход процесса полностью контролировался системой управления, причем за ходом снимаемых кривых можно было следить по графикам на экране монитора. Записанные в память компьютера данные обрабатывались с помощью известных методов. Предварительными опытами было установлено, что форма кривых не



Рис. 1. Кривые изменения во времени регистрируемых мер мощностей.

зависела от соотношений мономер-вода, мономер-стабилизатор, концентрации инициатора и температуры.

Получаемый в результате проведения полимеризации на лабораторном реакторе полистирол имеет набор физико-химических свойств, полностью соответствующий свойствам суспензионного полистирола, получаемого на АО "Пластик" [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные кривые изменения во времени регистрируемых мер мощностей, затрачиваемых на поддержание в реакторе неизменными температуры реакционной смеси и числа оборотов мешалки и их сглаживание. В качестве таких мер использовались величины напряжения U, подаваемого на нагревательную спираль реактора, и частоты f, подаваемой с частотно-регулируемого привода на электропривод мешалки. Хорошо видно, что соответствующие кривые в определенный период процесса обнаруживают согласованные изменения: наблюдается уменьшение потребления энергии на нагрев и увеличение – на перемешивание. Эти изменения закономерно связаны с начальными условиями процесса [17].

На этом же рисунке представлены и наблюдающиеся связи между характеристическими точками разных кривых, обозначенных нижними индексами. Выделенные ими области, по-видимому, характеризуют изменение физического состояния ПМЧ. Хорошо также видно некоторое отставание кривой напряжения U от кривой частоты f, которое логично объясняется тепловой инерционностью системы обогрева реактора с помощью нагревательной спирали через стенку реактора. Как было замечено нами, это временное отставание примерно совпадает с длиной волны регулирования температуры.

То, что мы имеем дело именно с изменениями физического (релаксационного) состояния ПМЧ, видно из анализа изменений во времени вязкости растворов полистирола в стироле при температуре синтеза. Она рассчитывалась по формуле Спенсера и Уильямса [17]. Единственной особенностью кривой зависимости вязкости этих растворов от степени превращения является четко выраженный перегиб при примерно 10% концентрации полистирола в стироле, который, по-видимому, имеет место при образовании системы динамических зацеплений макромолекул. При более высоких концентрациях наблюдается гладкая кривая, максимальный и минимальный угловые коэффициенты которой позволяют выделить еще одну точку при примерно 45% концентрации полистирола в стироле. Эта концентрация, вероятно, соответствует отключению диспергирования ПМЧ, что и наблюдалось нами [11].

Таким образом, изменение вязкости собственно ПМЧ не объясняет происхождения обнаруженных нами изменений динамических переменных. Согласованное поведение напряжения U и частоты f является свидетельством характерных изменений свойств реакционной среды, которая представляет собой суспензию ПМЧ в водной фазе. Эта фаза является раствором стабилизатора в воде, и, очевидно, не изменяется в ходе процесса. Поэтому наблюдаемые изменения можно отнести к изменениям самих ПМЧ.

С этой точки зрения особый интерес вызывает кривая *U*, отражающая изменение во времени потребности в нагреве реакционной смеси. Заметим, что, в отличие от промышленных реакторов, в данном случае требуется нагрев реакционной смеси из-за больших потерь тепла через неизолированные поверхности реактора.

Дифференциальный тепловой баланс реактора [18] в условиях теплового и механического стационара с учетом кинетической модели [25] процесса суспензионной полимеризации стирола имеет следующий вид (температура реакционной смеси и число оборотов мешалки поддерживаются постоянными):

