

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 4

1975

УДК 541.64:542.952

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ФРОНТА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Г. Г. Алекян, Х. А. Арутюнян, В. Л. Боднева,
С. П. Давтян, Э. В. Прут, Б. А. Розенберг,
К. Г. Шкадинский, Н. С. Ениколопян

Проведен анализ процесса распространения фронта радикальной полимеризации. Рассмотрена зависимость скорости стационарного распространения фронта полимеризации, максимальной степени превращения, нестационарного периода от концентрации мономера, инициатора, температуры зажигания и начальной температуры при отсутствии и наличии гель-эффекта. Предложен критерий установления в системе стационарного распространения фронта.

В настоящей статье приводятся закономерности распространения фронта полимеризации. Ранее в [1] было показано, что реакция полимеризации может протекать не только одновременно во всем объеме, но и по механизму, аналогичному распространению пламени в газовой смеси [2]. В холодной реакционной системе процесс будет идти с исчезающей малой скоростью, благодаря большому значению энергии активации. Но так как реакция полимеризации экзотермична, то теплота, выделяемая в зоне реакции, передается по механизму теплопроводности в зону прогрева и в ней начинается реакция, которая в свою очередь подогревает новые порции реакционной смеси. В статье [3] авторы приводят выражения для стационарной скорости распространения фронта полимеризации и ширины зоны реакции в предположении, что скорость инициирования постоянна и концентрация радикалов квазистационарна. Но в этом случае неясно, будет ли справедлив критерий квазистационарности. В работе [4] было показано, что при адиабатической полимеризации не всегда выполняется этот критерий. К тому же авторы не приводят строгих границ применимости выведенных формул. В этой связи в данной статье в общем виде рассмотрены зависимости скорости стационарного распространения фронта полимеризации u , предельной степени превращения Π_{\max} , ширины фронта Δx_t и времени установления стационарного распространения фронта τ от концентрации инициатора I_0 и мономера M_0 , начальной температуры реакционной системы T_0 и температуры «зажигания» T_z .

Очевидно также, что реакция полимеризации, протекающая в проточных реакторах, будет качественно описываться полученными уравнениями при соответствующем выборе системы координат.

К классической схеме радикальной полимеризации [5] следует добавить уравнение теплопроводности, которое при условии, что тепловой эффект Q , удельная теплоемкость C_1 , плотность ρ , теплопроводность λ не зависят от температуры и изменения состава реакционной системы, имеет вид

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla T + Qw, \quad (1)$$

где ∇ — оператор Лапласа.

Рассмотрим следующую одномерную модель распространения фронта полимеризации (рис. 1). Реакционная система (мономер плюс равномерно распределенный по объему инициатор) находится в адиабатическом реакторе при T_0 . В начальный момент времени ($t=0$) на торцевую стенку ($x=0$) подается температура «зажигания» $T_s > T_0$, при которой начинает заметно идти процесс полимеризации. Реакция за счет теплопроводности распространяется по длине реактора и через определенное время устанавливается стационарный режим распространения фронта реакции. Время,

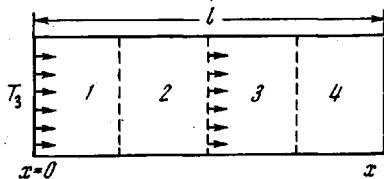


Рис. 1. Модель распространения фронта полимеризации:
1 — продукт реакции (полимер),
2 — зона реакции, 3 — зона превращения, 4 — холодная реакционная смесь

за которое пройдет полимеризация, в этом случае будет определяться скоростью распространения фронта реакции u .

Таким образом, уравнение теплопроводности с граничными и начальными условиями запишется для данной модели следующим образом:

$$C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Qw \quad (2)$$

$$t=0; \quad T(x)=T_0; \quad T(x=0)=T_s \quad (3)$$

$x=l$; $dT/dx=0$ при любых $t>0$.

