

вая 5), показывает, что ММР полимера б более узкое, чем ММР смеси полимеров (кривые 5 и 6а) – полимера-добавки и контрольного. Следовательно, и в этом случае молекулы полимера-добавки принимают участие в последующей полимеризации.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что автокатализитическое возрастание скорости полимеризации стирола и изобутилена в присутствии катализаторов на основе хлорного олова связано с образованием и накоплением в начальной стадии процесса полимерных цепей с концевыми двойными связями, которые участвуют в образовании наиболее активных катализитических комплексов и дают наиболее стабильные противоионы. Из полученных данных следует также, что полимеры, получающиеся при автокатализической полимеризации, принимают участие в актах роста цепи.

Авторы выражают благодарность А. Л. Изюмникову за помощь в исследовании ММР полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плещ П. Катионная полимеризация. М.: Мир, 1966, гл. 4, 6.
2. Людвиг Е. Б., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 5, с. 1163.
3. Богомолова Т. Б., Гантмахер А. Р. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 2, с. 369.
4. Богомолова Т. Б., Гантмахер А. Р. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1315.
5. Trossarelli L. T., Gampi C., Saini G. J. Polymer Sci., 1959, v. 35, № 128, p. 205.
6. Matsumoto T., Nishioka N., Fujita H. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 1, p. 23.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
19.XII.1980

УДК 541.64:542.952

ТЕПЛОВАЯ ИНЕРЦИОННОСТЬ ПЕРЛИТА И КРИТЕРИАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПОРАХ НАПОЛНИТЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Тоноян А. О., Сурков Н. Ф., Папоян А. Т.,
Давтян С. П., Дьячковский Ф. С., Ениколопян Н. С.

Эксплуатационные свойства наполненных полимерных материалов помимо ряда таких факторов, как равномерное покрытие поверхности наполнителя каталитической системой, надмолекулярная структура полимера в порах наполнителя, адгезия полимера к наполнителю и др., определяются также тепловым режимом реакционной массы и теми температурными неоднородностями, которые могут возникнуть в порах наполнителя при полимеризации. Образование подобных неоднородных температурно-конверсионных полей в отдельных частицах наполнителя может быть связано с высокими скоростями реакции и с низким значением коэффициента теплопроводности в частицах наполнителя. Экспериментальное определение перегревов в частицах наполнителя в процессе самой полимеризации представляется сложной задачей, поэтому в данной работе сделана попытка оценить тепловую инерционность пористого наполнителя в отсутствие полимеризации, а также найти критическую скорость полимеризации, ниже которой температурно-конверсионное поле в ходе полимеризации является однородным.

На рис. 1 приведена схема измерительной ампулы. В ампулу 1 из нержавеющей стали, содержащую пористый наполнитель – перлит 2, через трубку 3 подавали горячий или холодный поток воздуха. Температуру ампулы с перлитом измеряли дву-

мя хромель-копелевыми термопарами, спай 4 одного из которых находился в перлите, а второй 5 был закреплен непосредственно на металлической ампуле. Перлит помещали между двумя металлическими дисками 6, 7 с отверстиями, через которые обеспечивали проникновение содергимого в ампуле перлита. Обогревание системы обеспечивали пропусканием воздуха через кварцевую трубку, расположенную в круглой муфельной печке. Температуру подаваемого воздуха регулировали увеличением или уменьшением напряжения тока через латр и скоростью подачи воздуха.