$$\begin{split} &V_{p}\rho_{x}c_{p_{x}}\frac{dT_{x}}{dt} = G_{x}c_{px}\left(T_{x_{0}} - T_{x}\right) + \alpha_{x}S_{\text{внеш}}(T_{\text{cT}} - T_{x}), \\ &m_{\text{cT}}c_{p\text{cT}}\frac{dT_{\text{cT}}}{dt} = \alpha_{\text{cT}}S_{\text{внутр}}(T_{\text{p.c.}} - T_{\text{cT}}) - \\ &- \alpha_{x}S_{\text{внеш}}(T_{\text{cT}} - T_{x}), \\ &V_{\text{p.c.}}\rho_{\text{p.c.}}c_{p_{\text{p.c.}}}\frac{dT_{\text{p.c.}}}{dt} = (-\Delta H)k_{p}\lambda_{0}MV_{\text{стирол}} - \\ &- K_{P}\rho_{\text{p.c.}}N^{3}d_{M}^{5} - \alpha_{\text{cT}}S_{\text{внутр}}(T_{\text{p.c.}} - T_{\text{cT}}), \\ &\frac{dx_{m}}{dt} = \frac{k_{p0}\phi(x_{m})}{\phi(x_{m}) + \theta_{p}\lambda_{0}k_{p0}}\lambda_{0}\left(1 - x_{m}\right), \\ &\frac{dx_{I}}{dt} = \left(k_{d} + \varepsilon\frac{k_{p0}\phi(x_{m})}{\phi(x_{m}) + \theta_{p}\lambda_{0}k_{p0}}\frac{1 - x_{m}}{1 + \varepsilon x_{m}}\lambda_{0}\right)(1 - x_{I}), \\ &\frac{d\lambda_{0}}{dt} = 2fk_{d}\left(1 - x_{I}\right)I_{0} - \\ &- \left(\frac{k_{Ic0}\phi(x_{m})}{\phi(x_{m}) + \theta_{tc}\lambda_{0}k_{tc0}} + \varepsilon\frac{k_{p0}\phi(x_{m})}{\phi(x_{m}) + \theta_{p}\lambda_{0}k_{p0}}\frac{1 - x_{m}}{1 + \varepsilon x_{m}}\right)\lambda_{0}^{2}. \end{split}$$

Начальные условия интегрирования уравнений модели (1): температура процесса 75°С, начальная концентрация инициатора 61.65 моль/м³. Численные значения констант модели приведены в [25].

Потери тепла в окружающую среду различны для изолированной (стенки и днище реактора) и

неизолированной поверхностей (крышка). Потери от последней можно считать постоянными, поскольку температура крышки реактора равна температуре в реакторе, которая поддерживается постоянной. Потери через изолированную поверхность в принципе переменны и связаны с величиной напряжения *U*, подаваемого на нагреватель реактора. Интервал его изменения, однако, составляет величину порядка 14%. Это позволяет в первом приближении считать потери величиной постоянной.

Наибольшую сложность представляет оценка роли диссипации механической энергии мешалки в тепловую. Величина энергии диссипации для несжимаемой жидкости может быть оценена по соотношению [19]

$$\dot{E}_{\rm Kuh} = -\frac{\eta}{2} \int_{V} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right)^2 dV.$$
(2)

Выражение (2) с помощью анализа размерностей приводится к виду

$$\dot{E}_{\rm кин} = -\frac{\eta}{2}\dot{V}f$$
 или $\dot{E}_{\rm кин} = -\frac{\eta}{2}\dot{V}f$. (3)

Верхней точкой обозначены производные по времени.

В нашем случае *f* величина постоянная. С учетом этого применимо только первое из выражений (3).

Изменение объема реакционной смеси во времени обусловлено только уменьшением объема дисперсной фазы из-за различия плотностей полистирола и стирола и в приближении аддитивности выражается известным соотношением

$$V = V_0 (1 + \varepsilon x_M). \tag{4}$$

Поскольку объем дисперсионной среды (воды) величина постоянная, изменение общего объема реакционной смеси в реакторе есть

$$\dot{V} = V_0 \varepsilon \dot{x}_M,\tag{5}$$

т.е. оно полностью определяется кинетикой peakции полимеризации.

Отсюда для оценки вклада кинетической энергии диссипации получаем

$$\dot{E}_{\rm KWH} = -\frac{\eta V_0 \varepsilon f}{2} \frac{dx_M}{d\iota}.$$
(6)

Однако вязкость η в этой формуле относится к реакционной смеси в целом, т.е. к дисперсии ПМЧ в воде. Ее оценка также возможна.

Для дисперсий жидкость—жидкость в [20] предложена формула, учитывающая сфероидальные колебания капель при сдвиговых колебаниях среды, создаваемых у нас лопастями вращающейся мешалки:

$$\frac{\eta^*}{\eta_2} = 1 + \frac{5}{2} \varphi \left[\frac{\eta_1 + \eta_2/5}{\eta_1 + \eta_2} + \frac{a\eta_1}{3(\delta_1\eta_2 + \delta_2\eta_1)} \right].$$
(7)

Разумно предполагается, что толщина пограничного слоя с обеих сторон поверхности раздела фаз значительно меньше радиуса капли.