Исходная система дифференциальных уравнений классической схемы радикальной полимеризации и уравнение (2) с условиями (3) решалась численно на ЭВМ с шагом по $x=0,02 \text{ дм}$ и $\Delta=200 \text{ сек}$. Для расчета брались следующие значения термодинамических и кинетических параметров:

$\lambda=3,6 \cdot 10^{-3} \text{ ккал}/\text{л}\cdot\text{град}\cdot\text{см}; \quad k_p=0,087 \cdot 10^7 \exp(-4700/RT) \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$
 $\rho=0,94 \text{ г}/\text{см}^3; \quad k_p=1,45 \cdot 10^7 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$

$C=0,49 \text{ ккал}/\text{г}\cdot\text{град}; \quad k_{\text{р}}'=4,7 \cdot 10^9 \exp(-4000/RT) \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$

$Q=13,5 \text{ ккал}/\text{моль}; \quad k_{\text{пп}}=4,6 \cdot 10^4 \exp(-12300/RT) \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$

$M_0=10 \text{ моль}/\text{л}; \quad k_{\text{и}}=3 \cdot 10^{13} \exp(-29600/RT) \text{ сек}^{-1}$

$l_0=1 \text{ дм}$

k_p , k_0 , k'_0 , $k_{\text{пп}}$ и $k_{\text{и}}$ — константы скоростей роста, обрыва рекомбинаций, обрыва диспропорционированием, передача на мономер и инициирования.

Здесь следует отметить, что при полимеризации винильных мономеров характерным является наличие гель-эффекта, наступающего на разных стадиях превращения для разных мономеров. В условиях распространения фронта увеличение температуры в полимеризующихся слоях приводит к уменьшению вязкости среды, вследствие этого облегчается возможность движения макроцепей и начало наступления гель-эффекта для одних мономеров сдвигается в сторону высоких глубин превращения, а для других мономеров вообще может отсутствовать. Поэтому в настоящей работе рассмотрена зависимость u , t , $\Pi_{\text{макс}}$ и Δx_t от концентрации инициатора I_0 , мономера M_0 , T_0 и T_s с учетом и без учета гель-эффекта.

Влияние гель-эффекта на распространение фронта полимеризации учитывали по эмпирической формуле

$$k_0' = k_0 \exp[-2,3\alpha(\Pi - \Pi_a)], \quad (4)$$

полученной в работе [6]. В выражении (4) $\alpha=0,08T-14$, Π — глубина превращения, а Π_a — глубина, при которой наступает гель-эффект.

Рассмотрим кинетику распространения фронта полимеризации без учета гель-эффекта. На рис. 2 показан характерный профиль изменения температуры $T=T(x)$ и концентрации мономера $M=M(x)$ во времени.

Видно, что в начале путем теплопроводности идет разогрев соседних слоев реакционной системы за счет выделившегося в реакции тепла. Через определенное время τ достигается стационарный режим распространения, и реакция таким образом протекает до противоположного конца реактора (рис. 2, а).

В каждом слое реагирует одно и то же определенное количество мономера (рис. 2, б), так что величина степени превращения, за исключением слоев, близлежащих к поверхности реактора ($x=0$), постоянна по всей длине реактора. В слоях же, прилегающих к поверхности, откуда начина-

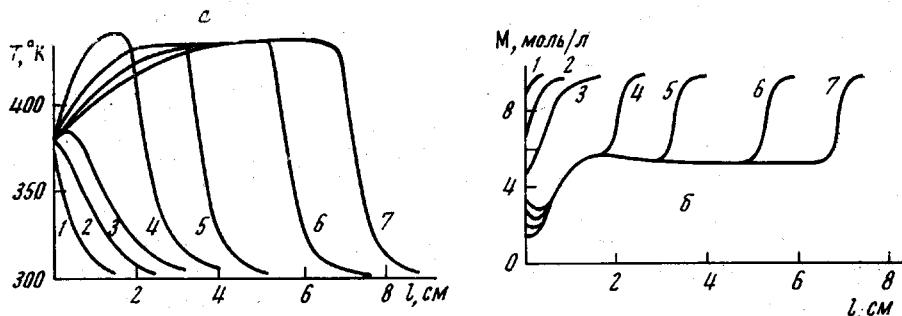


Рис. 2. Профиль изменения температуры (а) и концентрации мономера (б) от времени реакции, сек.:

$$1 - 200, 2 - 800, 3 - 1600, 4 - 2400, 5 - 3000, 6 - 4000, 7 - 4800; T_0 = 300^\circ \text{K}, \\ T_\infty = 380^\circ \text{K}, [\Pi]_0 = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

