

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ
НА ОСНОВЕ *n*-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА
И ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТА**

***Гукасова Е. А., Сурков Н. Ф., Калян А. А.,
Макарова С. Б., Дастан С. Н.***

Эффективность успешно развивающегося в последнее время метода ГПХ определяется качеством пористых материалов, применяемых в гель-хроматографических колонках.

Для создания носителей для ГПХ широко используют метод супензионной сополимеризации [1, 2].

При проведении сополимеризации в супензии возникают значительные температурные перепады по радиусу гранулы [3], связанные с высокой скоростью реакции и низкими значениями коэффициента теплопроводности в полимеризующейся капле.

Температурные и конверсионные неоднородности, возникающие в ходе реакции по диаметру полимеризующейся частицы, приводят к образованию дефектной трехмерной структуры, что является причиной возникновения дополнительных остаточных напряжений, приводящих к растрескиванию гранул.

С целью уменьшения дефектности структуры образующихся гранул необходимо подбирать условия проведения процесса, обеспечивающие однородное пространственно-временное распределение температуры и глубины реакции.

В представленной работе с целью нахождения оптимальных условий синтеза гелей построена математическая модель процесса супензионной сополимеризации *n*-бутилметакрилата (БМА) и триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3).

При составлении математической модели процесса сополимеризации БМА и ТГМ-3 нами была учтена полная кинетическая схема и тепловой баланс протекающих реакций.

Система дифференциальных уравнений, описывающих кинетику изменения концентраций инициатора I, сомономеров M₁, M₂, радикалов R[•], M₁[•], M₂[•] в процессе сополимеризации с соответствующими начальными условиями, может быть записана следующим образом [4]:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} &= -k_1 I \\ \frac{dR^{\bullet}}{dt} &= 2k_1 I - k_{11} R \cdot M_1 - k_{22} R \cdot M_2 \\ \frac{dM_1^{\bullet}}{dt} &= k_{11} R \cdot M_1 - k_{12} M_1^{\bullet} - M_2 - k_{o1} M_1^{\bullet 2} - k_{o12} M_1^{\bullet} M_2 \\ \frac{dM_2^{\bullet}}{dt} &= k_{22} R \cdot M_2 - k_{21} M_2^{\bullet} M_1 - k_{o2} M_2^{\bullet 2} - k_{o12} M_1^{\bullet} M_2 \quad (1) \\ \frac{dM_1}{dt} &= -(k_{11} R \cdot M_1 + k_{11} M_1^{\bullet} M_1 + k_{21} M_2^{\bullet} M_1) \\ \frac{dM_2}{dt} &= -(k_{22} R \cdot M_2 + k_{22} M_2^{\bullet} M_2 + k_{12} M_1^{\bullet} M_2) \end{aligned}$$

$$t=0, I=I_0, M_1=M_1^0, M_2=M_2^0, R^{\bullet}=M_1^{\bullet}=M_2^{\bullet}=0, \quad (2)$$

где k_{ii} , k_{11} , k_{22} , k_{12} , k_{21} , k_{o1} , k_{o2} , k_{o12} — константы скоростей реакций инициирования, роста и обрыва цепи.

В качестве модели сусpenзионной сополимеризации рассмотрена реакция, протекающая в шарообразной частице с радиусом $r_0=0,05-0,3$ мм.

Уравнение теплопроводности для сферических гранул в предположении, что теплоемкость C_p , плотность ρ , коэффициент теплопроводности λ не зависят от глубины реакции, имеет следующий вид:

$$C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - Q_1 \frac{dM_1}{dt} - Q_2 \frac{dM_2}{dt}, \quad (3)$$

где T — температура, Q_1 , Q_2 — тепловые эффекты раскрытия двойных связей в сомономерах.

Начальные и краевые условия для уравнения (3)

$$t=0, \quad T=T_0, \quad \left| \left[\alpha(T-T_0) + \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right] \right|_{r=r_0} = 0. \quad (4)$$

Здесь T_0 — начальная температура, α — коэффициент теплоотдачи от поверхности полимеризующейся капли к раствору стабилизатора суспензии.

При анализе уравнения теплопроводности (3) учитывали также радиус эффективного действия теплового потока в окружающую среду, который принимали равным $1,2 r_0$.

