

УДК 541(64+24):542.952:547.39

РЕГУЛИРОВАНИЕ ГЛУБИНЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРОТОЧНОМ ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

© 1999 г. С. П. Давтян*, А. О. Тоноян*, А. А. Радугина**,
Д. С. Давтян*, А. Ф. Абросимов**, В. И. Савченко**

*Международный институт корпорации
101000 Москва, Чистопрудный б-р, 12а

**Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 24.03.98 г.
Принята в печать 07.07.98 г.

Теоретически и экспериментально исследовано влияние величины расхода, смесей инициаторов – дихлоргексипероксидикарбоната, пероксида *трет*-бутила, а также небольших добавок ПММА на глубину превращения, ММ и полидисперсность полимера, образованного в условиях фронтальной полимеризации MMA в проточном цилиндрическом реакторе. Показано, что существенное увеличение глубины превращения и регулирование молекулярно-массовых характеристик достигаются инициированием смесью двух инициаторов, отличающихся энергиями активации реакций их распада, и 10%-ной добавкой ПММА в подаваемую в реактор исходную реакционную смесь.

В предыдущей работе [1] было исследовано влияние природы и концентрации инициатора, температуры и скорости потока на структуру тепловых полимеризационных автоволн, глубину превращения и на молекулярно-массовые характеристики полимера, образованного фронтальной полимеризацией MMA в цилиндрическом проточном реакторе. В частности, было показано, что в зависимости от природы и концентрации инициатора, температуры потока глубина превращения достигает 35–50% от исходной концентрации мономера.

Необходимо отметить, что для высокотемпературных режимов (адиабатический [2–4], фронтальный [4–10]) полимеризации наблюдаемое на практике неполное превращение имеет не термодинамическую (равновесие полимер–мономер), а кинетическую природу. На самом деле в ходе неизотермической полимеризации интенсивное повышение температуры реакции приводит к быстрому “выгоранию” инициатора задолго до исчерпания мономера из реакционной смеси вследствие того, что из-за больших значений энергий активации константа скорости реакции распада инициа-

тора увеличивается намного сильнее, чем константы скорости реакций роста и гибели цепей. Тем не менее при прочих равных условиях предельная глубина превращения определяется природой как инициатора, так и мономера. При высокотемпературных режимах полимеризации предельная глубина превращения зависит от функциональности мономера. Она должна быть выше при образовании разветвленных и сетчатых полимеров, поскольку в этом случае подвижность макрорадикалов, связанных одним концом с полимерной сеткой, существенно меньше, чем линейных цепей. Очевидно, что ограничение подвижности макрорадикалов приводит к уменьшению скорости бимолекулярной гибели цепей и соответственно к увеличению предельной глубины превращения.

По всей вероятности, этим можно объяснить, что при фронтальной полимеризации метакриловой кислоты [8], акриламида [7, 9] в зависимости от начальных условий проведения реакции глубина превращения достигает 60–90% (0.6–0.9).

Глубина превращения существенно зависит и от прилагаемых к системе внешних давлений. В работе [5] показано, что при фронтальной полимеризации MMA под давлениями от 2 до 4 кбар конверсия возрастает с 0.85 до практически полного превращения мономера в полимер.

Использование высоких давлений для процессов получения линейных полимеров в условиях фронтальной полимеризации не целесообразно как по чисто техническим, так и по экономическим причинам. Между тем, проблема существенного повышения предельной глубины превращения для процессов фронтальной полимеризации имеет большое практическое значение.

Поэтому в настоящей работе на примере фронтальной полимеризации MMA в цилиндрическом проточном реакторе нами теоретически и экспериментально исследованы возможности увеличения глубины превращения и регулирования ММ характеристики.

