



## Molekulatömeg-eloszlás tervezése élő polimerizációs reakciónál

Farkas E., Meszéna Zs.

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Kémiai Informatika Tanszék, Budapest, 1111 Gellért tér 4.

### ÖSSZEFOGLALÁS

*A műanyagok fizikai és kémiai tulajdonságát döntően befolyásolja, hogy milyen molekulatömegű láncokból épülnek fel, és ezek a láncok egymáshoz viszonyítva milyen mennyiségben vannak jelen. Ezért fontosak a molekulatömeg-eloszlás meghatározására irányuló számítások. Munkánk során a monodiszperz láncnövekedés módszerét használva élő anionos polimerizációt modelleztünk, amely - ideális esetben - egy pillanatszerű iniciálási reakcióból és egy láncnövekedési lépésből áll. Az alkalmazott módszer speciálisan élő polimerizációk molekulatömeg-eloszlásának számítására és tervezésére szolgál. Az u.n. konvolúciós módszeren alapul, de elhanyagolja a láncnövekedés okozta kiszélesedést és pillanatszerű iniciálást feltételez, ezzel tovább egyszerűsíti és gyorsítja a számítást, viszont csak közelítőleg képes meghatározni a molekulatömeg-eloszlást. Megvizsgáltuk, hogy az ilyen módon kiszámolt közelítő molekulatömeg-eloszlás milyen jó közelítést ad, és a módszerből levezethető tervezési algoritmus milyen pontossággal képes megadni a reaktor működtetéséhez szükséges paramétereket folyamatos kevert tartályreaktorban végzett polimerizáció esetén.*

(Kulcsszavak: molekulatömeg-eloszlás, tervezés, monodiszperz láncnövekedés módszere)

### ABSTRACT

#### Molecular weight distribution design with living polymerisation reactions

E. Farkas, Zs., Meszéna

Budapest University of Technology and Economics, Department of Chemical Information Technology, Budapest, H-1111 Gellért tér 4.

*The physico-chemical properties of polymers are highly affected by the lengths and relative amounts of chains, hence the importance of the prediction of the molecular weight distribution (MWD) is evident. In this work a living anionic polymerisation reaction has been modeled with the method of monodisperse growth. An ideal living anionic polymerisation is made up of an instantaneous initiation and a propagation reaction step. The method applied (monodisperse growth) has been specifically developed for the calculation and design of MWD in ideal living polymerisation. The method is based on the convolution method, but neglecting the dispersion caused by chain growth, consequently, the resulting MWD is only an approximate one. In this work also the assumption of instantaneous initiation has been used in order to simplify calculations. The calculated approximate MWDs have been tested against the precise ones calculated with slow methods for the sake of the tests. In addition, a design algorithm has been derived from the calculation method applied, and it has been applied to predict reactor conditions for polymerisation in a continuous stirred tank reactor (CSTR).*

(Keywords: molecular weight distribution, design, method of monodisperse growth)

## BEVEZETÉS

Megfelelő fizikai és kémiai tulajdonságok elérésével a műanyagok alkalmazhatósága és feldolgozhatósága széles spektrumon mozoghat. Ezeket a tulajdonságokat nagy mértékben befolyásolja a molekulatömeg-eloszlás. A reakció modellezésével költséges kísérletek nélkül vizsgálható a polimerizáció és az, hogy egyes paraméterek módosítása milyen változást idéz elő a termék molekulatömeg-eloszlásában.

Polimerizációs reakciók modellezésére több eljárás ismert. Az egyes számítási módszerek hatékonyságukban és pontosságukban különböznek egymástól aszerint, hogy milyen méretű differenciálegyenlet-rendszert oldanak meg, és a molekulatömeg-eloszlást pontosan vagy csak közelítőleg határozzák-e meg.

Arra törekedtünk, hogy olyan algoritmust dolgozzunk ki, amely gyors és kellő pontossággal képes megadni a modelltől következő molekulatömeg-eloszlást. Módszerünket monodiszperz láncnövekedés módszerének nevezzük. Az algoritmus egyik fontos előnye, hogy a számolási sorrendet megfordítva, tervezési feladatok elvégzésére is alkalmas, a molekulatömeg-eloszlásból kiindulva becsülhetjük az előállításához szükséges reaktor-paramétereket.

## ANYAG ÉS MÓDSZER

A módszert folyamatos kevert tartályreaktorban végzett anionos homopolimerizációra dolgoztuk ki, erre az élő polimerizációs reakcióra a következő egyszerű modellegyenleteket írhatjuk fel:



Ahol  $k_{pn}$  az  $n$  egység hosszúságú polimer láncnövekedési lépés sebességi állandója,  $k_i$  az iniciálási reakcióhoz tartozó sebességi állandó,  $I$  az iniciátorkoncentráció,  $M$  a monomer-koncentráció, és  $P_n$  az  $n$  egység hosszúságú polimerlánc koncentrációja. A modell ideális élő polimerizációt ír le, nem tartalmaz lánczáródási lépést. Egy ilyen egyszerű mechanizmusú reakció felfogható egy többlépéses konszekutív reakciósorozatnak. Feltételezzük, hogy az egyes láncnövekedési reakciók sebességi állandója azonos értékű:

$$k_{p1}=k_{p2}=\dots=k_{pn}=k_p \quad (3)$$

Az (1-2) reakciók sebessége az alábbi formában adható meg:

$$r_i = k_i I \cdot M \quad (4)$$

$$r_{P_n} = k_p P_n \cdot M \quad (5)$$

Ahol  $r_i$  az iniciálási reakció sebessége,  $r_{P_n}$  az  $n$  hosszúságú lánc növekedésének reakciósebessége.