Ампулу с перлитом нагревали до 110° , охлаждали до необходимой температуры и помещали в калориметрическую ячейку. Температуру в ампуле фиксировали в момент помещения ампулы в ячейку калориметра. В качестве начальной температу-

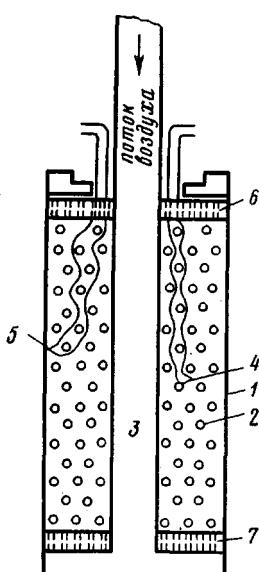


Рис. 1

Рис. 1. Схема измерительной ампулы: 1 – корпус; 2 – перлит; 3 – трубка для подачи воздуха; 4, 5 – термопары соответственно в перлите и на корпусе; 6, 7 – металлические диски с отверстиями

Рис. 2. Зависимость Q от ΔT : 1 – для металлической ампулы без перлита, 2 – при наличии перлита, 3 – при предварительном охлаждении измерительной ампулы

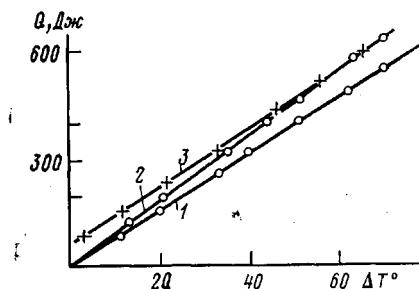


Рис. 2

ры брали среднее между показаниями двух термопар, и при этом скорость подачи воздуха варьировали так, чтобы разброс в показаниях термопар не превышал 1° . Показания термопар записывали на многоточечном ЭПП.

Количество выделившегося тепла при охлаждении ампулы в ячейке калориметра от начальной температуры до температуры калориметра (температуру в калориметре во всех опытах брали 40°) определяли по интегральным показателям микрокалориметра ДАК-11.

Количество тепла, оставшееся в порах перлита после охлаждения, определяли корреляцией между общим количеством тепла, выделившимся при охлаждении, и разностью $\Delta T = T_1 - T_0$, где T_1 – начальная температура ампулы, T_0 – температура калориметра.

На рис. 2 (кривая 1) приведена зависимость количества выделившегося тепла Q от температуры при охлаждении металлической ампулы без перлита. Из наклона прямой $Q = C_1 m_1 (T - T_0)$ определяли величину $C_1 m_1$, равную $7,95 \text{ Дж/К}$ (C_1 – теплоемкость, m_1 – масса металлической ампулы). В эксперименте $m_1 = 16,84 \text{ г}$; с учетом этого для величины C_1 получим $C_1 = 0,46 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$.

Как и следовало ожидать, при наличии перлита (кривая 2) характер линейной зависимости сохраняется, однако величина $C_1 m_1$ больше и соответствует $9,1 \text{ Дж/К}$. Из полученных данных с учетом того, что массу перлита m_2 брали равной $0,43 \text{ г}$, можно определить теплоемкость перлита C_2 . Для этого общее количество тепла, выделившегося в процессе охлаждения, представим в виде

$$Q = C_1 m_1 (T_1 - T_0) + C_2 m_2 (T_1 - T_0) \quad (1)$$

$$Q = (C_1 m_1 + C_2 m_2) (T_1 - T_0) \quad (1')$$

Сопоставление выражения (1') с данными рис. 2 (кривая 2) показывает, что $C_2=2,64$ кДж/кг·К. Полученное значение C_2 соответствует данным работы [1] и примерно на порядок отличается от значения, оцененного нами из данных работы [2] по теплопроводности и температуропроводности перлита, соответственно равного 17–25 кДж/кг·К.

Кривая 3 соответствует опытам, когда после разогревания ампулы до 110° потоком холодного воздуха сначала систему охлаждали до фиксированной температуры и после этого помещали в ячейку калориметра. Как