Методика эксперимента, очистка исходных веществ подробно описаны в работе [1].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОНЕЧНОЙ ГЛУБИНЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Рассмотрим радикальную фронтальную полимеризацию MMA в цилиндрическом реакторе. Полная система уравнений, описывающих изменение температуры T , концентрации мономера M , макрорадикалов R , инициаторов (I_i , $i = 1, 2, 3$) и моментов MMP для стационарного состояния имеет следующий вид:

$$a\left(\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dT}{dr}\right) - \frac{Ur_0dT}{r} - q\frac{Ur_0dM}{r} = 0$$

$$-\frac{Ur_0dM}{r} = k_pRM$$

$$\frac{Ur_0dR}{r} = 2\sum_{i=1}^3 k_i I_i - k_0 R^2$$

$$-\frac{Ur_0dI_i}{r} = k_i I_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

$$-\frac{Ur_0dR_1}{r} = k_pMR - k_0RR_1$$

$$\frac{Ur_0dL}{r} = 2\sum_{i=1}^3 k_i I_i - \frac{1}{2}k_0 R^2$$

$$\frac{Ur_0dL_1}{r} = k_pMR$$

$$\frac{Ur_0dL_2}{r} = k_pM(R + 2R_1) - k_0R_1R_2,$$

где $R = \sum_0^\infty Ra$, $R_1 = \sum_0^\infty aRa$, $L = \sum_0^\infty La$, $L_1 = \sum_0^\infty aLa$, $L_2 = \sum_0^\infty a^2 La$ – нулевые первый и второй моменты MMP; $L_j = R_j + P_j$, R_j , P_j – концентрации “живых” и “мертвых” макромолекул длиною j ; Ur_0 – скорость подачи реагентов на входе в реактор ($r = r_0$); r – координата вдоль радиуса цилиндра $r_0 \leq r \leq r_1$; a – коэффициент температуропроводности; q – тепловой эффект реакции.

Границные и начальные условия для системы (1) имеют вид

$$r = r_0; \quad T = T_h; \quad M = M_0;$$

$$R = R_1 = L = L_1 = L_2 = 0; \quad (2)$$

$$I = (I_i)_0 \quad (i = 1, 2, 3) \quad r = r_1; \quad dT/dr = 0$$

Здесь T_h – температура реагентов на входе в реактор; M_0 , $(I_i)_0$ ($i = 1, 2, 3$) – начальные концентрации мономера и инициаторов.

Систему (1) с граничными и начальными условиями (2) изучали численно и приближенно аналитическими методами.

Для численного счета использовали значения кинетических и теплофизических параметров, характерных для полимеризации MMA под действием дициклогексилпероксидацетата (ДЦПК), пероксида бензоила и пероксида *трет*-бутила.

Скорость подачи реагентов в реактор задавали так, чтобы зона реакции была достаточно удалена от входа в него. Подобная ситуация позволяет с достаточной точностью считать, что полимеризационный фронт является плоским.

Приближенная формула для расчета конечной глубины превращения при инициировании полимеризации одним инициатором в предположении узости зоны реакции и квазистационарности по радикалам (оба указанных предположения вы-

полняются; см. например, работы [11–13]) для достаточно удаленного от центра фронта имеет вид

$$\frac{T_k - T_n}{qM_0} = \frac{M_0 - M_k}{M_0} \quad (3)$$

Здесь M_k – остаточная концентрация мономера; T_k – конечная температура полимеризационной волны, которая находится решением трансцендентного уравнения:

$$\frac{T_k - T_n}{qM_0} = 1 - \exp \left\{ -2 \left(\frac{2I_0}{k_n^0 k_o^0} \right)^{1/2} k_p^0 \times \right. \\ \left. \times \exp \left[-\frac{E_p - \frac{1}{2}(E_n - E_o)}{RT_k} \right] \right\}, \quad (4)$$

где k_p^0 , k_n^0 , k_o^0 , E_p , E_n , E_o – предэкспоненциальные множители и энергии активации роста, инициирования и обрыва цепей.

Расчет глубины превращения по выражениям (3), (4) и сопоставление с результатами численного анализа системы (1), (2) показали, что ошибка не превышает нескольких процентов. Например, при $(I_1)_0 = 0.005$ моль/л глубина превращения равна 0.4 (по формулам (3), (4)) и 0.425 (численно).