Уравнение (3) для численного анализа удобнее переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} = H \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{10^3}{C_p} [& (k_{11} R \cdot M_1 + k_{11} M \cdot M_1) Q_1 + \\ & + k_{21} M \cdot M_1 Q_3 + k_{12} M \cdot M_2 Q_4 + (k_{22} R \cdot M_2 + k_{22} M \cdot M_2) Q_2], \end{aligned} \quad (3')$$

где $H=\lambda/C_p$ — коэффициент температуропроводности, Q_3 , Q_4 — тепловые эффекты перекрестного роста цепей.

Для мономеров, мало отличающихся по величинам теплот гомополимеризации, тепловые эффекты перекрестного роста цепей приняли равными $Q_3=Q_4=(Q_1+Q_2)/2$.

При численном решении системы дифференциальных уравнений (1) и (3') с начальными и краевыми условиями (2) и (4) были использованы кинетические и теплофизические константы, приведенные в работах [4-10].

Для процесса сополимеризации БМА с ТГМ-3 гибель цепей на стадии образования геля, по-видимому, осуществляется преимущественно в результате взаимодействия более подвижных радикалов полибутилметакрилата друг с другом, а также при взаимодействии их с «подвешенным» радикалом ТГМ-3.

Поэтому величина диффузионно-контролируемой константы скорости гибели цепей может быть использована из данных, полученных при полимеризации БМА [8]

$$k_o^r = k_{o11}^r = k_{o12}^r = k_{o11} \exp[-a(\alpha-\alpha_r)],$$

где a — коэффициент пропорциональности, равный 133-0,378 (T_0+273); α — глубина превращения, зависящая от состава исходной смеси $\alpha = \frac{M_1^0 + M_2^0 - (M_1 + M_2)}{M_1^0 + M_2^0}$, здесь M_1^0 , M_2^0 — исходные концентрации сомономеров; с индексом «г» обозначены диффузионно-контролируемая константа скорости обрыва цепи и глубина превращения, при которой наблюдается гель-эффект.

795

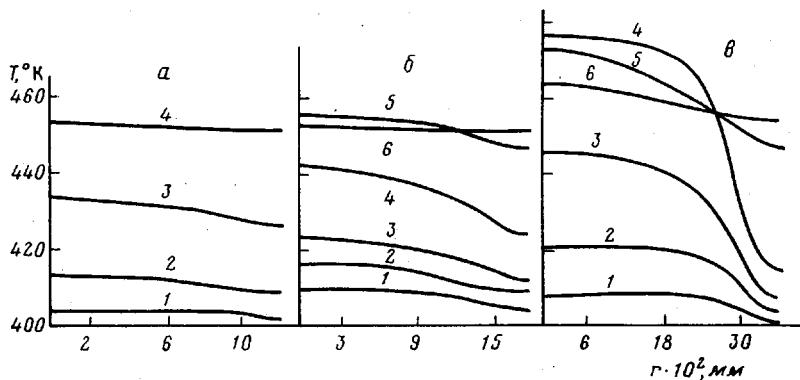


Рис. 1. Пространственно-временное распределение температуры по радиусу гранулы при сополимеризации БМА с ТГМ-3

$M_1^0=4,6 \text{ моль/л}$, $M_2^0=1 \text{ моль/л}$, $T_0=400^\circ \text{К}$; $I_0=0,1$ (а, б), $0,25 \text{ моль/л}$ (в); $r=0,1$ (а), $0,15$ (б) и $0,3 \text{ мм}$ (в); $t=2$ (1а, в), $4,2$ (1б, 2в), $6,3$ (2а, б, 3в), $8,3$ (3б, 4в), $12,5$ (3а, 4б), $18,7$ (5б, в), 27 (6б) и $28,3$ мин. (6в)

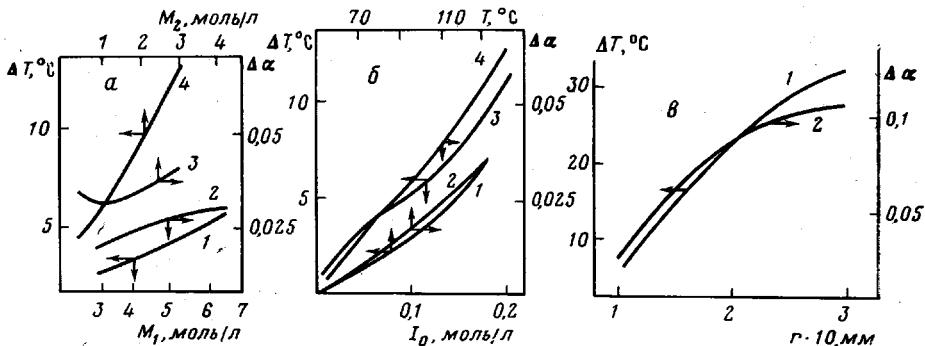


Рис. 2. Зависимости ΔT и $\Delta \alpha$ от концентрации БМА (1, 2) и ТГМ-3 (3, 4) (а); начальной температуры (1, 2) и концентрации инициатора (3, 4) (б), радиуса гранулы (в)