Ebben az esetben a modellre folyamatos kevert tartályreaktorban a következő differenciál-egyenletrendszert írhatjuk fel:

$$\frac{dI}{dt} = -k_i I M + \frac{I_{in} - I}{\tau} \quad (6)$$

$$\frac{dM}{dt} = - \sum_{n=1}^l k_p P_n M - k_i I M + \frac{M_{in} - M}{\tau} \quad (7)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = -k_p P_1 M + k_i I M - \frac{P_1}{\tau} \quad (8)$$

$$\frac{dP_n}{dt} = [k_p P_{n-1} - k_p P_n] M - \frac{P_n}{\tau} \quad n=2, 3, \dots, l-1 \quad (9)$$

$$\frac{dP_l}{dt} = k_p P_{l-1} M - \frac{P_l}{\tau} \quad (10)$$

ahol  $\tau$  a reaktorra vonatkozó tartózkodási idő. A modellre felírt differenciál-egyenletekben alkalmazott feltétel, hogy a betáplálási anyagáramok polimert nem tartalmaznak. Az egyenletrendszer felírásánál a figyelembe vett legnagyobb láncösszméretet ( $l$ ) úgy kell megválasztani, hogy a számítás során ilyen méretű láncok már csak elhanyagolható mennyiségben keletkezzenek. A modell ideális reaktort feltételez, ennek megfelelően a tartályreaktorban tökéletes a keveredés, nincsenek helyi inhomogenitások.

### Monodiszperz láncnövekedés módszere

A korábbi közleményeinkben ismertetett konvolúciós módszerek (Gosden *et al.*, 1995) egy egyszerűsített változata a monodiszperz láncnövekedés módszere amely elhanyagolja az eloszlás láncnövekedés okozta kiszélesedését, és csak az időben széthúzódó iniciálási lépések valamint a koreloszlás által okozott kiszélesedést veszi figyelembe (Meszéna, 1998; Meszéna *et al.*, 1998). Ennek megfelelően a molekulatömeg-eloszlást gyorsan határozza meg, hátránya viszont hogy csak közelítő, tehát nem pontos eredményt szolgáltat. A modellezési eljárás újdonsága, hogy kis számolási igénnyel nemcsak az eloszlás néhány momentumát, hanem magát az egész eloszlást modellezi. A módszernek egy tovább egyszerűsített változatában a monomerkoncentráció állandó és az iniciálás pillanatszerű (11)

### 1. ábra

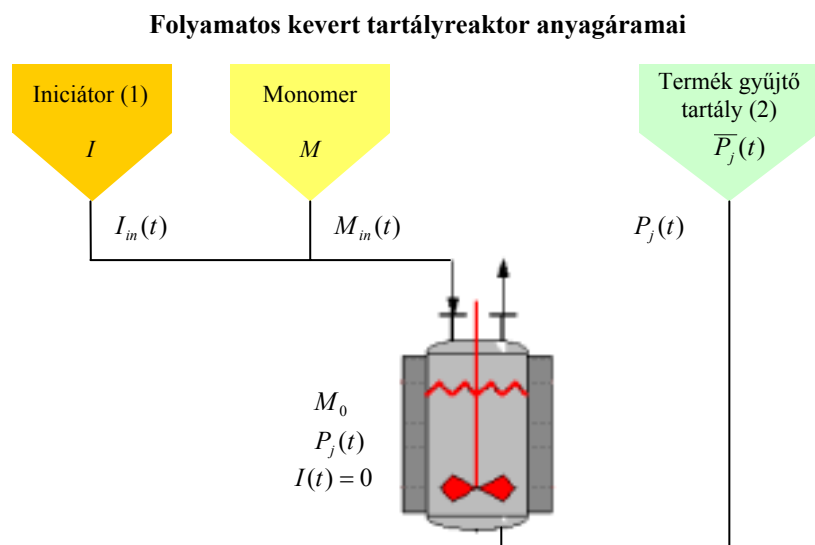


Figure 1: Feed and exit streams of a continuously stirred tank reactor

Initiator(1), Product tank(2)

A lánc hosszakhoz tartozó polimerkoncentráció az adott pillanatban beadagolt iniciátormennyiségtől függ. Mivel a reakciómodell felépítése során pillanatszerű iniciálást feltételeztünk, az iniciátor már a belépés pillanatában egységnyi hosszúságú polimerként van jelen:

$$k_i \gg k_p \quad (11)$$

Így szakaszos reaktorban  $t$  időpillanatban a polimerkoncentráció:

$$P_j = I_{in} \cdot \delta(j - \mu(t)) \quad (12)$$

ahol  $\delta$  az átlagos lánc hosszra centrált Dirac-delta disztribúció,  $P_j$  a  $j$  hosszúságú polimerlánc koncentrációja,  $I_{in}$  a betáplálási iniciátorkoncentráció.

A további számítások érdekében vezessük be azt a megszorítást, hogy a monomer koncentrációja a reaktorban állandó szinten tartható:

$$\frac{dM}{dt} = 0 \quad (13)$$

$$M(t) = M_0 \quad (14)$$

Ez a megkötés a módszerhez nem tartozik hozzá, bevezetése a később részletezett tervezési algoritmus levezetéséhez szükséges.

A  $t_{end}$  időpillanatban a reaktorból kilépő anyag szám szerinti molekulatömeg-eloszlása a konvolúciós módszer alapján:

$$P_j(t_{end}) = \int_{t=t_0}^{t_{end}} \delta[j - (\mu(t_{end}) - \mu(t))] \cdot e^{-\frac{t_{end}-t}{\tau}} \cdot \frac{I_{in}(t)}{\tau} dt \quad (15)$$

ahol  $\mu(t)$  a  $t_0=0$  időpillanatban növekedésnek induló láncok átlagos hossza, módosult kezdeti feltétellel:  $\mu(0)=1$  a pillanatszerű iniciálás miatt.

Mivel a (15) egyenlet tartalmaz egy  $\delta[j - \mu_{end} + \mu]$  Dirac-delta tagot, ezért csak a  $\mu = \mu_{end} - j$  helyen vehet fel a függvény nullától különböző értéket, így az integrálás leegyszerűsödik. Figyelembe véve a kezdeti feltételeket és megszorításokat, a következő egyenletet kapjuk:

$$P_j(t) = e^{-\frac{j-1}{\tau \cdot k_p M_0}} \cdot \frac{1}{\tau \cdot k_p M_0} \cdot I_{in}\left(t - \frac{j-1}{k_p M_0}\right) \quad (16)$$

A közelítő átlagolt mólszám-lánc hossz eloszlást, idő szerinti integrálással nyerhetjük a (16) egyenletből [3]:

$$\bar{P}_j(t_{end}) = \frac{1}{t_{end}} \cdot \frac{1}{\tau k_p M_0} \cdot e^{-\frac{j-1}{\tau k_p M_0} \cdot t_{end} - (j-1)/(k_p M_0)} \cdot \int_{t=0}^{t_{end}} I_{in}(t) dt \quad (17)$$

Ahol  $\bar{P}_j(t_{end})$  a  $j$  hosszúságú polimerláncok időben átlagolt koncentrációja a  $t_{end}$  időpillanatban.