ется процесс, реакция протекает в квазизотермическом режиме, поэтому степень превращения изменяется во времени.

Степень превращения при стационарном режиме распространения полимеризации определяется так же, как и для адиабатической полимеризации [5], «выгоранием» инициатора. Когда концентрация инициатора в зоне реакции практически равна нулю, процесс прекращается. Из сравнения рис. 2, а и 2, б видно, что ширина фронта изменения температуры x_t больше, чем аналогичная ширина фронта изменения концентрации мономера Δx_m ($\Delta x_t > \Delta x_m$). Это связано с тем, что данный слой нагревается не только за счет тепла реакции в слое, но и путем теплопроводности от соседнего слоя. Из этого следует, что оценку предельной степени превращения можно провести из следующих соображений: мономер расходуется в узком температурном интервале $\Delta T \ll \Delta T_{\max}$ (T_{\max} — максимальная температура, определяемая степенью превращения), поэтому $E/RT \approx E\Delta T/RT^2$ [2]. В этом случае система (1)–(3) легко решается, получается трансцендентное уравнение для определения T_{\max}^* . Вычисленные таким способом T_{\max} с точностью до 5–10% совпадают с экспериментальными значениями.

Далее предельная степень превращения $\Pi_{\max} = \frac{T_{\max} - T_0}{T_\infty - T_0}$, где

T_∞ — температура, когда прореагирует весь мономер ($M=0$) [4]. Влияние начальной концентрации инициатора на предельную степень превращения, на время установления стационарного фронта и на величину стационарной скорости распространения фронта представлено на рис. 3, а.

Найдено, что скорость стационарного распространения фронта полимеризации u увеличивается с ростом концентрации инициатора I_0 в степени 0,4 ($u \sim I_0^{0.4}$) (рис. 3, а, кривая 1), что хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными в [1], где $u \sim I_0^{0.38}$. Предельная же степень превращения Π_{\max} слабо зависит от концентрации инициатора (пропорциональна $I_0^{0.12}$) (рис. 3, а, кривая 2). Время установления стационарного распространения фронта τ (нестационарный период) сильно изменя-

* Авторы благодарят Б. Б. Ханукаева за обсуждение полученных результатов.

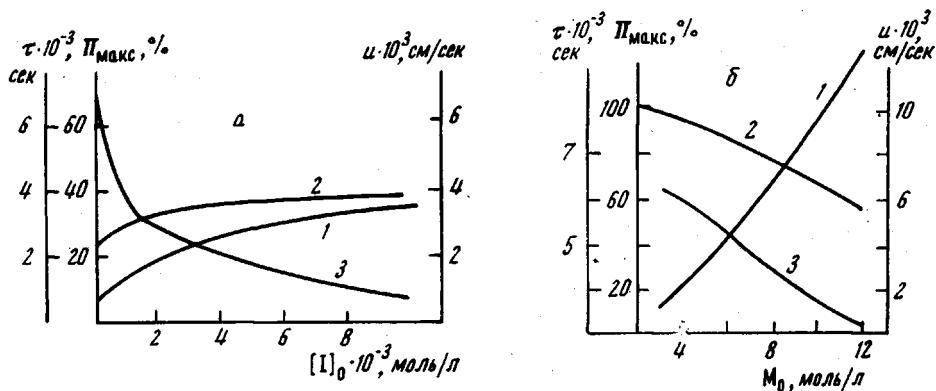


Рис. 3. Зависимость u (1), Π_{\max} (2) и τ (3) от начальной концентрации инициатора I_0 (а) и мономера M_0 (б); $T_0=330^\circ\text{K}$, $T_3=380^\circ\text{K}$

