

УДК 541.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Б. ХАНУКАЕВ, М. А. КОЖУШНЕР,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

ТЕОРИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ФРОНТА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Недавно ⁽¹⁾ экспериментально обнаружено явление распространения фронта полимеризации в метилметакрилате (ММА). В работе ⁽²⁾ были получены выражения для скорости распространения и ширины фронта в реакции фронтальной полимеризации при условии, что скорость иницирования можно считать постоянной, т. е. если за время реакции инициатор не успеет существенно израсходоваться. Однако больший интерес представляет случай, когда начальная концентрация инициатора мала, и максимальная степень превращения будет ограничиваться недостатком свободных радикалов. При этом реакция может не дойти до той стадии, когда у ряда веществ (например, у олигомеров ⁽³⁾) наступают диффузионные и стерические затруднения в реакции полимеризации, описываемые ростом эффективной энергии активации с глубиной превращения.

В предлагаемой работе одномерная задача о распространении фронта полимеризации в конденсированной фазе рассматривается с учетом выгорания инициатора, когда степень превращения $\eta < 1$.

Запишем кинетические уравнения процесса иницированной полимеризации в системе координат, связанной с фронтом реакции, причем в уравнении для концентрации продукта реакции η учтем автоускорение вследствие гель-эффекта ⁽³⁾

$$\frac{dI}{dx} = -\frac{k_{i0}}{u} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) I, \quad (1)$$

$$\frac{d\eta}{dx} = \frac{k_{p0}}{u} \sqrt{\frac{k_{i0}}{k_t}} \sqrt{I} (1-\eta) (1+\alpha\eta) \exp\left(-\frac{E_i+2E_p}{2RT}\right), \quad (2)$$

где I — концентрация инициатора, k_{i0} — константа скорости иницирования, E_i — энергия активации иницирования, T — температура, η — относи-

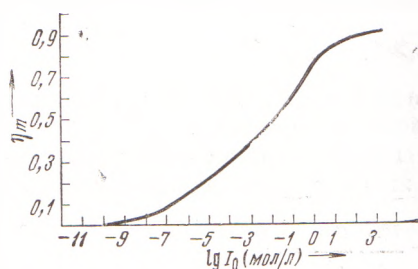


Рис. 1

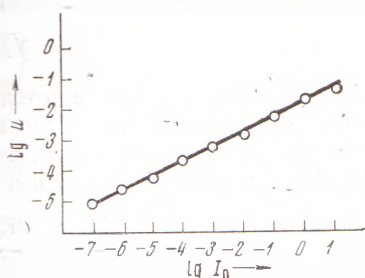


Рис. 2

тельная концентрация продукта полимеризации, k_{p0} — константа скорости роста полимерной цепи, E_p — энергия активации роста цепи, u — скорость фронта. Уравнение (2) записано в квазистационарном приближении, при котором концентрация свободных радикалов имеет вид:

$$R^* = \sqrt{k_{i0}/k_t} \sqrt{I} \exp(-E_i/2RT). \quad (3)$$

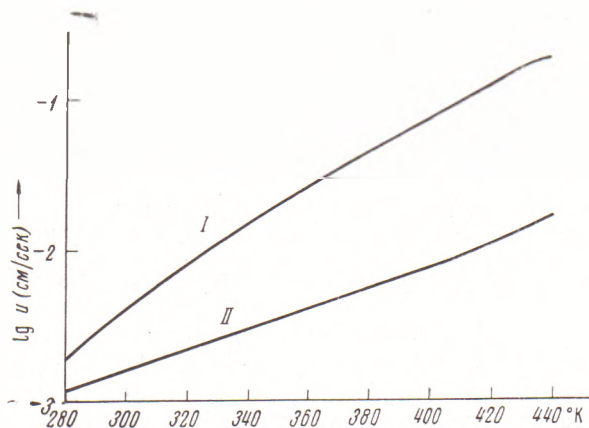


Рис. 3. Зависимость $u(T_0)$ при $\eta_m=1$ (I) и та же зависимость при $I_0=10^{-2}$ мол/л, т. е. $\eta_m < 1$ (II)

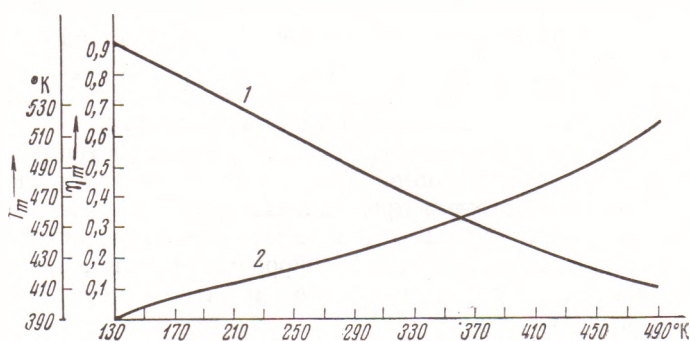


Рис. 4. Зависимость η_m (I) и T_m (2) от начальной температуры

Множитель $1+\alpha\eta$ ответствен за автоускорение, при $\alpha=0$ автоускорения нет.