Az állandó monomerkoncentráció fenntartásához meg kell adnunk azt a betáplálási profilt, amely alkalmazásával ez elérhető. A betáplált monomer mennyiségnek fedeznie kell az iniciálásból ( $I_{in}(t)/\tau$ ) és a láncnövekedésből ( $k_p P(t)M_0$ ) adódó fogyást és az állandó szintnek ( $M_0$ ) megfelelő anyagmennyiséget. A folyamatos kevert tartályreaktorra felírható mérlegegyenlet:

$$k_p P(t)M_0 + I_{in}(t)/\tau = [M_{in}(t) - M_0]/\tau \quad (18)$$

### Tervezési algoritmus

A szokásos számítási menetet megfordítva egy anionos polimerizáció ismert molekulatömeg-eloszlásából kiindulva a folyamatos kevert tartályreaktor szükséges működési feltételeit meghatározhatjuk (Meszéna et al., 1998).

Bizonyos paramétereket rögzítenünk kell a számítások elvégzéséhez, de ezek többnyire a gyakorlatban is kötött vagy korlátokon belüli értékeket vehetnek fel (reakciósebességi állandó, átlagos tartózkodási idő, monomer-koncentráció).

A paraméterek megadásával és a pillanatnyi mólszám-lánchossz eloszlás ismeretében az (16) egyenletből az iniciátorkoncentráció átrendezéssel kifejezhető (Farkas és Meszéna, 2002).

$$I_{in} \left( t_{end} - \frac{j-1}{k_p M_0} \right) = P_j(t_{end}) \cdot \tau \cdot k_p M_0 \cdot e^{-\frac{j-1}{\tau k_p M_0}} \quad (19)$$

A reaktorbeli állandó koncentráció feltételezésére éppen abból a célból van szükség, hogy  $I_{in}$  egyszerűen képlettel (19) legyen számítható.

Hasonlóan meghatározható az időben átlagolt mólszám-lánchossz eloszlásból az adott polimer előállításához szükséges reaktorba belépő iniciátorprofil. Az (17) egyenletből átrendezéssel kapott képlet  $F_j(t)$  függvény bevezetésével (Farkas és Meszéna, 2002):

$$I_{in} \left( t_{end} - \frac{j-1}{k_p M_0} \right) = -\frac{Da}{\tau} \cdot \frac{\partial F_j(t_{end})}{\partial j} \quad (20)$$

$$\text{ahol} \quad F_j(t) = \tau (j_{\max} - 1) \cdot e^{-\frac{j-1}{Da}} \cdot \bar{P}_j(t) \quad (21)$$

A (20) képletben szereplő deriválás numerikusan megoldható.

### Számolási stratégia

Az algoritmusra olyan számítási stratégiát dolgoztunk ki, amely szemlélteti a számolás során fellépő egyes eltéréseket.

Induljunk ki abból, hogy kézhez kapunk egy GPC diagramot. A GPC diagram egy analitikai eljárás (Gel Permeation Chromatography) eredményeként kapott görbe, ami összefüggésbe hozható a szám szerinti lánchossz-eloszlással (itt és a továbbiakban is a monomer egység tömegét az egyszerűség kedvéért 1-nek választjuk):

$$\text{GPC}(j) = j^2 \cdot \text{NCLD}(j) \quad (22)$$

A kiindulási GPC olyan polimert jellemez, amely számunkra megfelelő tulajdonságokkal rendelkezik, és szeretnénk ilyen anyagot a rendelkezésünkre álló folyamatos kevert tartályreaktorral előállítani. Ebben az esetben a tervezési algoritmussal a reaktor paramétereinek (térfogat, áramlási sebesség, és az ezekből levezethető koreloszlás) és a polimer anyagi minőségéből adódó tulajdonságok (láncnövekedési lépés reakciósebességi állandója) ismeretében levezethető az anyag előállításához szükséges belépő iniciátor- és monomer-koncentráció profil.

A tervezési algoritmussal kapott betáplálási profilokból szintén számításokat végzünk. A monodiszperz láncnövekedés módszerével és egy elhanyagolásokat nem tartalmazó algoritmussal is meghatároztuk a GPC diagramokat, és összehasonlítottuk, milyen mértékű eltérés tapasztalható a kapott két eloszlás között.

Ilyen egyszerűsítő feltételezéseket nem tartalmazó számítási módszer, ha felírjuk a modellre vonatkozó összes differenciálegyenletet (6-10), és megoldjuk azokat valamilyen numerikus módszerrel. Ebben az esetben a modellnek megfelelő (1-2) „pontos” molekulatömeg-eloszlás képét kapjuk meg. Mivel a differenciálegyenlet-rendszer több ezer egyenletből is állhat, megoldásuk még numerikus módszerekkel is nehézkes. Erre a speciális problémára kidolgozott, molekulatömeg-eloszlás számítására szolgáló program a Predici. Mivel a program a rendszerre felírható differenciálegyenlet-rendszert oldja meg, eredménye a modellre vonatkozó pontos molekulatömeg-eloszlásnak tekinthető. Ha a monodiszperz láncnövekedés módszerével kapott eloszlást és a pontos eloszlást összehasonlítjuk, megvizsgálható, hogy a láncnövekedés okozta kiszélesedést elhanyagolva mekkora hibát vétünk az eloszlás meghatározásában.