$M_1^0=4,6 \text{ моль/л}$ (3, 4а, б, в); $M_2^0=1 \text{ моль/л}$ (1, 2а, б, в); $I_0=0,1 \text{ моль/л}$ (а; 1, 2б, в), $T_0=400^\circ \text{К}$ (а; 3, 4б, в), $r=0,1 \text{ мм}$ (а, б)

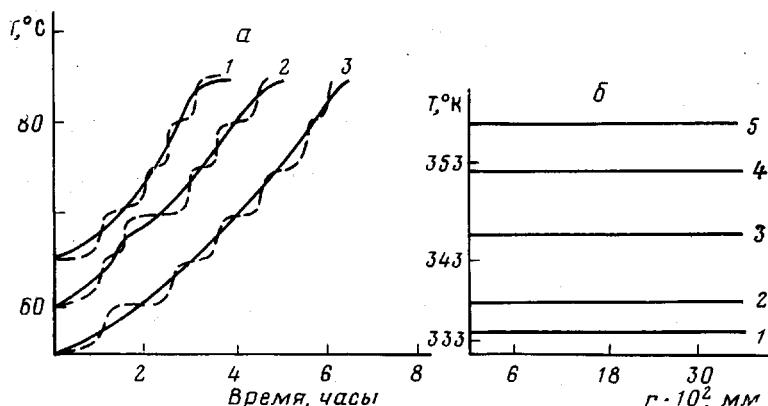


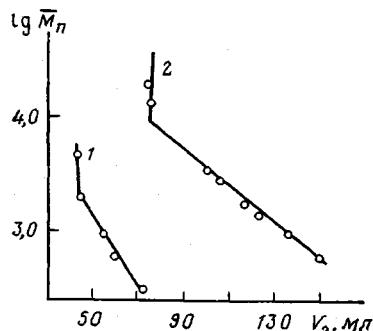
Рис. 3. а – Расчетные (сплошные кривые) и экспериментально осуществляемые (штриховые) оптимальные тепловые режимы сополимеризации; б – пространственно-временное распределение температуры по радиусу гранул:

а: $I_0=0,0273 \text{ моль/л}$; $M_1^0, \text{ моль/л}$: 6,23 (1), 6,06 (2), 5,35 (3); $M_2^0, \text{ моль/л}$: 0,03 (1), 0,152 (2), 0,572 (3); б: $I_0, M_1^0, M_2^0, \text{ моль/л}$: 0,0273; 6,06; 0,152 соответственно; $t=30$ (1), 60 (2), 90 (3), 120 (4), 240 мин. (5)

Система дифференциальных уравнений (1) и (3) с выбранными значениями кинетических и теплофизических констант численно решалась на ЭВМ БЭСМ-6.

Типичные кривые пространственно-временного распределения температуры по радиусу гранулы в процессе полимеризации представлены на рис. 1. При малых величинах радиуса гранул и концентрациях инициатора (рис. 1, а) наблюдается однородное пространственно-временное распределение температуры и глубины реакции. С увеличением радиуса гранул (рис. 1, б, в) и концентрации инициатора (рис. 1, в) наблюдается значительная неоднородность по температуре и глубине реакции. Как видно

Рис. 4. Зависимость логарифма молекулярной массы полиоксиэтиленгликоля от объема элюента для полибутилметакрилатных гелей, синтезированных с 15 вес.% ТГМ-3 (1) и 20 вес.% ТГМ-3, 200 вес.% изоамилового спирта (2) (колонка 20×500 м.м.; элюент — толуол)



(рис. 1, б, в), в центральных слоях скорость реакции возрастает, что приводит к увеличению температуры и глубины реакции, а в наружных слоях гранул температура и глубина возрастают медленно, что связано с малыми скоростями реакции из-за теплоотдачи в окружающую среду стабилизатора сусpenзии.