Величину δ_2 – толщину вязкого слоя со стороны дисперсионной среды в этом уравнении можно считать неизменной во времени, поскольку окружная скорость лопастей мешалки поддерживается постоянной, а постоянная температура обеспечивает неизменность свойств водной фазы. Вязкость сплошной (водной) фазы η_2 , которая определяется концентрацией стабилизатора (ПВС), также можно считать величиной постоянной. Тогда эффективная вязкость дисперсии в целом будет определяться только вязкостью ПМЧ η₁. Имеющиеся в литературе [1] оценки свидетельствуют о том, что в самый важный период процесса – вход в липкую стадию – раствор полимера в мономере находится в состоянии, переходном от вязкотекучей к вязкоупругой жидкости. По данным [1], эта стадия начинается при примерно 65% превращении мономера в полимер и заканчивается при 80%, что хорошо соответствует нашим данным. Значения вязкости растворов полистирола в стироле имеют величину порядка сотен-тысяч Па с, т.е. на 5-6 порядков превышают значения вязкости непрерывной фазы. Поэтому представляется вполне приемлемым предположение $\eta_1 \gg \eta_2$. Тогда уравнение (7) переходит в известную формулу Эйнштейна для суспензии твердых частиц:

$$\frac{\eta^*}{\eta_2} = 1 + \frac{5}{2}\varphi \left(1 + \frac{a}{3\delta_2}\right). \tag{8}$$

Объемная доля органической массы в реакторе является функцией конверсии мономера. В приближении аддитивности зависимость имеет следующий вид:

$$\varphi = \frac{\varphi_0}{\varphi_0 + \left(1 + \varepsilon x_M\right)^{-1}},\tag{9}$$

где индексом "0" обозначена объемная доля мономера в исходной смеси.

Подстановкой (8) в (6) с учетом (9) получаем оценку вклада энергии диссипации:

$$\dot{E}_{\text{кин}} = -\frac{\eta_2 V_0 \varepsilon f}{2} \times \left[1 + \frac{5}{2} \left(\frac{\varphi_0}{\varphi_0 + (1 - \varepsilon x_M)^{-1}}\right) \left(1 + \frac{a}{3\delta_2}\right)\right] \frac{dx_M}{d\iota}.$$
(10)

В этом выражении появляется величина, характеризующая динамические свойства системы, а именно средний радиус ПМЧ *a*.

Таким образом, энергия диссипации оказывается сложной нелинейной функцией конверсии, скорости ее изменения во времени и среднего диаметра ПМЧ. Это обусловливает дополнительное выделение тепла в реакторе и, как следствие, некоторое уменьшение потребности в нагреве реакционной смеси, наблюдаемое в эксперименте.

Из-за экспериментальных сложностей измерения среднего диаметра ПМЧ во времени, аналитический вид функции a(t) неизвестен. Известно только [8, 11], что она имеет вид логистической кривой, верхним пределом которой является средний диаметр конечного полимерного бисера. Отсюда следует, что наблюдаемые экстремумы на кривых частоты f являются результатом рассеяния энергии перемешивания в сложном сочетании изменения физического состояния ПМЧ в результате протекания реакции полимеризации.

Изложенное выше позволяет систематически проанализировать динамическое поведение системы во времени.

В начальный период процесса, до точки U_1 , мы наблюдаем практически неизменные затраты мощности как на нагрев, так и на перемешивание. Это позволяет отнести эту область к стадии равновесия процессов коалесценции и редиспергирования [1], которая имеет место при небольших степенях превращения мономера в полимер, обусловливающих практически ньютоновское поведение раствора. Этой стадии соответствует также слабый рост среднего диаметра ПМЧ [8, 21]. По-видимому, вязкотекучее состояние ПМЧ сохраняется довольно долго, вплоть до 35% превращения мономера [1].