## 2. ábra

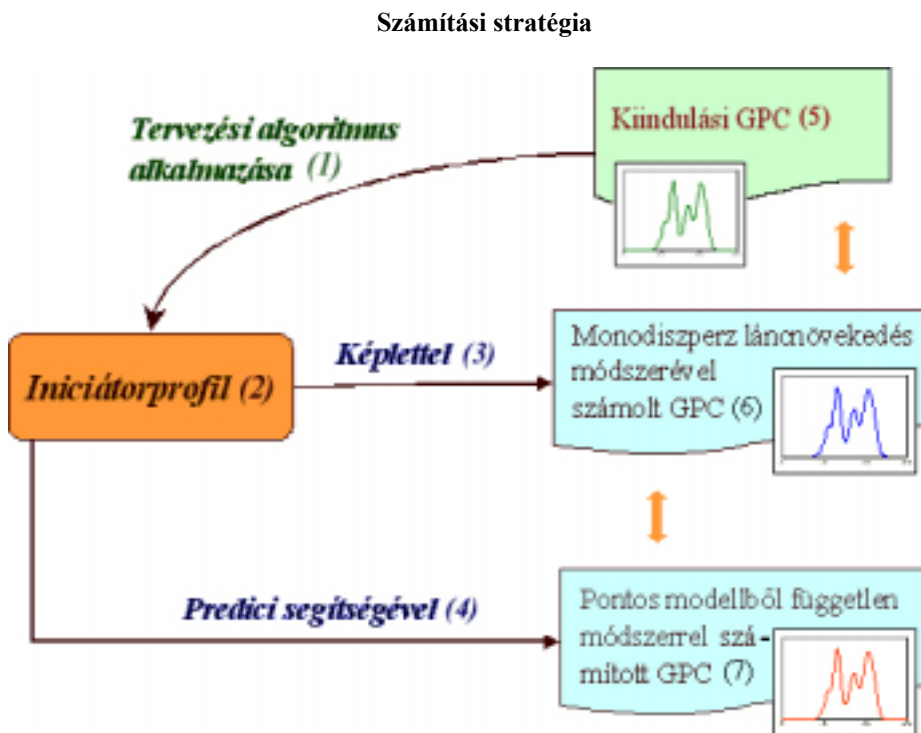


Figure 2: Calculation strategy

*Inverse process(1), Initiator profile(2), Monodisperse growth(3), Calculated with Predici(4), Target GPC(5), Predicted GPC(6), Calculated GPC by standard method(7)*

## EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

### Tetszőleges molekulatömeg-eloszlás tervezése folyamatos kevert tartályreaktorban

A termelés során keletkező anyagot egy szedő tartályban gyűjtjük és ezt a polimer keveréket elemezve kapjuk az időben átlagolt GPC-t. Az időben átlagolt

molekulatömeg-eloszlás tervezésére kidolgozott algoritmus igazolására a számítások Excel és Matlab környezetben írt programokkal készültek.

A 2. ábrán ismertetett stratégia szerint a számítást egy „Tervezett GPC”-ből indítjuk. Ebből a molekulatömeg-eloszlás a (20-21) transzformáció szerint adódik. Az átlagos tartózkodási idő, a monomerkoncentráció és a reakciósebességi állandó ismeretében a belépő iniciátorprofil visszaszámolható. Az ilyen módon becsült betáplálási iniciátorprofilból a monodiszperz láncnövekedés módszerével és a Predici program segítségével is meghatároztuk a molekulatömeg-eloszlást és a GPC diagramokat. A kiindulási és kapott eloszlások ezután páronként összehasonlíthatók.

A példában a kiindulási GPC diagramot két Gauss görbe összegéből állítottuk elő. Az átlagos lánc hossz és a szórás mellett egy súly faktort is alkalmaztunk, ezzel a faktoriall besorozva a Gauss görbét beállíthatók a megfelelő koncentrációértékek.

## 1. táblázat

A GPC diagram generálásához felhasznált Gauss görbék paraméterei

Sorszám (1)	Átlagos lánc hossz (a görbe várható értéke) (2)	Görbe szórása (3)	Súly (4)
1	200	70	12
2	400	60	5

Table 1: The parameters of Gauss distributions (components of the target GPC)

Number(1), Average chain length (expected value)(2), Standard deviation(3), Weight(4)

Gyakorlatilag 1000 monomer-egységénél hosszabb lánc mennyisége elhanyagolhatóan kicsi a polimerben, a maximális lánc hossz 2000-nek állapítottuk meg, a koncentráció itt már nullának tekinthető.

A számoláshoz szükséges további adatok:

- $D_a=200$
- $\tau=100$  (s)

A Gauss görbékből létrehozott GPC-ből számolt iniciátor-profilon a GPC diagramnak megfelelően két jól elkülönülő maximum látható. Az első kisebb csúcsból a hosszabb láncok keletkeznek (400-as átlagos lánc hosszú maximum), a második, később beadagolt iniciátorcsúcsból a rövidebb láncokból felépülő (200-as átlagos lánc hosszú) maximum keletkezik. Negatív koncentrációértékeket is kaptunk, ezeket 0 értékre korrigáltuk. A tervezési algoritmusban szereplő derivált függvény ha pozitív eredményt szolgáltat, akkor állnak elő a negatív koncentráció-értékek. Ennek megfelelően bizonyos időben átlagolt GPC-k ebből az elvi okból adódóan csak közelítőleg állíthatók elő. Emellett a becsült iniciátor-profilra meg kell szabni egy maximum-értéket is, hiszen az iniciátor-koncentráció maximumának is elvi korlátai vannak, a túl magas koncentrációkat egy  $I_{inMax}$  értékre állítottuk be.

$$I_{inMax}=0,02 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$$

Az iniciátor maximumok és a módosított értékek viszonyából becsülhető, hogy a korrekciókból adódóan hol várható eltérés a tervezett és a kapott GPC közt.

