

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

О СТРУКТУРЕ ФРОНТА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ ВОЛНЫ И МЕХАНИЗМЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В работе ⁽¹⁾ сообщалось об экспериментальном обнаружении нового свойства реакций полимеризации, которое состоит в возможности протекания их в тонком слое (фронте), отделяющем свежую реакционную смесь от продуктов реакции (полимеров), способном в виде волны распространяться с определенной скоростью по «холодной» реакционной смеси. В связи с пониженным на несколько порядков значением коэффициента диффузии в сравнении с коэффициентом температуропроводности для конденсированных полимеризационных систем в ⁽¹⁾ сделано оценочное предположение о тепловом механизме (природе) явления распространения реакций полимеризации (р.р.п.).

Настоящая работа посвящена изучению структуры фронта полимеризационной волны (ф.п.в.). Сведения о структуре ф.п.в. имеют важнейшее практическое значение, так как они являются совершенно необходимыми при проектировании реакторов для получения полимеров путем р.р.п. и решении других прикладных задач. Кроме того, сведения о структуре ф.п.в. имеют важное теоретическое значение, так как они открывают дополнительную возможность более глубокого понимания природы р.р.п. и его особенностей по отношению к распространению других химических реакций.

Под структурой ф.п.в. будем понимать как внешнее (геометрическое) строение (вид, форму) ф.п.в., или макроструктуру, так и его внутреннее строение, или микроструктуру. Микроструктура ф.п.в. отражает все процессы, происходящие внутри нее, и может быть описана зависимостью температуры, концентрации продуктов (реагентов) и физических свойств полимеризующейся массы от координаты, вдоль которой осуществляется р.р.п., т. е. температурным и концентрационными профилями ф.п.в.

Макроструктура ф.п.в. в неподвижной полимеризационной смеси определяется в основном формой и размерами реакционного сосуда, условиями теплопередачи из ф.п.в. во внешнюю среду, влиянием гравитационного поля и характером иницирования начала р.р.п. В настоящей работе были подобраны такие условия, которые приводили к получению плоского ф.п.в. и, следовательно, адиабатического р.р.п. Проверка реализации плоского ф.п.в. в выбранных условиях проводилась, как и в работе ⁽¹⁾, методом наблюдения за показаниями микротермомпар, установленных внутри реакционной смеси в плоскости, параллельной плоскости ф.п.в., а также прямым методом быстрого выброса незаполимеризовавшейся смеси из реакционного сосуда во время осуществления р.р.п.

В случае теплового механизма р.р.п., пренебрегая изменениями теплопроводности, теплоемкости и плотности полимеризующейся массы по всей ширине ф.п.в., стационарное адиабатическое р.р.п. при плоском ф.п.в. можно описывать одновременным уравнением теплопроводности с постоянными коэффициентами и функцией источников тепла. В системе

координат, связанной с ф.п.в, т. е. в системе координат, движущейся со скоростью р.р.п. u , это уравнение примет следующий вид:

$$\frac{d^2T}{dx^2} - \frac{\rho C_p u}{\lambda} \frac{dT}{dx} + \frac{F(x)}{\lambda} = 0, \quad (1)$$

где T — температура, ρ — плотность, C_p — теплоемкость, u — скорость р.р.п., λ — коэффициент теплопроводности, $F(x)$ — функция источников тепла. Граничные условия: $T=T_0$ при $x=-\infty$, $T=T_{\max}$ при $x=+\infty$, где T_0 — температура исходной реакционной смеси, T_{\max} — максимальная температура продуктов реакции. Решение уравнения (1) должно дать температурный профиль ф.п.в.

При выборе низких значений T_0 можно предположить существование такой зоны ф.п.в., в которой реакция протекает с пренебрежимо малой скоростью, т. е. $F(x)=0$. В этой зоне температурный профиль ф.п.в. должен описываться решением уравнения

$$\frac{d^2T}{dx^2} - \frac{u}{\kappa} \frac{dT}{dx} = 0 \quad (2)$$

с граничными условиями $T=T_0$ при $x=-\infty$, $T=T_n$ при $x=0$. Здесь $\kappa=\lambda/\rho C_p$ — коэффициент температуропроводности, T_n — температура начала полимеризации с такой скоростью, которая обеспечивает саморазогрев реакционной смеси, сравнимый с ее разогревом за счет теплопроводности из соседних слоев. Решение уравнения (2) имеет вид:

$$T-T_0 = (T_n-T_0) \exp\left[\frac{u}{\kappa} x\right]. \quad (3)$$

Графическое построение зависимости (3) в координатах $\ln|T-T_0|$ — x по тангенсу угла наклона α при известном значении u позволяет вычислить значение κ