Однако после этой точки, на отрезке $\{U_1, U_2\}$ происходит заметное падение требуемой мощности нагрева (кривая U). Это обусловлено нарастанием скорости выделения тепла вследствие влияния гель-эффекта. Одновременно постепенно нарастает мощность, необходимая для поддержания постоянного числа оборотов мешалки (кривая f до точки f_1). Физически это означает, что начинаются изменения реологических свойств ПМЧ, связанные с увеличением в них концентрации полимера. Они начинают приобретать высокоэластические свойства. Соответствующим образом и изменяется их реакция на действующие на них напряжения деформации. Часть энергии деформации идет уже не на дробление капель, а на нагрев самих ПМЧ. Заметим, что в общем тепловом балансе влияние это невелико и составляет около 3-5% общей тепловой нагрузки. Для этого периода характерным является также увеличение скорости роста среднего диаметра ПМЧ вследствие уменьшения возможности их диспергирования [1, 8].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 54 № 5 2020

Напряжение нагрева	Частота с частотно-регулируемого привода	Физическое состояние ПМЧ
<i>U</i> ₁ – начало гель-эффекта, рост теп- ловыделения	Не изменяется	Равновесие коалесценции—редис- пергирования
<i>U</i> ₂ — максимум скорости тепловыде- ления	f ₁ — начало диссипации энергии перемешивания на вязкоупругих ПМЧ	ПМЧ приобретают вязкоупругие свойства
U ₃ – конец гель-эффекта, включается нагрев	f ₂ — максимум роста скорости дис- сипации	Усиление вязкоупругих свойств ПМЧ
U_4 — максимум скорости нагрева	<i>f</i> ₃ – максимум диссипации на ПМЧ	Начало процесса стеклования ПМЧ
<i>U</i> ₅ – тепловой стационар	f ₄ — максимум скорости падения диссипации	Продолжение стеклования ПМЧ
Не изменяется	<i>f</i> ₅ — механический стационар	"Твердые" ПМЧ

Таблица 1. Связь управляющих воздействий между собой и с физическим состоянием ПМЧ в стадиях суспензионной полимеризации стирола

Точка U2 определяет наибольшую скорость падения потребности в нагреве. Из рис. 1 видно, что ее можно сопоставить с точкой f_1 , характеризующей начало интенсивного роста потребности в энергии перемешивания. Физически это означает прогрессирующую потерю ПМЧ способности к диспергированию при сохранении способности к слипанию (слиянию) и начало так называемой липкой стадии процесса по [1]. Макромолекулы в ПМЧ уже не способны к перемещению, и подводимые напряжения деформации изменяют положение только их сегментов, которые после снятия деформации релаксируют в прежнее состояние. Энергия релаксации выделяется в виде тепла. Поэтому потребность в нагреве несколько уменьшается (отрезок $\{U_2, U_3\}$). Этот период характеризуется также интенсивным ростом среднего диаметра ПМЧ.

Минимум напряжения нагрева наблюдается в точке U_3 , которой можно сопоставить точку f_2 на кривой частоты как меры мощности, затрачиваемой на перемешивание реакционной смеси. Это соответствует максимальной скорости роста этой частоты на отрезке $\{f_1, f_2\}$. После нее начинается постепенное ее уменьшение на отрезке $\{f_2, f_3\}$. Физически это означает начало процесса "твердения" ПМЧ вследствие постепенного их стеклования. Заметим, что стеклование имеет место при температуре синтеза, что обусловлено известным [5] снижением температуры стеклования в присутствии растворителя. Поэтому использование в кинетических моделях ее величины для полимера является ошибочным. Мы получали твердые гранулы полистирола даже при 60°С.

Начинающийся процесс перехода ПМЧ из вязкоупругого в стеклообразное состояние постепенно уменьшает выделение энергии диссипации, что мы и наблюдаем на кривой напряжения компенсирующего нагрева на отрезке $\{U_3, U_4\}$ – оно начинает расти. Однако потребность в энергии перемешивания на участке $\{f_2, f_3\}$ продолжает увеличиваться, хотя и с постепенным уменьшением скорости. Это обусловлено изменением физического состояния. Прилагаемые к ПМЧ напряжения деформации затрагивают все меньшую часть их объема из-за роста их "твердости". Максимум энергии перемешивания достигается в точке f₃, соответствующей максимуму скорости нарастания напряжения на отрезке $\{U_3, U_4\}$, необходимого для поддержания постоянной температуры реакционной смеси, в точке U₄. Реакционная смесь в этот период представляет собой суспензию "почти твердых" ПМЧ в водной фазе. причем их средний диаметр практически не изменяется. Затухает в них и процесс полимеризации из-за "замуровывания" активных центров в жесткой системе теряющих подвижность сегментов макромолекул и высокой вязкости. В соответствии с этим процессом наблюдается постепенное уменьшение скорости нарастания напряжения на отрезке $\{U_4, U_5\}$.