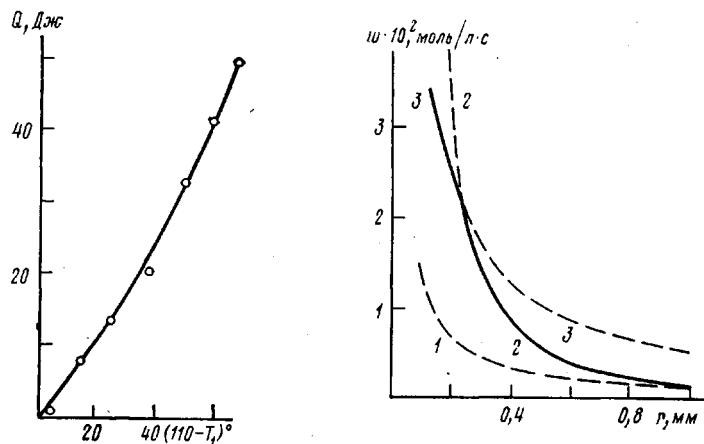


Рис. 3. Зависимость остаточного количества тепла от температурного интервала охлаждения

Рис. 4. Зависимости скорости реакции от радиуса частицек, полученные: 1, 3 – по уравнению (5'), (1 – $\alpha=0,1$; 3 – $\alpha=0,5$ Вт/м²·К); 2 – по уравнению (9')

видно, в этом случае (кривая 3) величина Q меняется не пропорционально ΔT . Наблюдаемая зависимость Q от ΔT связана с тем, что коэффициент теплопроводности внутри перлитовой частички меньше системы в целом. Тогда время тепловой релаксации внутри перлита больше времени охлаждения, и часть тепла остается в порах перлита, тем самым создавая неоднородное распределение температуры по радиусу частицек.

Зависимость остаточного количества тепла, рассчитанного из данных рис. 2, от температурного интервала предварительного охлаждения приведена на рис. 3.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в тепловом отношении пористый наполнитель, в данном случае перлит, является инерционным и в процессе получения наполненных полимеров внутри частицек наполнителя могут возникнуть неоднородные температурно-конверсионные поля и тем самым ухудшить свойства полученных материалов. Поэтому вопрос определения тепловых режимов полимеризации, приводящих к отсутствию градиентов температуры и глубины превращения в гранулах наполнителя, непосредственно может быть связан с конечными свойствами материала и тем самым приобретает важное значение.

С точки зрения температурных и конверсионных градиентов, наиболее неблагоприятные условия реализуются в центральных слоях пористого наполнителя, поэтому необходимо найти такие условия полимеризации, при которых в любой момент времени скорость реакции в центральных слоях наполнителя будет отличаться от соответствующего значения на поверхности не более чем на заданную величину x , выраженную в процентах. Подобный режим полимеризации в порах наполнителя может быть осуществлен следующими требованиями:

1. Во время прогревания пористого наполнителя до заданной температуры количество образовавшегося полимера незначительно.

2. В процессе полимеризации скорость реакции такая, что теплоотвод обеспечивает однородное температурно-конверсионное поле с заданной точностью.

Очевидно, что для вывода первого условия необходимо определить время прогревания наполнителя Δt с наперед заданной точностью x . Ограничиваюсь первым членом ряда, из точного решения задачи об охлаждении сферы [3] получим

$$\langle \Delta T(t) \rangle_r \simeq \langle \Delta T(0) \rangle_r e^{-\frac{n^2 \kappa}{r^2} t}, \quad (2)$$

где $\langle \Delta T(0) \rangle_r$, $\langle \Delta T(t) \rangle_r$ — усредненные по радиусу r начальная и текущая температуры; n — корень уравнения $\operatorname{tg} n = n / \left(1 - \frac{\alpha \cdot r}{\lambda}\right)$; κ , λ , α — коэффициенты температуропроводности, теплопроводности и теплоотдачи соответственно.

Время прогревания частиц наполнителя из уравнения (2) определяется как

$$\Delta t = -r^2 \frac{\ln(1-x \cdot 10^{-2})}{n^2 \kappa} \quad (3)$$

За это время необходимо, чтобы реакция прошла не более чем на x , следовательно

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{\max} \cdot \Delta t \leq (x \cdot 10^{-2}) [M]_0 Q, \quad (4)$$

где $\left(\frac{dq}{dt}\right)_{\max}$ — скорость теплоизделия на участке стационарной скорости полимеризации, Q — тепловой эффект, $[M]_0$ — концентрация мономера.