Условия квазистационарности, приведенные в работе (2) выглядят так: $k_i/k_p \gg 1$ и $\sqrt{I_0 k_i/k_i} \gg 1$, где $k_p = k_{p0} \exp(-E_p/RT)$, $k_i = k_{i0} \exp(-E_i/RT)$, I_0 — начальная концентрация инициатора. Учитывая, что инициатор расходуется, второе из этих условий заменим следующим:

$$\sqrt{I k_i/k_i} \gg 1. \quad (4)$$

Очевидно, условие (4) нарушается, когда $I \simeq k_i/k_i$. Обычно отношение k_i/k_i достаточно мало, чтобы почти до полного выгорания инициатора можно было считать (4) выполненным, что мы в дальнейшем и предполагаем.

Уравнение теплопроводности в той же системе координат имеет вид:

$$\kappa \frac{d^2 T}{dx^2} - u \frac{dT}{dx} + \frac{uL}{c} \frac{d\eta}{dx} = 0. \quad (5)$$

Здесь κ — коэффициент температуропроводности, L — тепловой эффект реакции, c — теплоемкость. После интегрирования уравнения (5) с граничными условиями перед фронтом $T(x=-\infty)=T_0$, $\eta(x=-\infty)=0$, $\frac{dT}{dx}(x=-\infty)=0$ получаем:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{u}{\kappa} (T-T_0) - \frac{uL}{c\kappa} \eta. \quad (6)$$

Используя предположение, что температура в зоне реакции близка к максимальной $T_m = T_0 + \frac{L}{c} \eta_m$, где η_m — максимальная степень превращения, можно вместо (6) записать (⁴, ⁵):

$$\frac{dT}{dx} = \frac{uL}{c\kappa} (\eta_m - \eta). \quad (7)$$

Поделив (2) на (1), получим уравнение, связывающее η с I :

$$\exp\left(-\frac{E_i - 2E_p}{2RT}\right) \frac{d\eta}{(1-\eta)(1+\alpha\eta)} = -\frac{k_{p0}}{\sqrt{k_{i0}k_t}} \frac{dI}{\sqrt{I}}. \quad (8)$$

Интервал температур, в котором происходит реакция $\Delta T \ll T_m - T_0$, поэтому мы можем считать, что реакция происходит при некоторой средней температуре T_c , близкой к T_m . Это позволяет проинтегрировать уравнение (8) и получить приближенную зависимость η от I в зоне реакции:

$$\sqrt{I} = \sqrt{I_0} \left(\ln \frac{1+\alpha\eta_m}{1-\eta_m} \right)^{-1} \ln \left(\frac{1+\alpha\eta_m}{1-\eta_m} \frac{1-\eta}{1+\alpha\eta} \right). \quad (9)$$

В (9) T_c не фигурирует, так как оно выражено через η_m . Разделив (1) на (7) и интегрируя с учетом (9), можно получить

$$\begin{aligned} 2(1-\eta_m) \int_0^{\ln \frac{1+\alpha\eta_m}{1-\eta_m}} \frac{dx}{x} (e^x - 1) \bigg/ \left(\alpha \frac{1-\eta_m}{1+\alpha\eta_m} e^x - 1 \right) = \\ = k_{i0} \frac{c\kappa}{u^2 L} \int_{I_0}^{T_m} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) dT. \end{aligned} \quad (10)$$

Затем разделим (2) на (7) и проинтегрируем по η от 0 до η_m , а по T от T_0 до T_m , в результате чего получим:

$$\begin{aligned} \frac{1-\eta_m}{\alpha+1} \ln \frac{1+\alpha\eta_m}{1-\eta_m} \int_0^{\ln \frac{1+\alpha\eta_m}{1-\eta_m}} \frac{dx}{x} (e^x - 1) \bigg/ \left(\alpha \frac{1-\eta_m}{1+\alpha\eta_m} e^x + 1 \right) = \\ = k_{p0} \sqrt{\frac{k_{i0}I_0}{k_t}} \frac{c\kappa}{u^2 L} \int_{I_0}^{T_m} \exp\left(-\frac{E_i + 2E_p}{2RT}\right) dT. \end{aligned} \quad (11)$$