Точка U_5 соответствует достижению конечного теплового плато, устанавливается напряжение нагрева, просто компенсирующее потери тепла в окружающую среду. Эта точка соответствует максимуму скорости падения потребности в энергии перемешивания f_4 . Процесс стеклования имеет кинетическую природу [5, 22] и ПМЧ "твердеют" постепенно, поэтому даже после достижения теплового стационара по напряжению нагрева мы наблюдаем некоторое время снижение в потребности в энергии перемешивания на отрезке $\{f_4, f_5\}$. Стационарное состояние по энергии перемешивания достигается только в точке f_5 . После этого момента реакционная смесь представляет собой суспензию твердых (стеклообразных) ПМЧ в водной фазе при температуре синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Динамические изменения регулирующих воздействий на реактор содержат в себе информацию о характере протекающих в нем физико-химических процессов и изменениях свойств реакционной среды. Об этом наглядно свидетельствует сводка полученных данных, приведенная в табл. 1.

Особо интересной представляется обнаруженная закономерная связь между мерами тепловылеления в холе полимеризании и мошности на валу мешалки. Определение теплового потока, связанного с протеканием экзотермической реакции полимеризации, возможно по конверсии мономера. Однако последняя задача оказывается сложной и в настоящее время надежная методика отсутствует. Кроме того, такое определение обязательно будет давать запаздывающие результаты из-за тепловой инерции в цепи "измеритель температуры-реакционная масса-теплообменная поверхность".

Мера мощности на валу мешалки однозначно характеризует изменения физического (релаксационного) состояния полимерно-мономерных частиц в момент измерения и свободна от какоголибо запаздывания. Это позволяет считать ее удобным параметром оперативного слежения за ходом процесса и использовать для организации системы его регулирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-07-01368).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	радиус капли ПМЧ, м
c_p	теплоемкость, Дж/(кг К)
d	диаметр, м
f	фактор эффективности инициатора
G	массовый расход, кг/с
ΔH	тепловой эффект реакции, Дж/моль

f

- Ι концентрация инициатора, моль/м³
- Kp коэффициент мощности, зависящий от типа применяемого перемешивающего устройства и от значения центробежного критерия Рейнольдса, (Дж с²)/(кг м²)

k константа скорости, м³/(моль с)

- k_{p} константа скорости роста цепи, м³/(моль с)
- М концентрация стирола, моль/м³
- масса, кг т
- N скорость вращения мешалки, c^{-1}
- тепловой поток. Вт q
- S площадь поверхности теплопередачи, м²
- Т температура, К
- Vобъем. м³
- степень конверсии x
- α коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² К)
- δ толщина слоев фаз, м
- ε коэффициент изменения объема в ходе реакции полимеризации
- вязкость, Па с η
- η* эффективная вязкость суспензии, Па с
- θ время "миграции", с
- λ_0 нулевой момент живой полимерной цепи, моль/м³
- ρ плотность, кг/м³
- объемная доля дисперсной фазы в суспензии Ø
- $\phi(x_m)$ функция, определяющая влияние степени конверсии мономера на изменение констант скоростей роста и обрыва цепей в период гельэффекта

ИНДЕКСЫ

0	начальное состояние
1, 2	дисперсная и сплошная (водная) фаза
внеш	внешняя площадь поверхности
внутр	внутренняя площадь поверхности
М	мешалка
р	рубашка реактора
p.c	реакционная смесь
СТ	стенка корпуса реактора
стирол	мономер
x	хладагент
Ι	инициатор
т	мономер
р	рост цепи
tc	обрыв цепи

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Дранишников Л.В. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы полимеризации. М.: Наука, 1991.
- 2. Вент Д.П., Сафин М.А., Лопатин А.Г., Савельянов В.П. Прикладная кинетика суспензионной полимери-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 54 **№** 5 2020 зации стирола // Теор. осн. хим. технол. 2014. Т. 48. № 3. С. 356. [Vent D.P., Safin M.A., Lopatin A.G., Savelyanov V.P. Applied kinetics of styrene suspension polymerization // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 3. P. 332.]