Проведенный численный анализ системы (1) с граничными и начальными условиями (2) и расчет по приближенным выражениям (3), (4) позволяют сделать следующий вывод: конечная глубина превращения зависит от природы инициатора и слабо связана с его концентрацией.

При использовании смеси двух инициаторов приближенную формулу (4) можно использовать последовательно: сначала для одного инициатора, распадающегося при низких температурах, а затем для второго – высокотемпературного. При этом в качестве начальной температуры для второго инициатора используется конечная температура, полученная для низкотемпературного.

Для концентрации инициаторов $(I_1)_0 = (I_2)_0 = 0.005$ моль/л для конечной глубины превращения по формуле (4) получим 0.72, а численно 0.73.

Численный расчет системы (1), (2) и анализ выражения (4) при инициировании фронтальной полимеризации смесью двух инициаторов, позволяют сделать следующие выводы.

Конечная глубина превращения определяется энергией активации реакции распада высокотемпературного инициатора и слабо зависит от ини-

циаторов, распадающихся при низких температурах. Если в исходную реагирующую смесь добавить небольшие количества полимера, то будет увеличиваться конечная глубина превращения.

Положительное действие добавок полимера происходит по двум причинам. Часть выделившегося в ходе реакции тепла расходуется на разогрев добавленного полимера, что приводит к снижению конечной температуры полимеризационной волны и, следовательно, к снижению скорости распада инициатора. Добавки полимера также вызывают уменьшение скорости бимолекулярной гибели цепей вследствие увеличения вязкости и усиления гель-эффекта. Так, при 10%ном содержании полимера в исходной реакционной среде и использовании двух инициаторов глубина превращения может быть доведена до 0.93.

При численном анализе и расчетах по выражению (4) гель-эффект учитывался по зависимости константы скорости гибели цепей от глубины превращения, полученной в работе [3].

Рассмотрим возможность регулирования ММ и полидисперсности полимера в условиях фронтальной полимеризации.

Среднечисленная M_n и среднемассовая M_w молекулярные массы определяются как

$$M_n = \frac{\sum_{0}^{\infty} aLa}{\sum_{0}^{\infty} La}, \quad M_w = \frac{\sum_{0}^{\infty} a^2 La}{\sum_{0}^{\infty} aLa}$$

а полидисперсность

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{\sum_{0}^{\infty} a^2 La \sum_{0}^{\infty} La}{\left(\sum_{0}^{\infty} aLa \right)^2}$$

Среднечисленная ММ достаточно точно может быть вычислена по выражениям

$$M_n = \frac{M_0 - M_k}{3} \quad \text{для диспропорционирования} \quad (5)$$

$$2 \sum_{1}^{1} (I_i)_0$$

$$M_n = \frac{M_0 - M_k}{3} \quad \text{для рекомбинации} \quad (6)$$

$$\sum_{1}^{1} (I_i)_0$$

Выражение для полидисперсности может быть получено из системы (1) при использовании принципа квазистационарных концентраций [11–13] для моментов ММР

$$\frac{M_w}{M_n} = \left(\frac{M_w}{M_n} \right)_0 + \frac{I_0}{(M_0 - M_k)^2} \frac{3(k_p M_k)^2}{2k_o U r_0} (r^2 - r_{fp}^2), \quad (7)$$

где $(M_w/M_n)_0$ – полидисперсность в зоне реакции; r_{fp} – координата фронта. Значения констант скорости k_p и k_o берутся при конечной температуре $T = T_k$.

Соотношение получено для гибели цепей по механизму рекомбинации; в случае диспропорционирования второе слагаемое в выражении (7) необходимо умножить на 4/3.

Значение полидисперсности в любой точке реактора за зоной реакции можно вычислить по выражению (7). В частности, видно, что с повышением начальной концентрации инициатора полидисперсность растет, а увеличение глубины превращения или скорости подачи приводят к уменьшению M_w/M_n . Как видно из выражения (7), полидисперсность линейно зависит от r_{fp}^2 . Численный анализ системы (1), (2) подтверждает, что выражения (5)–(7) позволяют с достаточно высокой точностью определить молекулярно-массовые характеристики полимера, образованного при фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров в проточном цилиндрическом реакторе.

