

УДК 541.115

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ПРИРОДЫ ИНИЦИАТОРОВ НА ПРОЦЕСС РАСПРОСТРАНЕНИЯ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Настоящая работа посвящена выявлению в наиболее общих чертах роли радикальных инициаторов в процессе нормального адиабатического распространения реакции полимеризации (р.р.п.). Для этого методами, описанными ранее в работах ^(1, 2), было проведено одновременное определение скорости р.р.п. и температурного профиля фронта полимеризационной волны (ф.п.в.). В работе были использованы полимеризационные системы (п.с.), состоящие из одного и того же мономера и различных инициаторов. В качестве мономера был взят метилметакрилат (ММА), а в качестве инициаторов: ди-трет-бутилперекись (ДТБП), перекись бензоила (ПБ) и циклогексилпероксидикарбонат (ЦПК), имеющие при обычных условиях значение энергии активации распада соответственно равные 37, 30 и 28 ккал/моль. Концентрация инициаторов изменялась в диапазоне от $0,2 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Р.р.п. проводилось во всех опытах при одних и тех же значениях давления $P=3500$ кг/см² ($343 \cdot 10^6$ Па) и начальной температуры $T_0=22^\circ\text{C}$.

Проведенные опыты показали, что в ММА без добавок инициатора в указанных условиях осуществить стационарное р.р.п. не удастся. Добавление же в мономер даже незначительных количеств инициатора делает возможным р.р.п. в получающейся п.с. При этом с увеличением концентрации инициатора наблюдается увеличение скорости р.р.п. Полученные зависимости нормальной скорости р.р.п. относительно продуктов реакции в п.с. на основе ММА от исходной концентрации ДТБП (1), ПБ (2) и ЦПК (3) приведены на рис. 1. Эти зависимости могут быть приближенно представлены степенными функциями с показателями степени для ДТБП, ПБ и ЦПК соответственно, равными: 0,223; 0,324 и 0,339.

В связи с тепловой природой р.р.п. его скорость во многом должна определяться теплофизическими характеристиками п.с. Однако теплофизические свойства мономеров, как и других органических жидкостей ^(3, 4), не должны существенно изменяться при введении в них небольших количеств инородных добавок (инициаторов) и, тем более, при изменении концентрации этих добавок в узких пределах. Это говорит о том, что наблюдаемые изменения скорости р.р.п. при изменении концентрации инициатора связаны с изменением кинетики полимеризации во ф.п.в.

Зависимость скорости р.р.п. от природы инициаторов можно было бы объяснить различной эффективностью инициирования. Однако известно, что эта величина изменяется в довольно узких пределах — от 0,6 до 1. Как видно из рис. 1, при одинаковых исходных концентрациях инициаторов скорости р.р.п. изменяются в гораздо больших пределах. Это значит, что определяющей для скорости р.р.п. является (наряду с эффективностью инициирования) энергия активации распада инициаторов.

Одновременно с изменением скорости р.р.п. в настоящей работе проведено определение влияния исходной концентрации инициаторов и их природы на температурный профиль (т.п.), который является основной характеристикой микроструктуры ф.п.в.

На рис. 2 совмещены т.п., полученные в одинаковых условиях, но при разной концентрации ПБ. Как видно из рисунка, т.п. имеет форму S-об-

разных кривых. При изменении концентрации ПБ не наблюдается заметного изменения максимальной температуры разогрева ($T_m \approx 265^\circ \text{C}$) и, следовательно, максимальной глубины превращения. (Это значит, что нижнее значение концентрации инициатора достаточно велико для достижения термодинамического равновесия, или что глубина превращения определяется другими факторами — самоиницирование, изменение констант скоростей реакции, стеклование системы и др.)

Существенные изменения при этом претерпевает форма (крутизна) кривых. В качестве количественной характеристики этих изменений целесообразно выбрать значение градиента температуры в точке перегиба ($T_p, ^\circ \text{C}$). Действительно, максимальному значению градиента температуры во ф.п.в. соответствует максимальное значение потока тепла, который и определяет скорость р.п. (⁵). Для приведенных на рис. 2 кривых т.п. значения градиента температуры в точке перегиба ($T_p \approx 125^\circ \text{C}$) равны для 1 — 172, для 2 — 267 и для 3 — 378 град/мм.

В связи с тем, что в точке перегиба значение второй производной равно нулю (в соответствии с уравнением теплопроводности, записанным в системе координат, связанной с ф.п.в. (²)), величина градиента температуры в этой точке пропорциональна скорости реакции в ней. Поэтому увеличение концентрации инициатора в п.с. приводит к увеличению скорости реакции во ф.п.в., увеличению максимального значения градиента температуры в нем и, как следствие, увеличению скорости р.п. Это находится в соответствии с данными рис. 1 и подтверждает правильность приведенных объяснений этих данных