Уравнения (10) и (11) представляют собой систему алгебраических уравнений для η_m и u . Так, разделив (11) на (10), и вычислив интегралы в правой части, получим трансцендентное уравнение для зависимости η_m от I_0 :

$$\frac{1}{\alpha+1} \ln \frac{1+\alpha\eta_m}{1-\eta_m} = \frac{2k_{p0}\sqrt{I_0}}{\sqrt{k_{i0}k_t}} \frac{2E_i}{E_i+2E_p} \exp\left(\frac{E_i-2E_p}{2RT_m}\right). \quad (12)$$

Зная η_m , легко из (10) или (11) найти скорость фронта полимеризации

$$u = \left\{ \frac{2k_{p0}\sqrt{k_{i0}I_0} c\kappa R T_m^2}{\sqrt{k_t} L (E_i + 2E_p)} \frac{\exp(-(E_i + 2E_p)/2RT_m)}{F(\eta_m, \alpha)} \right\}^{1/2}, \quad (13)$$

где

$$F(\eta_m, \alpha) = \frac{1 - \eta_m}{\alpha + 1} \ln \frac{1 + \alpha \eta_m}{1 - \eta_m} \int_0^{\ln \frac{1 + \alpha \eta_m}{1 - \eta_m}} \frac{dx}{x} (e^x - 1) / \left(\alpha \frac{1 - \eta_m}{1 + \alpha \eta_m} e^x + 1 \right). \quad (14)$$

В самом общем случае интеграл в (14) не берется в табулированных функциях. Если же реакция не доходит до стадии возникновения гель-эффекта, или же гель-эффект отсутствует ($\alpha=0$), то

$$F(\eta_m) = (1 - \eta_m) \ln \frac{1}{1 - \eta_m} \left[E_i \left(\ln \frac{1}{1 - \eta_m} \right) - \ln \ln \frac{1}{1 - \eta_m} - C \right], \quad (14')$$

где $C=0,577$ — постоянная Эйлера.

Кратко исследуем зависимости u и η_m от I_0 и T_0 . Из уравнения (12) видно, что η_m слабо (логарифмически) зависит от I_0 . На рис. 1 изображена эта зависимость для фронтальной полимеризации ММА при $T_0=300^\circ \text{K}$, где следующие константы: $k_{i0}=3 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, $E_i=29\,600 \text{ кал/моль}$, $k_{p0}=8,7 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$, $E_p=4700 \text{ кал/моль}$, $L=13\,300 \text{ кал/моль}$, $k_t=6,15 \cdot 10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$. Поскольку η_m , а следовательно, и T_m логарифмически зависят от I_0 , то из формул (13) и (14) вытекает, что скорость u должна степенным образом зависеть от I_0 . На рис. 2 показана зависимость u от I_0 . Согласно графику, она имеет вид: $u \sim I_0^\alpha$, где $\alpha=0,48$. В работе (1) экспериментально получено $\alpha=0,36$.

Следует отметить одно важное обстоятельство. Если экзотермическая реакция идет до конца, то $T_m=T_0+L/c$ и из (13) видно, что u резко зависит от T_0 , $u \sim \exp[-E/R(T_0+L/c)]$. Однако в случае, если концентрация инициатора ограничивает максимальное превращение η_m , из (12) видно, что при изменении T_0 T_m меняется слабо (логарифмически), поскольку η_m уменьшается с ростом T_0 . Следовательно, в данном случае u слабо меняется с T_0 . Для ММА зависимость $u(T_0)$ изображена на рис. 3. При $T_0=300^\circ \text{K}$ и $I_0=10^{-2} \text{ мол/л}$ согласно (12), (13) $\eta_m=0,47$; $u=1,7 \cdot 10^{-3} \text{ см/сек}$, а численный расчет, проведенный В. Л. Бодневой и Э. В. Прутом, дает $\eta_m=0,465$, $u=2 \cdot 10^{-3} \text{ см/сек}$.

В заключение выражаем искреннюю признательность Б. В. Новожилову за плодотворное обсуждение работы.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 VII 1973

Горисский физико-технический центр
Академии наук АрмССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Чечило, Р. Я. Хвиливидский, Н. С. Ениколопан, ДАН, 204, 1480 (1972). ² Б. Б. Ханукаев, М. А. Кожушнер и др., Физика горения и взрыва, 10, № 1 (1973). ³ А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967. ⁴ Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 12, 100 (1938). ⁵ Б. В. Новожилов, ДАН, 141, 151 (1961).