Выражение (4) с учетом уравнения (3) может быть переписано следующим образом:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{\max} \leq -(x \cdot 10^{-2}) Q [M]_0 \frac{\kappa n^2}{r^2 \ln(1-x \cdot 10^{-2})} \simeq Q \frac{\kappa n^2}{r^2} [M]_0 \quad (5)$$

Для вывода второго условия необходимо оценить разницу температуры ΔT , при которой скорость реакции в порах наполнителя и на поверхности отличается не более чем на x . Воспользуемся тем, что

$$\frac{w(T)}{w(T + \Delta T)} = 1 - (x \cdot 10^{-2}) \simeq e^{-\frac{E}{RT^2} \Delta T}, \quad (6)$$

где $w(T)$ — стационарная скорость полимеризации и может быть задана в виде, рассмотренном в монографии [4], E — эффективная энергия активации.

Из выражения (6) для величины ΔT получим

$$\Delta T \leq (x \cdot 10^{-2}) \frac{RT^2}{E} \quad (7)$$

Подставляя выражение (7) в стационарное решение уравнения теплопроводности имеем

$$\Delta T = \frac{r^2}{6\lambda} \frac{dq}{dt} \quad (8)$$

Из соотношений (7) и (8) максимально допустимая скорость полимеризации определится в виде

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{\max} \leq (x \cdot 10^{-2}) \frac{6\lambda}{r^2} \frac{RT^2}{E} \quad (9)$$

Принимая, что

$$w_{\text{ст}} = \frac{1}{Q} \cdot \frac{dq}{dt}$$

для выражений (5) и (9) окончательно получим

$$w \leq \frac{\alpha n^2}{r^2} [M]_0 \quad (5')$$

$$w \leq (x \cdot 10^{-2}) \frac{6\lambda}{r^2} \frac{RT^2}{EQ} \quad (9')$$

Анализ выражений (5'), (9') свидетельствует о том, что при реальных значениях коэффициента теплопроводности в зависимости от величины радиуса частичек необходимо воспользоваться обеими оценками.

При значениях [5] $E=50$ кДж/моль, $\lambda=4,18 \cdot 10^{-2}$ Вт/м·К, $Q=104,5$ кДж/моль, $T_0=310^\circ$ и при разных α графическое изображение выражений (5') и (9') приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что кривые 2 и 3 зависимости скорости реакции от радиуса частичек, полученные по выражениям (5') и (9'), могут пересекаться, при этом координаты точки пересечения зависят от значения коэффициента теплоотдачи. Поэтому скорость реакции, обеспечивающую однородное температурно-конверсионное поле в порах наполнителя для конкретного значения α , выбирали в соответствии с нижней ветвью кривых (например, для $\alpha=0,418$ Вт/м²·К сплошная часть кривых 2 и 3), полученных по выражениям (5') и (9').

ЛИТЕРАТУРА

- Маричевский И. И., Спектор Б. В. В сб.: Тепло- и массоперенос/Под ред. Лыкова А. В. и Смольского Б. М. М.-Л.: Энергия, 1966, т. 7, с. 82.
- Крупа А. А. Физико-химические основы получения пористых материалов из вулканических стекол. Киев: Вища школа, 1978.
- Юшков П. П. Функции Бесселя и их применение к задачам об охлаждении цилиндра. Минск: Изд-во АН БССР, 1962.
- Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
- Agasaryan A. A., Belov G. P., Davtyan S. P., Eritsyan M. L. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 8, p. 549.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19.XII.1980

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ «САНДВИЧ»-ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОАМИДА

Шалаби С.Э.¹, Габриелян Г. А., Роговин З. А.

Синтез привитых сополимеров поликапроамида (ПКА) является одним из наиболее перспективных методов химической модификации ПКА, позволяющего получить на основе этого доступного полимера волокна,

¹ Национальный научный центр АРЕ (Каир, Докки, Текстильный отдел).