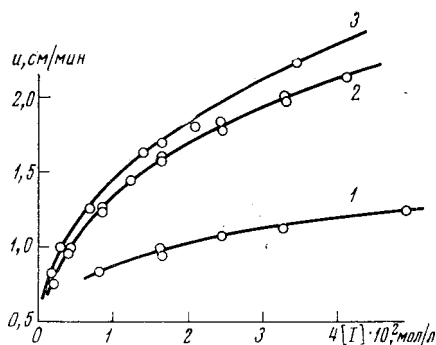


Рис. 1. Зависимость скорости распространения реакции полимеризации в ММА при $P=3500 \text{ кг/см}^2$ и $T_0=22^\circ \text{C}$ от концентрации инициаторов: 1 — ДТБП, 2 — ПБ, 3 — ЦПК

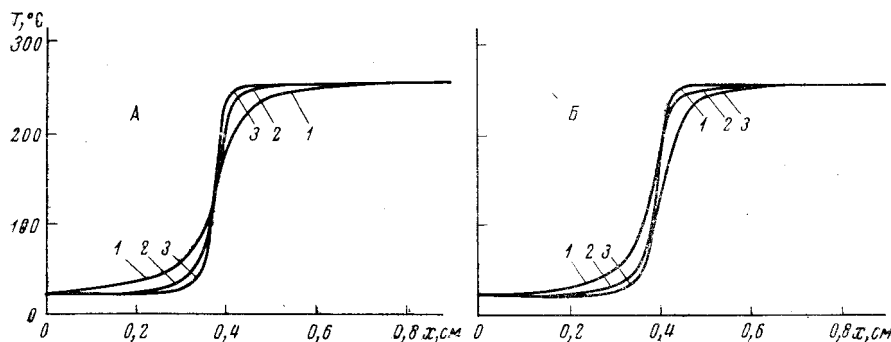


Рис. 2. Температурные профили фронта полимеризационной волны в полимеризационных системах ММА+ПБ (А) и в ММА (Б) при $P=3500 \text{ кг/см}^2$, $T_0=22^\circ \text{C}$ и концентрации ПР (А): 1 — 0,0041; 2 — 0,0165; 3 — 0,0495 мол/л, и при одинаковой (0,016 мол/л) концентрации разных инициаторов (Б): 1 — ДТБП, 2 — ПБ, 3 — ЦПК

На рис. 2 совмещены до касания кривые т.п. для п.с., содержащих разные (ДТБП, ПБ и ЦПК) инициаторы в одинаковых концентрациях (0,016 мол/л). Это совмещение показывает, что значения T_m опять-таки во всех случаях приблизительно одинаковы. Следовательно, как и изменение концентрации одного и того же инициатора, изменение природы инициатора не оказывает существенного влияния на максимальную глу-

бину превращения мономера в полимер при р.р.п., проводимом в указанных условиях.

Максимальные значения градиента температуры во ф.п.в. (рис. 2) для ДТБП (1), ПБ (2), ЦПК (3) сравнительно близки и равны соответственно 221, 267, 270 град/мм, а значения температуры в точке перегиба — T_n равны 240, 125 и 95°С. Отсюда видно, что с уменьшением энергии активации используемого инициатора наблюдается смещение точки перегиба в область более низких температур, что связано с началом интенсивного протекания реакции во ф.п.в. при более низких температурах.

С другой стороны, как видно из рис. 1, с уменьшением энергии активации распада инициатора наблюдается увеличение скорости р.р.п. Эта корреляция между значением температуры в точке перегиба T_n и скоростью р.р.п. может быть объяснена следующим образом.

Разогрев некоторого слоя реакционной смеси при р.р.п. определяется как теплом реакции, которое выделяется непосредственно в этом слое, так и теплом, которое получает и отдает этот слой через теплопроводность. В точке перегиба вторая производная равна нулю, т. е. в этой точке она меняет знак. Физически это означает, что во всех точках фронта, имеющих температуру ниже T_n , приток тепла из соседних слоев превышает его утечку, т. е. часть тепла здесь аккумулируется, а в точках, имеющих температуру выше T_n , наоборот, приток тепла меньше его утечки. Таким образом каждый слой полимеризующейся смеси вначале (до T_n) получает тепло из соседних слоев, а затем (выше T_n) передает точно такое же количество тепла впереди лежащим слоям. Чем ниже лежит точка перегиба на температурной оси (т. е. чем меньше значение T_n), тем меньше должно быть при прочих одинаковых условиях количество получаемого и отдаваемого через теплопроводность («эстафетного») тепла, а значит тем меньше для этого нужно время и тем больше будет скорость р.р.п., что и наблюдается на опыте.

Полученные зависимости скорости р.р.п. и температурного профиля ф.п.в. от концентрации и природы инициаторов и отсутствие существенного влияния этих факторов на максимальную температуру разогрева T_m и максимальную глубину превращения свидетельствует о том, что определяющую роль для скорости р.р.п. играет скорость полимеризации в начальной стадии протекания реакции во ф.п.в.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Чечило, Р. Я. Хвильвицкий, Н. С. Ениколопан, ДАН, т. 204, № 5, 1180 (1972). ² Н. М. Чечило, Н. С. Ениколопан, ДАН, т. 214, № 5, 1131 (1974). ³ Р. Рид, Т. Шервуд, Свойства газов и жидкостей, Л., 1971. ⁴ Л. П. Филиппов, Исследование теплопроводности жидкостей, М., 1970. ⁵ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967, стр. 365.