При использовании двух инициаторов $(I_1)_0 + (I_2)_0 = 0.005$ моль/л и $r_1 = 1$ см, $r_2 = 20$ см, а также $Ur_0 = 0.912$ см/мин, конечная глубина превращения составляет 0.75, а полидисперсность в случае рекомбинации равна 4.2. Добавка 10% полимера в исходную реагирующую смесь приводит к увеличению глубины превращения до 90–95% с полидисперсностью образовавшегося полимера, равной 2.6.

Таким образом, численный расчет систем (1), (2) и анализ выражений (3)–(7) позволяют считать, что при фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров в цилиндрических реакторах непрерывного действия можно регулировать глубину превращения, а также ММ и полидисперсность полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Кинетические закономерности высокотемпературных тепловых режимов полимеризации (фронтальная и адиабатическая) определяются

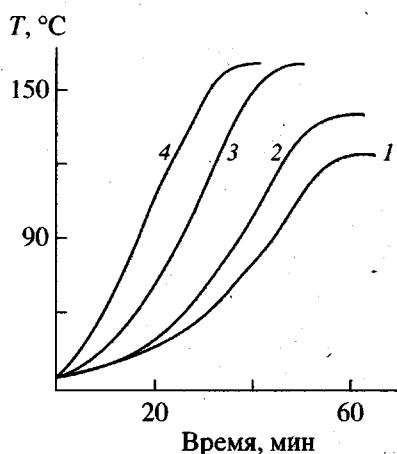


Рис. 1. Влияние добавки ПММА на кинетику адиабатической полимеризации ММА под действием 0.005 моль/л ДЦПК. Добавка ПММА 0(1); 5(2), 10(3) и 20% (4).

“выгоранием” инициатора и во многом идентичны. Поэтому методически проще вначале теоретические результаты проверять в адиабатическом режиме, а затем в автоволновых условиях в цилиндрическом проточном реакторе.

Влияние добавок ПММА на кинетику адиабатической полимеризации ММА в присутствии ДЦПК представлено на рис. 1. Видно, что добавки полимера в количестве до 10–13% практически не влияют на начальную скорость полимеризации, при этом текущая скорость и предельная температура разогрева возрастают. Эти результаты свидетельствуют об усилении гель-эффекта в условиях адиабатического подъема температуры полимеризации. Тот факт, что увеличение текущей скорости полимеризации более заметно при относительно низких температурах, свидетельствует о достаточно сильной зависимости вязкости реакционной среды от температуры. Поэтому при высоких температурах достаточно большая подвижность макрорадикалов обеспечивает кинетическую область реакции обрыва цепей и в результате происходит выравнивание скоростей полимеризации. Действительно, при добавке полимера более 10–13% (рис. 1, кривая 4) наблюдается сильное увеличение начальной и текущей скоростей полимеризации при температурах до 80–100°C; при более высоких температурах скорость реакции не зависит от количества введенного полимера. По этой же причине предельные температуры адиабатического разогрева для кривых 3, 4 одинаковы.

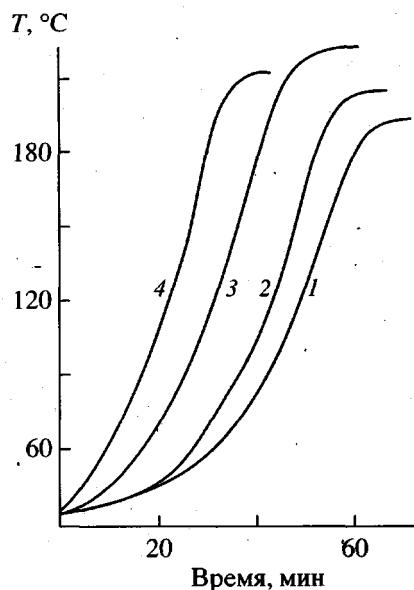


Рис. 2. Кинетические кривые адиабатической полимеризации MMA под действием смеси ДЦПК с пероксидом *трет*-бутила. [ДЦПК] + [пероксид *трет*-бутила] = 0.005 + 0.005 моль/л. Добавка ПММА 0(1), 5(2), 10(3) и 20% (4).