ется при увеличении концентрации инициатора (рис. 3, а, кривая 3): при увеличении концентрации инициатора I_0 в 100 раз τ падает в 12 раз. Ширина фронта x_t при этом уменьшается в 5 раз. Зависимость Π_{\max} , u , τ от M_0 представлена на рис. 3, б. С увеличением концентрации мономера предельная глубина полимеризации падает (рис. 3, б, кривая 2). Это связано

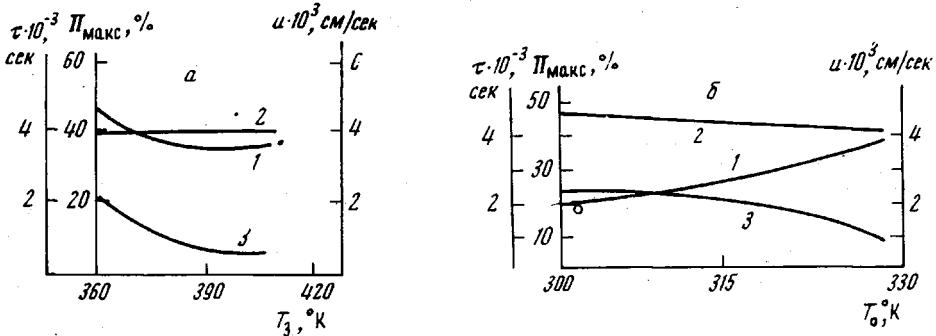


Рис. 4. Зависимость u (1), Π_{\max} (2) и τ (3) от T_3 (а) и T_0 (б):
а — $T_0=330^\circ\text{K}$, $[I_0]=10^{-2}$ моль/л; б — $T_3=380^\circ\text{K}$, $[I_0]=10^{-2}$ моль/л

с тем, что увеличение концентрации мономера приводит к возрастанию ширины температурного фронта Δx_t , вследствие чего растет скорость распада инициатора и его полное расходование происходит задолго до полного исчерпания мономера в отдельных полимеризационных слоях. При малых же концентрациях мономера времена полного расходования инициатора приближаются к временам полимеризации. Поэтому, несмотря на то, что увеличение начальной концентрации мономера приводит к увеличению массы образовавшегося полимера, глубина превращения падает.

С увеличением M_0 наблюдается уменьшение времени установления стационарной скорости распространения фронта (рис. 3, б, кривая 1), при этом на стационарном участке скорость фронта растет в степени 1,7 по M_0 (рис. 3, б, кривая 3).

Как и следовало ожидать, предельная степень превращения Π_{\max} не зависит от T_3 (рис. 4, а, кривая 2) так же, как и u при $T_3-T_0 < 50^\circ$, однако при уменьшении T_3 ($T_3-T_0 < 50^\circ$) Π_{\max} начинает изменяться с температурой зажигания; с уменьшением T_3 u растет (рис. 4, а, кривая 1). Это вызвано тем, что при уменьшении T_3 на 20° нестационарный период τ (рис. 4, а, кривая 3) увеличивается в 4 раза. За это время температура слоев, далеко лежащих от начала реактора ($x>1\text{ см}$), разогревается за счет собственной реакции, протекающей хотя и медленно, но быстрее, чем

Рис. 5. Зависимость температуры от x при разных временах реакции, сек.:

1 — 800, 2 — 1600, 3 — 2000, 4 — 2400,
 5 — 2800, 6 — 3200; $T_0=330^\circ\text{K}$,
 $T_3=360^\circ\text{K}$, $[I]_0=10^{-2}\text{ моль/л}$

Рис. 6. Зависимость τ (1), Π_{\max} (2) и τ (3) от начальной концентрации инициатора I_0 (а) и мономера M_0 (б); $[I]_0=0,15\text{ моль/л}$ при наличии гель-эффекта; $T_0=320^\circ\text{K}$, $T_3=380^\circ\text{K}$