- 3. Вент Д.П., Лопатин А.Г., Савельянов В.П., Брыков Б.А. Факторный анализ кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата // Теор. осн. хим. технол. 2018. Т. 52. № 5. С. 555. [Vent D.P., Lopatin A.G., Savelyanov V.P., Brykov B.A. Factorial analysis of the kinetics of radical polymerization of methyl methacrylate // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 5. Р. 825.]
- 4. *Байзенбергер Дж.А., Себастиан Д.Х.* Инженерные проблемы синтеза полимеров. М.: Химия, 1988.
- 5. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968.
- Santos J.C., Lopes C.N., Reis M.M., Giudici R., Sayer C., Machado R.A.F., Araújo P.H.H. Comparison of techniques for the determination of conversion during suspension polymerization reactions // Braz. J. Chem. Eng. 2008. V. 25. № 2. https://doi.org/10.1590/S0104-66322008000200017
- Tefera N., Weikert G., Westerterp K.R. Modeling of Free Radical Polymerization up to High Conversion. Development of a Mathematical Model // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. P. 1663.
- Киреев В.В., Шаршакова Ю.В., Клочков А.Н., Савельянов В.П. О механизме формирования распределения частиц по размерам при суспензионной полимеризации стирола // Высокомол. соедин. Сер. Б. 2004. Т. 46. № 8. С. 1449.
- 9. Jahanzad F, Sajjadi S., Brooks B.W. Characteristic intervals in suspension polymerization reactor: An experiment and modeling study // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. № 20. P. 5574.
- Киреев В.В., Шаршакова Ю.В., Клочков А.Н., Савельянов В.П. Динамика формирования распределения частиц по размерам в суспензионной полимеризации стирола // Высокомол. соедин. Сер. Б. 2006. Т. 48. № 5. С. 874.
- 11. *Kotoulas C., Kiparissides C.* A generalized population balance model for the prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. № 2. P. 332.
- Неустроева Т.В., Савельянов В.П. Порог коагуляции как динамическая характеристика суспензионной полимеризации // Пласт. массы. 2008. № 8. С. 38.

- Лопатин А.Г., Вент Д.П., Брыков Б.А., Стекольников А.Ю. Способ автоматического управления реактором суспензионной полимеризации. Пат. 2669791 РФ. 2018.
- 14. Лопатин А.Г., Вент Д.П., Брыков Б.А., Стекольников А.Ю. Способ автоматического управления реактором суспензионной полимеризации. Пат. 2679221 РФ. 2019.
- Казанская В.П., Виноградский В.Ф., Николаев А.Ф. Влияние перемешивания на гранулометрические характеристики // Пласт. массы. 1982. № 5. С. 8.
- Tanaka M., O'Shima E. Effect of Location of Submerged Impeller on Particle Size in Suspension Polymerization of Styrene // Kagaku Kogaku Ronbunshu. 1985. V. 11. № 4. P. 376. https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.11.376
- 17. Лопатин А.Г., Сафин М.А., Вент Д.П., Савельянов В.П. Влияние перемешивания на динамику реактора полимеризации стирола // Изв. Тул. гос. унив. Естеств. науки. 2012. № 2. С. 212.
- Вент Д.П., Лопатин А.Г., Брыков Б.А., Богатиков В.Н., Пророков А.Е. Диагностика состояний и управление динамическими процессами в слабоструктурированных и плохоформализуемых средах. Монография. Новомосковск: РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал), 2018.
- Савельянов В.П. Общая химическая технология полимеров. Учебное пособие для вузов. М.: Академкнига, 2007.
- 20. Верещагина Т.Н. Динамические свойства гетерогенных сред и колебательно-волновые процессы в теплообменных аппаратах. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭП, 2007.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Учебное пособие. В 10 т. Т. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1988.
- 22. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.
- Сафин М.А. Разработка системы автоматического управления реактором синтеза суспензионной полимеризации стирола с учетом кинетики процесса. Дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.
- 24. АО "Пластик" (2020) Полистирол. http://oaoplastic.ru/products/polistirol. Дата обращения: 03.04.2020.
- Curteanu S. Modeling and simulation of free radical polymerization of styrene under semibatch reactor conditions // Cent. Eur. J. Chem. 2003. V. 40. P. 69. https://doi.org/10.2478/BF02479259