3. ábra

Tervezett GPC

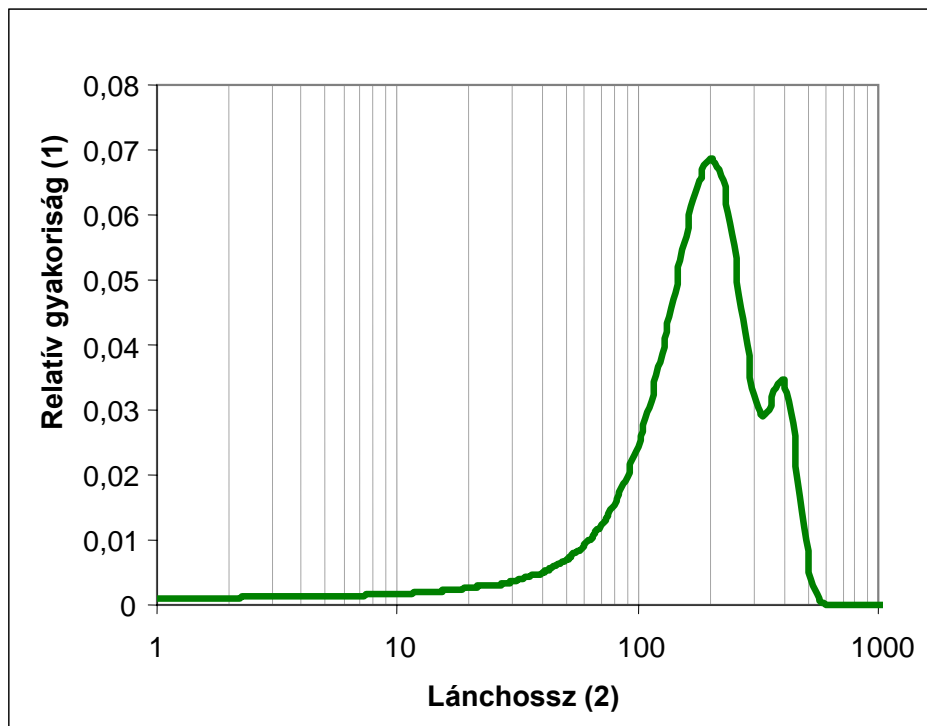


Figure 3: Target GPC

Relative prevalence(1), Chain length(2)

Korrigáltuk a koncentrációt a két iniciátor maximum közti tartományban, ami feltételezhetően a két GPC csúcs maximuma közti 200-400 lánc hossz-tartományban fog módosulást előidézni, továbbá korrigáltuk a  $t=920-970$  másodperces időtartományt, ami várhatóan a 200 egységnél rövidebb láncok mennyiségét fogja megváltoztatni, hiszen a legkésőbb beadagolt iniciátorból csak a legrövidebb láncok keletkezhetnek.

A korrigált iniciátor-profilból monodiszperz láncnövekedés módszerével (17) és Predicivel is meghatároztuk a GPC diagramot (6. ábra).

A tervezett és kapott GPC-k közt eltérések adódtak a várakozásoknak megfelelően a korrekciók miatt (5. ábra). Ennek ellenére jelentős hiba nem jelentkezett. A maximumok helye és relatív magassága egyezik, ez alátámasztja azt a feltételezést, hogy a tervezett és a közelítő módszerrel kapott GPC-k közti eltérés csak a korrekcióknak köszönhető.

Összehasonlítva az iniciátor-profilból közelítő- illetve pontos módszerrel számított GPC-ket (7. ábra) jól látható, hogy a korrigált iniciátor-profilból kiinduló számítások eredményei közt gyakorlatilag nincs eltérés. Ha összevetjük a relatív hiba görbét a molekulatömeg-eloszlás képével (6. ábra), látható, hogy a nagyobb hibák a kis



menyiségben jelenlevő hosszú láncoknál tapasztalhatók (esetenként 40%), viszont ebben a tartományban az abszolút hiba a kis koncentrációértékekből adódóan kicsi. Az időben átlagolt molekulatömeg-eloszlás számításánál más példákban is tapasztalható, hogy jelentősebb relatív hibák csak a hosszabb láncoszaknál jelentkeznek, amelyek eredményben jelentkező negatív hatása kiküszöbölhető, ha kellően nagy maximális időt vagy maximális láncosszot választunk.

#### 4. ábra

##### A tervezett időben átlagolt GPC-ből visszszámolt belépő iniciátor-profil és a korrigált iniciátor-profil

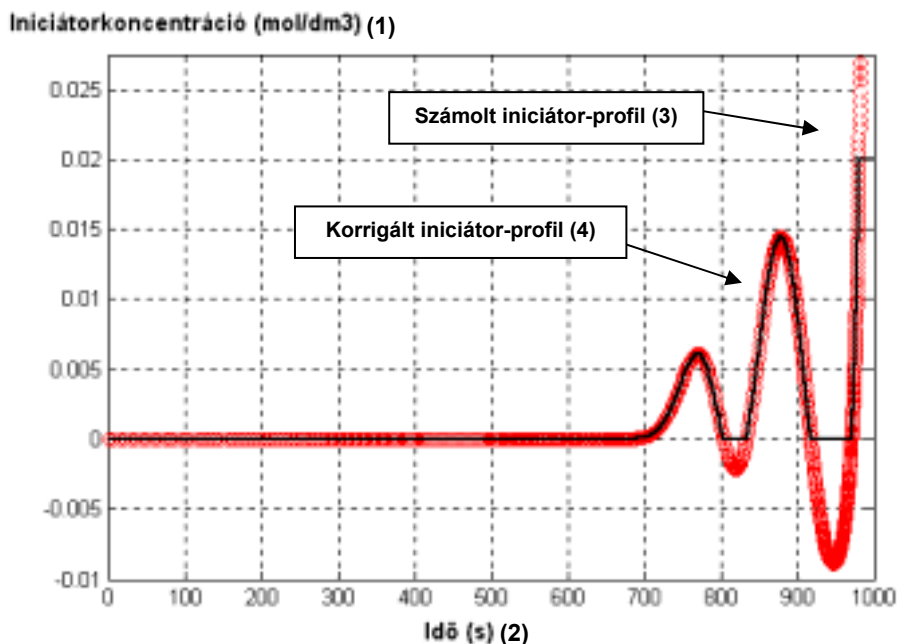


Figure 4: Calculated initiator input profile before and after feasibility correction

Initiator concentration (mol/dm<sup>3</sup>)(1) Time (s)(2), Calculated initiator profile(3), Corrected initiator profile(4)

Ebből az a következtetés vonható le, hogy a tervezett és számított GPC-k közti eltérések legnagyobb részben az iniciátor-profil korrigálása miatt lépnek fel, hiszen a monodiszperz láncnövekedés módszerén alapuló tervezési algoritmus a molekulatömeg-eloszlás számítására szolgáló képletből átrendezésből nyerhető, a numerikus integrálás és deriválás hibája pedig egyenletesen az egész tartományon jelentkezne.