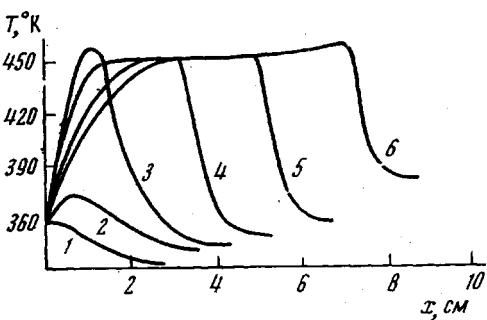


Рис. 5

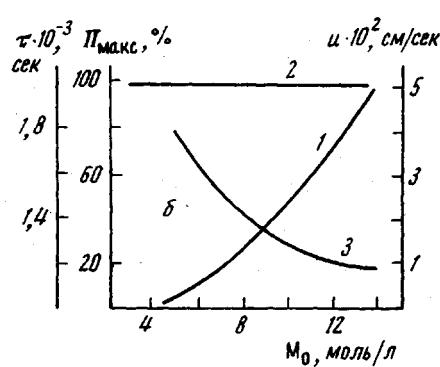
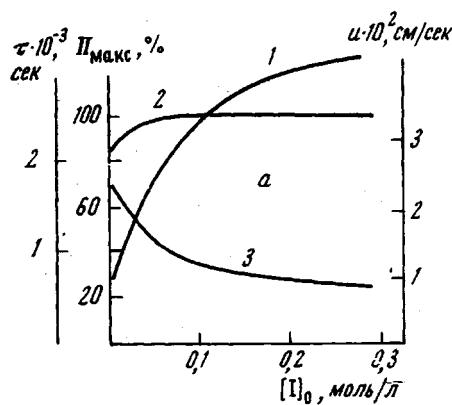


Рис. 6

путем теплопроводности (рис. 5). Поэтому, когда фронт полимеризации достигает этих слоев, то их температура $T > T_0$ и реакция в данном слое начинается не с T_0 , а с температуры $T_0 + \Delta T$. С увеличением T_0 скорость стационарного распространения фронта u растет (рис. 4, б, кривая 1). При этом предельная степень превращения уменьшается с ростом T_0 (рис. 4, б, кривая 2), так же как и для адиабатической полимеризации [4]. Влияние $[I]_0$ и $[M]_0$ на Π_{\max} , u , τ при учете гель-эффекта по выражению (4) представлено на рис. 6.

При наличии гель-эффекта ($\Pi_a=0,1$) предельная степень превращения слабо зависит от концентрации I_0 и быстро достигает 100% превращения (рис. 6, а, кривая 2). С увеличением $[I]_0$ наблюдается возрастание стационарной скорости распространения фронта полимеризации (рис. 6, а, кривая 1). Однако, в отличие от предыдущего случая, здесь порядок по инициатору равен 0,42–0,43. Увеличение порядка связано с наличием в полимеризационной системе гель-эффекта. Время выхода на стационарную скорость увеличивается с возрастанием $[I]_0$.

Из рис. 6, б (кривая 2) видно, что при $\Pi_a=0,1$ глубина превращения не зависит от M_0 . Скорость стационарного распространения фронта полимеризации увеличивается с ростом M_0 в степени 2, при этом время выхода на стационарную скорость уменьшается.

