

Н. М. ЧЕЧИЛО, Р. Я. ХВИЛИВИЦКИЙ,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

О ЯВЛЕНИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

При исследовании реакции полимеризации метилметакрилата (ММА) под высоким давлением (до 5000 атм.) экспериментально установлено явление пространственного распространения реакции полимеризации (р.р.п.). Иницированная в локальном объеме реакция полимеризации с определенной скоростью волной распространяется по всему объему, занятому реакционной смесью. Можно было предположить, что подобное распространение фронта полимеризационной волны (ф.п.в.) связано с диффузией активных центров (низкомолекулярных радикалов) из реакционной зоны в близлежащий слой с последующим иницированием реакции в этом слое. Однако приближенная оценка скорости распространения ф.п.в. по этому механизму приводит к гораздо меньшим величинам, чем экспериментально наблюдаемая скорость. Это дает основание считать, что распространение ф.п.в. по холодной реакционной смеси вероятнее всего имеет тепловую природу подобно нормальному (ламинарному) распространению пламени. Согласно этому механизму явление р.р.п. можно представить так. Если иницировать начало реакции в некотором слое реакционной смеси до больших скоростей, то произойдет быстрый разогрев этого слоя теплом реакции. За счет теплопроводности осуществляется подогрев следующих близлежащих слоев реакционной смеси и иницирование начала быстрой реакции в них. Так, в результате последовательного подогрева реакционной смеси теплом реакции происходит перемещение зоны реакции по всему объему.

Р.р.п. изучалось термометрическим методом, что стало практически возможным в связи с быстрым ростом температуры во фронте реакции. Наблюдение за распространением (сверху вниз для предотвращения конвекции) иницированной перекисью бензоила реакции полимеризации ММА проводилось при помощи неподвижно установленных по объему на определенных расстояниях друг от друга медно-константановых микротермопар. Сигналы от термопар записывались на диаграммной ленте потенциометра. Зная расстояния между термопарами и определяя по диаграмме потенциометра время запаздывания определенной фазы реакции в точках наблюдения, определялась скорость р.р.п. Изменение объема, сопровождающее протекание реакции при постоянном давлении, компенсировалось подачей исходной смеси навстречу движущемуся ф.п.в. Измерения показали практическое отсутствие градиента температуры в центральной части поперечного (перпендикулярного направлению распространения) сечения ампулы во время прохождения через него ф.п.в. в сравнении с градиентом в направлении р.р.п. Это свидетельствует о том, что в условиях опытов реализовалось адиабатическое р.р.п. (т. е., что ф.п.в. можно считать плоским), а измеренная выше описанным методом скорость перемещения ф.п.в. является нормальной скоростью р.р.п. относительно продукта реакции (полимера). Эта скорость — новая физико-химическая константа полимеризационных систем, она определяется термодинамическими и кинетическими характеристиками системы и должна зависеть от условий опыта.

На рис. 1 представлена потенциометрическая запись изменения температуры полимеризационной смеси во времени в двух разных точках по оси ампулы, которое соответствует изменению концентрации мономера и полимера, при р.р.п. ММА в присутствии 0,4 г на 100 мл перекиси бензоила при давлении 3500 атм. и начальной температуре 22° С. Время, за которое про-

исходит изменение температуры во ф.п.в. от начальной до конечной (265°), составляет ~ 30 сек., что свидетельствует о больших скоростях реакции.

Сопоставление конечной глубины конверсии, рассчитанной по максимальной температуре разогрева полимера с использованием известной теплоты полимеризации ММА и теплоемкости полимера, с данными анализа полученного полимера на остаточный мономер дает совпадение результатов с точностью $\pm 1\%$. Это также свидетельствует об адиабатичности р.р.п.

На рис. 2 представлены зависимости скорости р.р.п. ММА от давления и начальной концентрации инициатора. Исходя из предположения о тепловой природе р.р.п. в жидкой фазе, качественное объяснение приведенных

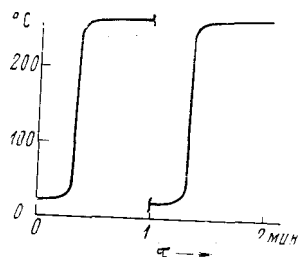


Рис. 1

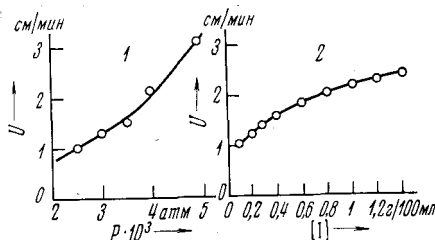


Рис. 2

Рис. 1. Изменение температуры во времени в двух разных точках реакционной смеси (ММА 0,4 г на 100 мл перекиси бензоила) при распространении полимеризации под давлением 3500 атм. и начальной температуре 22° C

Рис. 2. Зависимость скорости распространения полимеризации ММА при концентрации перекиси бензоила 0,4 г на 100 мл от давления (1) и при давлении 3500 атм. от концентрации перекиси бензоила (2). Начальная температура 22° C

зависимостей скорости р.р.п. от давления и концентрации инициатора может быть сделано на основе анализа формулы, полученной в работе (1) для скорости распространения экзотермических реакций. Для случаев инициированной полимеризации это выражение примет вид

$$u^2 = \frac{2Q\lambda}{\rho^2 C_p^2 (T_i - T_0)^2} \int_{T_0}^{T_{\max}} k [I]^{1/2} [M] dT, \quad (1)$$

где u — скорость р.р.п.; Q , λ , ρ , C_p — тепловой эффект реакции, коэффициент теплопроводности, плотность и теплоемкость реакционной смеси соответственно; T_i , T_0 — температура начала реакции во ф.п.в. и исходная температура смеси; $T_{\max}$ — максимальная температура разогрева; k — эффективная константа скорости реакции.

Увеличение скорости р.р.п. с давлением, по-видимому, связано в основном с увеличением теплопроводности и возрастанием эффективной константы скорости от давления, что находится в соответствии с ходом кривой на рис. 2.

Зависимость скорости р.р.п. от начальной концентрации инициатора (рис. 2, 2) аппроксимируется с точностью до постоянного множителя выражением $u \sim [I]^{0,36}$, что находится в близком соответствии с формулой (1), согласно которой $u \sim [I]^{0,25}$.

В заключение авторы выражают благодарность В. М. Жулину и Г. П. Шаховскому за помощь при проведении первых опытов, а также С. А. Аржакову, Б. А. Розенбергу, Э. И. Максимова за интерес к работе и обсуждение явления р.р.п.

Поступило
9 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Семенов, УФН, 24, 4, 433 (1940).