Tehát a láncnövekedés okozta kiszélesedés a vizsgált időben átlagolt molekulatömeg-eloszlásnál nem jelentős az egyéb hatásokhoz képest, így a számítások egyszerűsítése érdekében elhanyagolása indokolt volt.

5. ábra

Tervezett időben átlagolt GPC és a belőle meghatározott iniciátorprofilból monodiszperz láncnövekedés módszerével kapott időben átlagolt GPC összehasonlítása

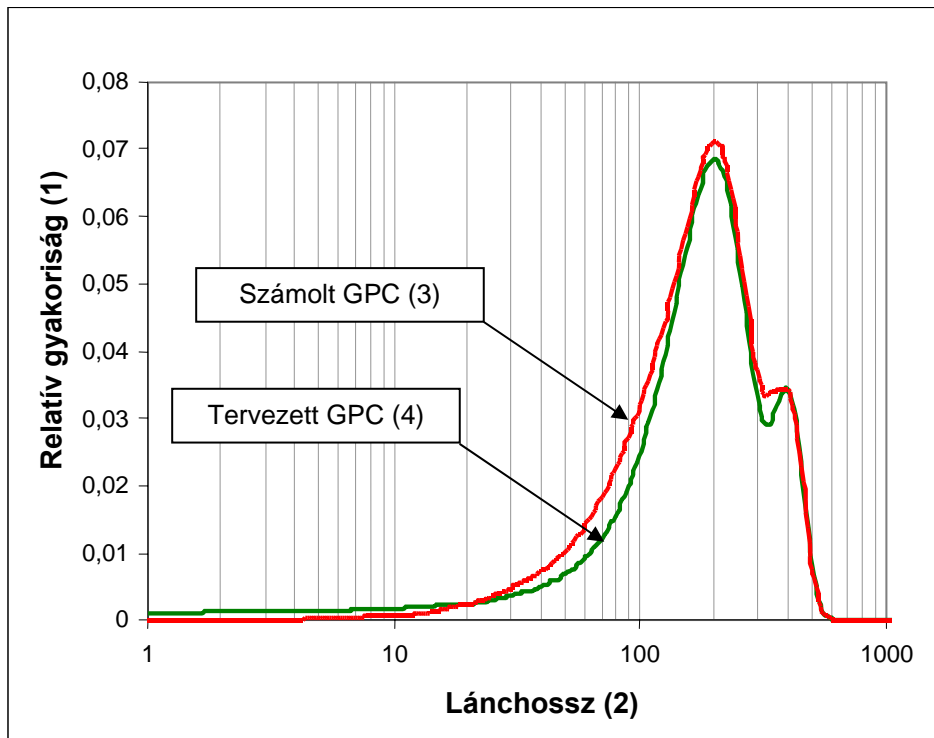


Figure 5: Comparison of the target GPC with that of predicted by monodisperse growth

Relative prevalence(1), Chain length(2), Calculated GPC(3), Target GPC(4)

**Periodikus iniciátorprofilból kapott molekulatömeg-eloszlás**

Felmerül a kérdés, hogy élő tudunk-e állítani tetszőleges molekulatömeg-eloszlású terméket nagy mennyiségben folyamatos kevert tartályreaktorban. Az előző példából látszik, hogy egy tervezett GPC-hez élő tudunk írni olyan iniciátor-profil, amivel ez megvalósítható - feltéve, hogy a gyártás kezdetén nincs polimer a reaktorban. Eredményként a kívánt anyagot a szedő tartályban megkapjuk, viszont a reaktorban visszamarad egy ettől eltérő molekulatömeg-eloszlású "melléktermék". A reaktorban maradó anyag veszteségnek számít. Esetleges felhasználása további vizsgálatok tárgyát képezheti. Fenti veszteség tetszőlegesen csökkenthető, ha a termelést folyamatossá tudjuk tenni, vagyis ha periodikus iniciátor-profil tudunk előírni.

## 6. ábra

A betáplálási iniciátor-profilból monodiszperz láncnövekedés módszerével és Predicivel meghatározott GPC összehasonlítása

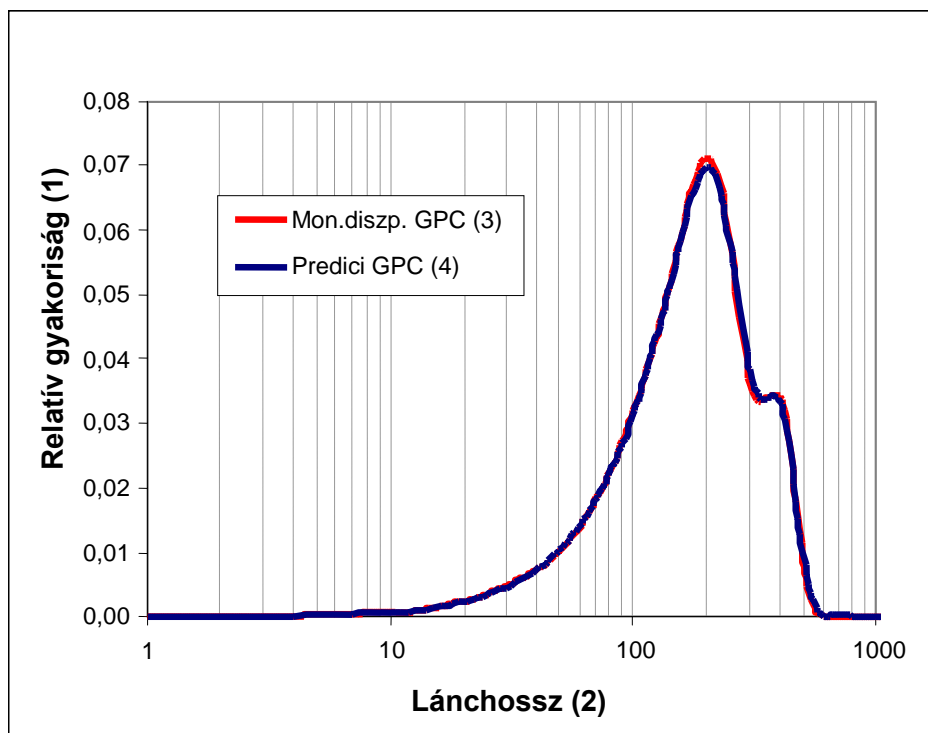


Figure 6: Comparison of predicted GPCs

Relative prevalence(1), Chain length(2), Monodisperse growth(3), Standard method (calculated with Predici)(4)

A 8. ábrán látható jelet periodikusan ismételve azt tapasztaltuk, hogy az eloszlások egyre inkább belesimulnak egy határgörbébe, amelyről bebizonyosodott, hogy a Schulz-Flory eloszlás. Folyamatos kevert tartályreaktor esetén Schulz-Flory eloszlású terméket a legegyszerűbben konstans iniciátor-beadagolással érhetünk el.