Влияние параметра Π_a , характеризующего величину гель-эффекта на Π_{\max} , u и τ представлено на рис. 7. При $\Pi=0,1$ –0,2 глубина превращения достигает 100% (рис. 6, кривая 2), а дальнейшее возрастание Π приводит к падению предельного выхода образовавшегося полимера. Увеличение Π_a приводит к уменьшению как концентрации, так и времени жизни растущих макрорадикалов с глубиной превращения в слоях реактора. Вследствие этого уменьшается и температурная ширина фронта полимеризации. Поэтому с увеличением Π_a уменьшается предельная степень превращения полимера (рис. 7, кривая 2) и стационарная скорость распространения

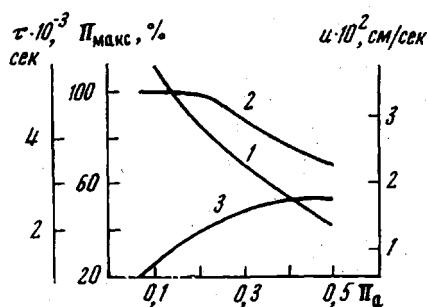


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость u (1), Π_{\max} (2) и τ (3) от параметра Π_a ; $T_0=320^\circ \text{К}$, $T_3=380^\circ \text{К}$, $[I]_0=0,15 \text{ моль/л}$

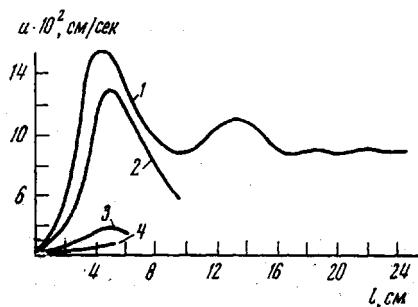


Рис. 8

Рис. 8. Изменение скорости распространения фронта полимеризации; $T_0=300^\circ \text{К}$, $T_3=-550^\circ \text{К}$, $[I]_0=0,15 \text{ моль/л}$, $\lambda=3,6 \cdot 10^{-4} \text{ ккал/л}\cdot\text{град}\cdot\text{см}$; $\Pi_a=0,15$ (1); $0,2$ (2); $0,35$ (3); $0,4$ (4)

фрона полимеризации (рис. 7, кривая 1). Время выхода на стационарное распространение фронта также возрастает с увеличением Π (рис. 7, кривая 3).

В ряде случаев, когда скорость реакции полимеризации (при больших концентрациях инициатора $T_3-T_0 < 20^\circ$) значительно больше скорости распространения фронта, стационарность не устанавливается. В слоях $x > 4-5 \text{ см}$ реакция полимеризации протекает практически без вклада от теплопроводности: температуры, рассчитанные с использованием уравнения теплопроводности (2) и уравнения без члена $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$, оказались одинаковыми с точностью до пятого знака после запятой. В ряде других случаев при определенных значениях теплофизических и кинетических констант в слоях $x > 5-6 \text{ см}$ наблюдаются затухающие колебания скорости распространения фронта полимеризации (рис. 8) и лишь при $x > 24-26 \text{ см}$ процесс выходит на стационарную скорость.

Таким образом, условие стационарности можно представить в следующем виде: время распространения температурного фронта $\tau_r = d^2 C_p / \lambda$, где d — характерное расстояние, должно быть меньше времени реакций τ_p , т. е. $\tau_r < \tau_p$.

Теперь легко получить из данных зависимостей, что максимальный КПД использования проточного реактора будет тогда, когда скорость подачи реакционной системы v равна скорости стационарного распространения фронта полимеризации u и длина реактора l равна ширине фронта Δ . Действительно, если $v > u$, то мономер в каждом слое не успевает прореагировать и выносится из реактора.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
7 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Чечило, Р. Я. Хвильвицкий, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 205, 1180, 1972.
2. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967.
3. Б. Б. Ханукав, М. А. Комашнер, Н. С. Ениколопян, Н. М. Чечило, Физика горения и взрыва, 10, 22, 1974.
4. Н. М. Кубарина, А. О. Тоноян, Г. Г. Алексанян, Э. В. Прут, С. П. Давтян, А. А. Жаров, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A16, 1005, 1974.
5. Р. Бэмфорд, У. Барб, А. Джэнкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
6. О. А. Эдельштейн, Б. Р. Смирнов, В. П. Грачев, Г. В. Королев, Сб. химии ароматических и непредельных соединений, Изд-во Иркутского ун-та, 1971.