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \ln|T-T_0|}{\Delta x} = \frac{u}{\kappa}. \quad (4)$$

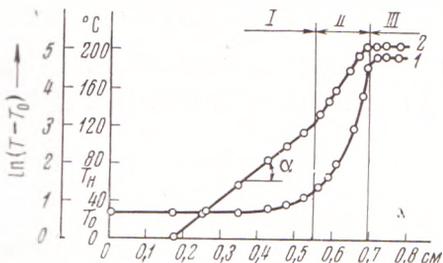
С другой стороны, температурный профиль плоского ф.п.в., т. е. зависимость $T=T(x)$, удастся получить экспериментальным путем. Для этого экспериментальная зависимость температуры от времени в некоторой точке реакционной смеси $T=T(\tau)$ заменой переменных $x=ut$ была преобразована в зависимость $T=T(x)$. Значение u и зависимость $T=T(\tau)$ определялись в одном и том же опыте.

На рис. 1, 1 представлена зависимость $T=T(x)$ для системы три-(оксипропилен)- γ , ω -диметакрилат (ТГМ-3) +перекись бензоила (ПБ). Выбор этой системы в качестве модельной обусловлен двумя обстоятельствами. Во-первых, ТГМ-3 имеет довольно высокую вязкость и при полимеризации дает шитые полимеры, что наряду с осуществлением р.р.п. сверху вниз затрудняет возможность возникновения конвекции в реакционной смеси и предотвращает возможность распада ф.п.в. С другой стороны, полимеризация ТГМ-3 путем р.р.п. сопровождается незначительным объемным эффектом (усадкой), что делает приемлемым допущение равенства скорости р.р.п. относительно исходной смеси и скорости р.р.п. относительно продуктов реакции.

На рис. 1, 2 зависимость $T=T(x)$ представлена в полулогарифмических координатах. Начальный участок кривой $\ln|T-T_0|$ — x (I зона) представляет собой прямую линию. Подставляя значение тангенса угла наклона этой прямой $\operatorname{tg} \alpha=8(1/\text{см})$ и определенное в этом же опыте значение $u=8,3 \cdot 10^{-3}$ см/сек в формулу (4), получим значение $\kappa=1,04 \cdot 10^{-3}$ см²/сек.

Эта величина соответствует коэффициенту температуропроводности органических жидкостей^(2, 3), равному $\kappa = 0,83 \cdot 10^{-3}$ см²/сек ($\lambda \approx 0,13$ ккал/мол·час·град, $C_p = 0,4$ ккал/кг·град, $\rho = 1,08$ г/см³). Полученное соответствие вычисленного нами значения κ с известным, по нашему мнению, является прямым подтверждением тепловой природы р.р.п. и доказательством возможности описания этого явления уравнением теплопроводности.

Рис. 1. Температурный профиль фронта полимеризационной волны для полимеризационной системы ТГМ-3+0,2 г на 100 мл ПБ при давлении 2 кг/см² (1) и его анаморфоза в полулогарифмических координатах $\ln |T - T_0| - x$ (2)



В соответствии с видом температурного профиля (рис. 1, 2) вся ширина ф.п.в. может быть разбита на три зоны: I — зона подогрева, где $F(x) = 0$, II — зона быстрого протекания реакции и III — зона затухающей реакции. Границей между I и II зонами является область начала полимеризации с заметной скоростью ($T = T_n$) и может быть определена как точка первого излома зависимости $\ln |T - T_0| - x$. Граница между II и III зонами может быть определена как точка начала резкого уменьшения градиента температуры во ф.п.в. Общая ширина ф.п.в. для выбранной полимеризационной системы равна $\approx 0,75$ см. Ширина зоны быстрого протекания реакции составляет около 0,15 см.

Полностью аналогичные результаты получены нами и для полимеризационных систем на основе других мономеров и инициаторов.

В заключение отметим, что использование уравнений, описывающих р.р.п. совместно с экспериментальным определением его скорости и микроструктуры ф.п.в. открывает широкие возможности для исследований в этой области. Такой подход должен позволить получить простую формулу для скорости р.р.п. и делает возможным постановку обратных задач — задач изучения методом р.р.п. теплофизических свойств полимеризационных систем и кинетики их полимеризации. Работы в этом направлении продолжаются и их результаты составят содержание следующих сообщений.

Поступило
25 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Чечило, Р. Я. Хвильвицкий, Н. С. Енколопян, ДАН, 204, № 5 (1972). ² Г. Х. Мухамедзянов, А. Г. Усманов, Теплопроводность органических жидкостей, М., 1971. ³ Ю. Н. Соловьев, А. Г. Белкин, Тр. по химии и хим. технол., Горький, в. 2, 185 (1960).