A 9. ábrán nyomon követhető, hogy a reakcióidő növelésével (egyre nagyobb periódusszámmal), megnő a hosszú láncok relatív mennyisége, hiszen egyre több idő áll rendelkezésre, hogy a reaktorból kiürüljön a korábbi periódusokkal bekerült, növekedésnek indult polimer.

Eredményként azt kaptuk, hogy - az iniciátorprofil alakjától függetlenül - az összegyűjtött termék molekulatömeg-eloszlása minden esetben a Schulz-Flory eloszláshoz tart, tehát folyamatos kevert tartályreaktorban nem állítható elő periodikus beadagolással különleges molekulatömeg-eloszlású polimer.

7. ábra

Monodiszperz láncnövekedés módszerével számolt GPC relatív hibája  
(Predicivel meghatározott GPC-re vonatkoztatva)

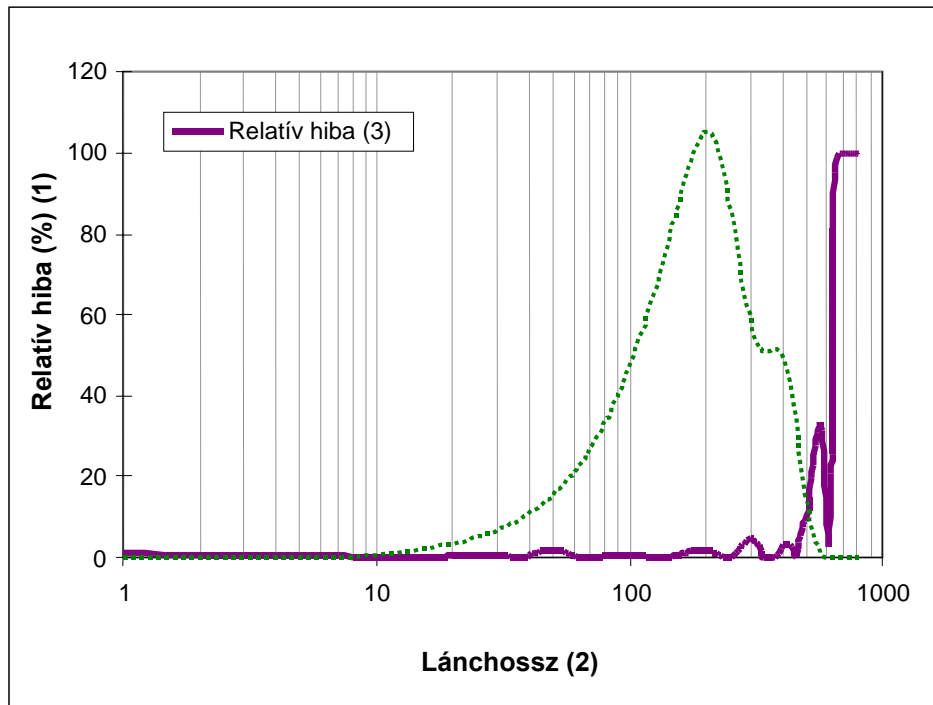


Figure 7: Relative error of predicted GPC

Relative error %(1), Chain length(2), Relative error(3)

Összefoglalva, munkánk során a monodiszperz láncnövekedés módszerét használva élő polimerizációt modelleztünk, amely egy pillanatszerű iniciálási reakcióból és egy láncnövekedési lépésből áll. A módszer speciálisan élő polimerizációk molekulatömeg-eloszlására és tervezésére szolgál. A konvolúciós módszeren alapul, de elhanyagolja a láncnövekedés okozta kiszélesedést és pillanatszerű iniciálást feltételez, ezzel tovább egyszerűsíti és gyorsítja a számítást, de ebből adódóan csak közelítőleg képes meghatározni a molekulatömeg-eloszlást. Megvizsgáltuk, hogy az ilyen módon meghatározott közelítő molekulatömeg-eloszlás milyen jól közelíti a tényleges eloszlás képét, és a módszerekből levezethető tervezési algoritmus milyen pontossággal képes meghatározni a reaktor működtetéséhez szükséges paramétereket.

## 8. ábra

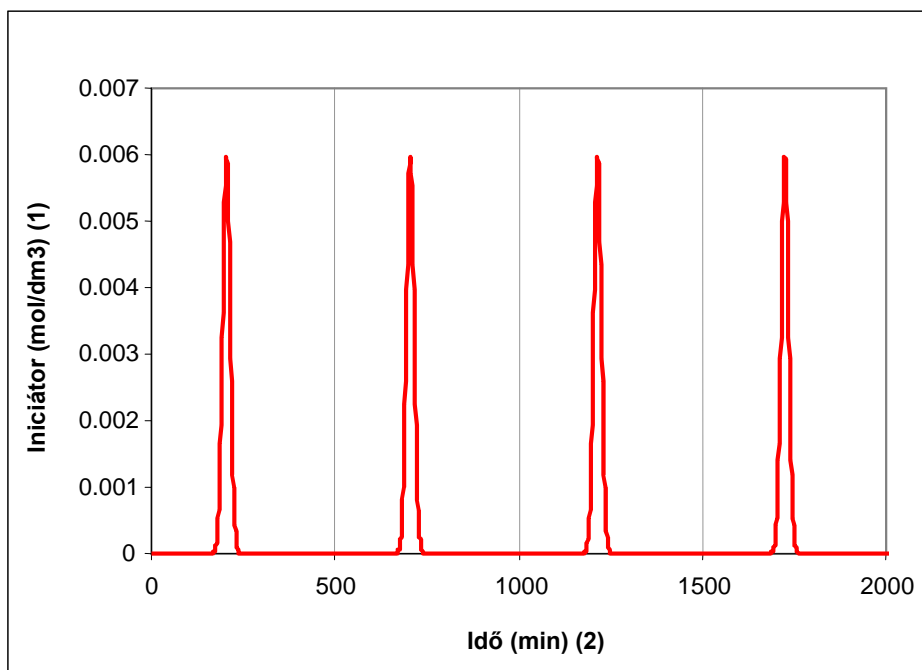
Periodikus iniciátor-betáplálás négy periódus esetén ( $k=4$ )