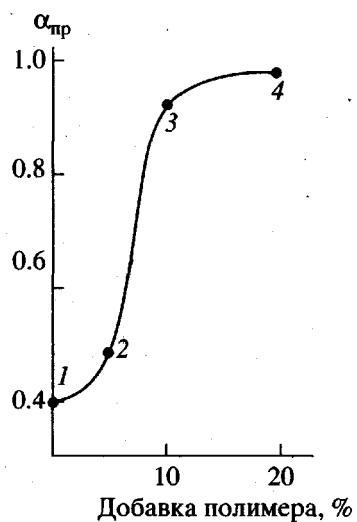


Рис. 3. Зависимость предельной глубины превращения от содержания ПММА; 1 - [ДЦПК] = 0.005 моль/л; 2 - [ДЦПК] = 0.005 моль/л, ПММА 5%; 3 - [ДЦПК] + [пероксид *трет*-бутила] = 0.005 + 0.005 моль/л, ПММА 10%; 4 - [ДЦПК] + [пероксид *трет*-бутила] = 0.005 + 0.005 моль/л, ПММА 20%.

Глубина превращения для опытов, приведенных на кривых 1-4 рис. 1 составляет 0.4; 0.49; 0.63; 0.71 соответственно. Предельная температура адиабатического разогрева нелинейно зависит от глубины превращения. Этот факт свидетель-

ствует о том, что часть реакционного тепла расходуется на разогрев добавленного ПММА.

Кинетические кривые адиабатической полимеризации MMA под действием смеси ДЦПК + + пероксид *трет*-бутила приведены на рис. 2. Как и в предыдущем случае, с увеличением количества добавленного полимера наблюдается ускорение полимеризации в области низких температур. Повышение текущей температуры реакции приводит к частичному нивелированию ускоряющего действия гель-эффекта, вызванного добавками ПММА. Глубина превращения при инициировании смесью ДЦПК с пероксидом *трет*-бутила для опытов, представленных на рис. 2 (кривые 1-4), составляет 0.70; 0.79; 0.92 и 0.98.

Анализ данных по влиянию ПММА на глубину превращения при инициировании ДЦПК и смесью ДЦПК с пероксидом *трет*-бутила (рис. 3) показывает, что наиболее эффективно использование добавок ПММА в количестве 10–13% от количества мономера.

Таким образом, качественное согласие результатов адиабатической полимеризации MMA с теоретическим анализом позволяет считать, что регулирование выхода и молекулярно-массовых характеристик в процессах фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров может быть осуществлено с использованием смеси двух инициаторов, отличающихся энергиями активации реакций их распада и добавками растворенного в мономере 10% полимера.

Здесь необходимо также отметить, что улучшение молекулярно-массовых характеристик полимера, образованного в ходе фронтальной полимеризации, может быть достигнуто увеличением лишь глубины превращения. Действительно, как видно из выражения (7), если конечная концентрация мономера достаточно мала, то значение полидисперсности на выходе из реактора будет близко к значению его в зоне реакции, так как при $M_k \rightarrow 0$, второе слагаемое в выражении (7) также стремится к нулю. Этот вывод имеет простой физический смысл: пропорционально уменьшению остаточной концентрации мономера уменьшается скорость образования сверхвысокомолекулярных макромолекул за зоной реакции.

Фронтальную полимеризацию MMA в цилиндрическом реакторе проводили под действием смеси ДЦПК и пероксида *трет*-бутила в присутствии 10–13% ПММА, имеющего $M_n 7 \times 10^4$, заранее растворенного в MMA. Влияние скорости подачи мономера на величину адиабатического разогрева ΔT , глубину превращения, M_n и полидисперсность представлено в таблице.