Неравномерность по температуре и глубине реакции количественно была охарактеризована разностью между максимальным и минимальным значениями температуры и глубины реакции по радиусу гранул при фиксированном значении времени

$$\Delta T = \max T(r_1 t_1) - \min T(r_1 t_1)$$

$$\Delta \alpha = \max \alpha(r_1 t_1) - \min \alpha(r_1 t_1)$$

Зависимости ΔT и $\Delta \alpha$ от начальных условий приведены на рис. 2. Как и следовало ожидать (рис. 2, а), с увеличением концентрации мономеров неравномерность по температуре и глубине реакции растет.

При этом изменение концентрации БМА в меньшей степени влияет на значения величин ΔT и $\Delta \alpha$.

Сильное действие оказывает как концентрация инициатора, так и температура реакции (рис. 2, б). Значительное влияние на величину неоднородностей оказывает размер полимеризующихся частиц, с увеличением радиуса гранул величина ΔT и $\Delta \alpha$ растет (рис. 2, в).

Из данных численного анализа системы уравнений (1), (3) следует, что процесс сополимеризации может протекать без перегревов реакционной смеси лишь при температурах не более 65°, начальной концентрации ТГМ-3 до 1,5 моль/л и концентрации инициатора не более 0,03 моль/л.

Поскольку исходные концентрации сомономеров для реальных случаев синтеза гелей не могут быть нами широко варьированы, поиск температурных режимов реакции, обеспечивающих однородность по температуре и конверсии для гранул, имеющих максимальные размеры, проводили путем варьирования начальной температуры и концентрации инициатора.

Очевидно, что для расчета оптимальных режимов необходимо было выбрать такие значения ΔT и $\Delta \alpha$ и максимальную температуру T_∞ реак-

ции, при соблюдении которых пространственно-временное распределение в ходе реакции было бы однородным.

При этом максимальная температура реакции выбрана из экспериментальных данных, обеспечивающих максимально возможную глубину реакции без нарушения дисперсности смеси.

При выборе оптимального режима сополимеризации искался такой закон изменения $T(t)$, чтобы $T_0 \leq T(t) \leq T_\infty$, а время полимеризации было минимальным при выполнении ограничивающих условий по ΔT и $\Delta\alpha$.

Очевидно, значения ΔT и $\Delta\alpha$ должны выбираться таковыми, чтобы начальные концентрации исходных реагентов соответствовали реально используемым на практике значениям.

Как видно из рис. 2, 6, при $T_0 = 60^\circ$ и $I_0 = 0,03$ моль/л значения ΔT и $\Delta\alpha$ соответственно равны $\Delta T \leq 0,5^\circ$, $\Delta\alpha \leq 0,01$.

Решение системы уравнений (1), (3') с выбранными начальными условиями, соответствующими ограничениям $\Delta T \leq 0,5$, $\Delta\alpha \leq 0,01$, показало, что пространственно-временное распределение практически является однородным.

Проведение полимеризации для разных концентраций ТГМ-3 и инициатора в расчетных режимах (рис. 3) обеспечивает однородное пространственно-временное распределение по температуре и глубине реакции.

Полученные расчетные тепловые режимы сополимеризации были нами использованы для синтеза гелей БМА с ТГМ-3, что обеспечило получение гелей, обладающих наряду с хорошими гель-хроматографическими свойствами для разделения олигомеров (рис. 4) достаточно высокой механической прочностью, тогда как другие тепловые режимы, сопровождающиеся перегревами в ходе сополимеризации, приводили к получению дефектных гранул, разрушающихся в процессе эксплуатации.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3 IV 1978

Всесоюзный научно-исследовательский институт
химических реагентов
и особо чистых химических веществ

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Heitz, H. Winau, Makromolek. Chem., 181, 75, 1970.
2. С. Б. Макарова, Е. А. Гукасова, А. И. Кузнецов, С. П. Давтян, Высокомолек. соед., А18, 2747, 1976.
3. В. В. Кафаров, И. Н. Дорохов, Л. В. Драницников, В. А. Фалин, В. В. Доронин, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 19, 1423, 1976.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
5. С. Б. Макарова, Е. А. Гукасова, Е. В. Егоров, С. П. Давтян, Высокомолек. соед., Б19, 726, 1977.
6. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Л. И. Махонина, Высокомолек. соед., 7, 1417, 1965.
7. Г. В. Королев, Н. Н. Тверогов, Высокомолек. соед., 6, 1006, 1964.
8. С. П. Давтян, Е. А. Гукасова, С. Б. Макарова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 231, 1392, 1976.
9. О. Марек, М. Томка, Акриловые полимеры, «Химия», 1966.
10. Справочник химика, т. 1, «Химия», 1971.