Figure 8: Periodic initiator input with 4 periods

Initiator ( $\text{mol/dm}^3$ )(1) Time (min)(2)

GPC diagramok tervezésénél azt tapasztaltuk, hogy az időben átlagolt eloszlás tervezésének pontosságát nagymértékben befolyásolja, hogy az algoritmussal meghatározott iniciátor-profilon kell-e korrekciókat végezni. Amennyiben a profil nem tartalmaz nagyon magas vagy negatív értékeket (tehát nincs szükség korrekcióra), a módszer pontos eredményt szolgáltat, a láncnövekedés okozta kiszélesedés csak kis mértékben módosítja az eloszlás képét, ezért a számolások során ez a hatás elhanyagolható.

Felmerült a kérdés, hogy elő tudunk-e állítani tetszőleges molekulatömeg-eloszlású terméket nagy mennyiségben. Ennek megfelelően megvizsgáltuk, hogy egy tervezési algoritmussal nyert iniciátor-profilot periodikusan ismételve milyen eloszlást kaphatunk. Azt tapasztaltuk, ha a periódusszám a végtelenhez tart, az eloszlás képe közelít a Schulz-Flory eloszláshoz, tehát folyamatos termeléssel nem állítható elő különleges, több maximumot tartalmazó időben átlagolt molekulatömeg-eloszlást. A probléma kiküszöbölésére más reaktorkonfigurációra tértünk át, és megvizsgáljuk, hogy a tervezési algoritmus hogyan működik és milyen eredményt szolgáltat csőreaktor és reaktorkaszád feltételezésével.

9. ábra

Periodikus iniciátor-profil hatása a molekulatömeg-eloszlásra

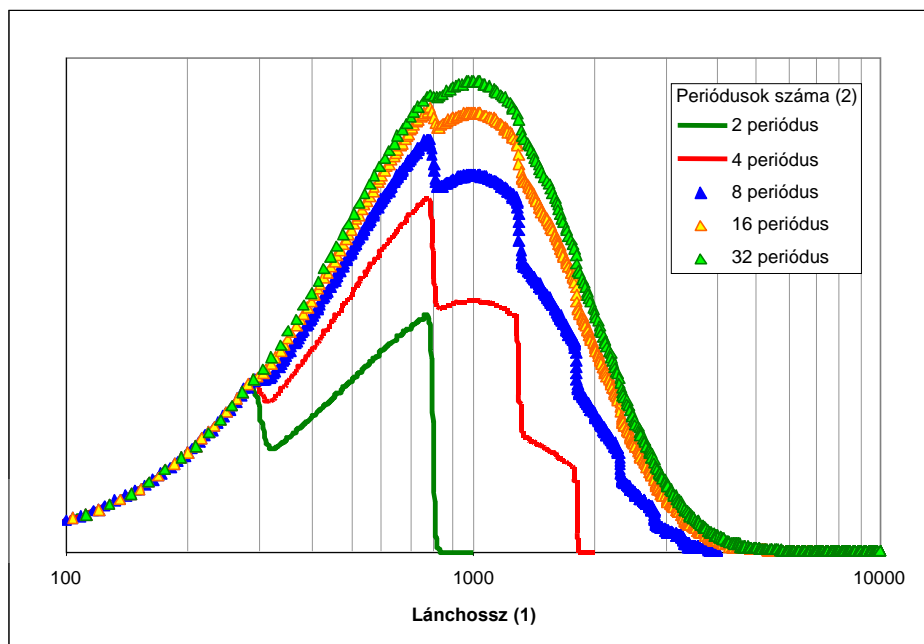


Figure 9: Predicted GPC for periodic initiator input

Chain length(1), No of periods: 2, 4, 8, 16, 32(2)

### KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási alaphoz a T 030065 számú kutatási támogatásért valamint a Leeds-i kutatócsoportnak (IRC in Polymer Science and Technology, School of Chemistry, University of Leeds, UK), hogy rendelkezésükre bocsájtották a Predici szoftvert.

### IRODALOM

- Gosden, R.G., Auguste, S., Edwards, H.G.M., Johnson, A.F., Meszéna, Z.G., Mohsin, M.A., (1995). Living Polymerisation Reactors: Part I. Modelling and simulation of flow reactors operated under cyclical-steady-state feed conditions for the control of molecular weight distribution. *Polym. React. Eng.*, 3. 331-359.
- Meszéna, Z.G. (1998). Molekulatömeg-eloszlás számítása élő polimerizációs reakciónál. *Műanyag és Gumi*, 35. 293-300.
- Meszéna, Z.G., Viczian, Z., Gosden, R.G., Mohsin, M.A., Johnson, A.F. (1999). Towards tailored molecular weight distributions through controlled living polymerisation reactors: a simple predictive algorithm. *Polym. React. Eng.*, 7. 71-95.

- Farkas E., Meszéna Z. (2002). Molekulatömeg-eloszlás számítása és tervezése élő polimerizációs reakcióknál. Műszaki Kémiai Napok, Veszprém.
- Meszéna, Z.G., Gosden, R.G., Johnson, A.F. (1998). Molekulatömeg-eloszlás tervezése élő polimerizációs reakcióknál, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém.

Levelezési cím (*Corresponding author*):

**Farkas Eszter**

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Kémiai Informatika Tanszék

1111 Budapest, Gellért tér 4.

*Budapest University of Technology and Economics*

*Department of Chemical Information Technology*

*H-1111 Budapest, Gellért tér 4.*

Tel.: +36-1-463-4338, Fax: +36-1-463-3953

e-mail: farkase@freemail.hu