Влияние расхода мономера и добавок полимера на характеристики фронтальной полимеризации ММА в присутствии смеси инициаторов

Опыт №	Скорость потока, л/ч	[ДЦПК] + [пероксид <i>трет</i> -бутила], моль/л	Количество добавленного полимера, %	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Глубина превращения	$M_n \times 10^{-4}$	$\frac{M_w}{M_n}$
1	3.5	0.0073 + 0.0043	10	195	0.92	5.4	2.4
2	6.0	0.0073 + 0.0043	10	191	0.9	5.5	2.3
3	6.0	0.0073 + 0.0043	0	146	0.68	4.2	2.8
4	8.0	0.0073 + 0.0043	10	195	0.92	5.4	2.3
5	12	0.0073 + 0.0043	13	196	0.93	4.9	2.3
6	20	0.0073 + 0.0043	10	195	0.92	5.4	2.3
7	6.0	0.005 + 0.005	10	194	0.91	7.9	2.2

Видно, что инициирование полимеризации смесью ДЦПК с пероксидом *трет*-бутила приводит к существенному росту глубины превращения, а при добавках в исходную реакционную смесь 10–13% ПММА конверсия возрастает до 90–93%.

Увеличение глубины превращения в свою очередь благоприятно сказывается на молекулярно-массовых характеристиках образовавшегося полимера. Полученный ПММА имеет ширину ММР, равную 2.2–2.4, при этом, как и следовало ожидать, при высоких конверсиях полидисперсность слабо зависит от скорости подачи. ММ также можно регулировать путем уменьшения исходных концентраций используемых инициаторов.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов позволяют заключить, что при фронтальной радикальной полимеризации ММА в проточном цилиндрическом реакторе может быть получен полимер с необходимой глубиной превращения и удовлетворительными молекулярно-массовыми характеристиками. Однако остается открытым один из важных вопросов, связанных с эксплуатационными характеристиками, а именно, с устойчивостью работы реактора в зависимости от разнохарактерных возмущений, возникающих в процессе его работы. Этот аспект проблемы будет освещен в дальнейших наших публикациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Абросимов А.Ф., Савченко В.И. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 232.

2. Куварина Н.М., Тоноян А.О., Алексанян Г.Г., Прут Э.В., Давтян С.П., Жаров А.А., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 1005.
3. Давтян С.П., Гукасова Е.А., Макарова С.Б., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 6. С. 1392.
4. Давтян С.П., Жирков П.А., Вольфсон С.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 251.
5. Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 1. С. 160.
6. Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 239. № 1. С. 379.
7. Pojman J.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1996. V. 92. № 16. P. 2825.
8. Pojman J.A., Willis Y., Fortenberry D., Ilyashenko V., Khan A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. P. 643.
9. Pojman J.A., Curts G., Ilyashenko V.M. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 3783.
10. Алексанян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Давтян С.П., Прут Э.В., Розенберг Б.А., Шкадинский К.Г., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 4. С. 913.
11. Лебедева М.И., Давтян С.П. // Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1981.
12. Давтян С.П., Гельман Е.А., Калян А.А., Тоноян А.О., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 2. С. 380.
13. Гельман Е.А., Калян А.А., Давтян С.П., Вольперт А.И. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 6. С. 1390.

**Control of the Monomer Conversion
and the Polymer Molecular-Mass Characteristics
During the Frontal Polymerization of Methyl Methacrylate
in a Cylindrical Flow Reactor**

S. P. Davtyan*, A. O. Tonoyan*, A. A. Radugina, D. S. Davtyan*, A. F. Abrosimov**,
and V. I. Savchenko****

*International Corporation Institute,
Chistoprudnyi bul. 12a, Moscow 101000 Russia

**Institute of Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—Effects of the reagent consumption rate, type of the initiator (dicyclohexylperoxydicarbonate or its mixtures with *tert*-butyl peroxide), and small PMMA additives on the degree of monomer conversion and the molecular mass and polydispersity of a polymer formed during the frontal radical polymerization of methyl methacrylate in a cylindrical flow reactor were theoretically and experimentally studied. It is found that a significant increase in the degree of conversion is achieved and a reliable control of the molecular-mass characteristics of the product is provided if the reaction is initiated by a mixture of two initiators, having different decay activation energies, and the initial reaction mixture contains a 10% PMMA additive.