

УДК 66.095.26:541.182:681.142.35

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. В. КАФАРОВ, И. Н. ДОРОХОВ,
Л. В. ДРАНИШНИКОВ

АНАЛИЗ ОБЛАСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

В работе ⁽¹⁾ выполнена оценка величин диффузионных потоков на полимер-мономерную частицу при условии, что внутри частицы процесс контролируется диффузией. Данная работа посвящена сравнительной оценке величин диффузионных потоков на частицу и скоростей химической реакции при различных значениях размеров капель и частиц, меняющихся в ходе полимеризации, в условиях квазистационарного приближения.

Поместим начало координат в центр полимер-мономерной частицы. Тогда двухслойная сферическая краевая задача (для водной фазы и частицы), в случае квазистационарного приближения для процесса эмульсионной полимеризации малорастворимого в воде мономера (стирола) в изотермических условиях, принимает вид

$$\frac{1}{r} D_1 \frac{d^2(rC_2)}{dr^2} = 0 \quad (R_q \leq r \leq L - R_k), \quad (1)$$

$$\frac{1}{r} D_2 \frac{d^2(rC_4)}{dr^2} = k_p R^* C_4 \quad (0 \leq r \leq R_q) \quad (2)$$

с граничными условиями и условиями сопряжения

$$C_2|_{r=L-R_k} = C^*; \quad C_4|_{r=0} < \infty, \quad (3)$$

$$C_2|_{r=R_q+0} = \alpha C_4|_{r=R_q-0}; \quad D_1 \frac{\partial C_2}{\partial r} \Big|_{r=R_q+0} = D_2 \frac{\partial C_4}{\partial r} \Big|_{r=R_q-0}. \quad (4)$$

Здесь k_p — константа скорости роста цепи, л/моль·сек; D_1, D_2 — коэффициенты молекулярной диффузии в водной фазе и частице, см²/сек; C_2, C_4 — концентрации мономера в водной фазе и частице, мол/л; R^* — концентрация радикалов в частице, мол/л; L — среднестатистическое расстояние между центрами капли и частицы, см; r — текущее расстояние от центра частицы, см; R_k, R_q — радиусы капли и частицы соответственно, см; C^* — концентрация насыщения мономера в водной фазе, мол/л; α — коэффициент распределения мономера на границе раздела фаз между водной фазой и частицей.

Введя обозначения $y_1 = rC_2$, $y_2 = rC_4$ и полагая, что концентрация радикалов в частице постоянна ($R^* = \text{const}$), получим

$$\frac{d^2 y_1}{dr^2} = 0; \quad \frac{d^2 y_2}{dr^2} = W y_2, \quad \text{где } W = \frac{k_p R^*}{D_2}, \quad (5)$$

а граничные условия и условия сопряжения принимают вид

$$y_1|_{r=L-R_q} = rC^*; \quad \frac{y_2}{r} \Big|_{r=0} < \infty, \quad (6)$$

$$y_1|_{r=R_q+0} = \alpha y_2|_{r=R_q-0}; \quad D_1 \left(\frac{\partial y_1}{\partial r} - \frac{y_1}{r} \right) \Big|_{r=R_q+0} = D_2 \left(\frac{\partial y_2}{\partial r} - \frac{y_2}{r} \right) \Big|_{r=R_q-0} \quad (7)$$

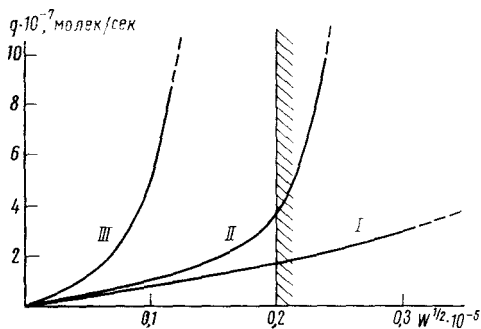


Рис. 1

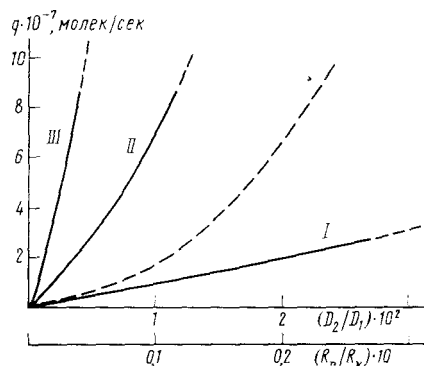


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины диффузионного потока от параметра W ($C^* = 2.3 \cdot 10^{18}$ молекул/см³; $\alpha = 0.7 \cdot 10^{-3}$; $L = 0.55 \cdot 10^{-4}$ см; $D_1 = 10^{-5}$ см²/сек; $D_2 = 10^{-7}$ см²/сек). I — $R_q/R_k = 0.01$; II — $R_q/R_k = 0.067$; III — $R_q/R_k = 0.225$ (здесь и на рис. 2)

Рис. 2. Зависимость величины диффузионного потока от отношений D_2/D_1 . Штриховая кривая — зависимость q от (R_q/R_k)

Решая задачу (5) с условиями (6) и (7), величину диффузионного потока молекул мономера к поверхности частицы радиуса R_q , в которой протекает химическая реакция, для квазистационарного приближения можно оценить по выражению

$$q = \frac{4\pi D_1 C^* R_q}{1 - \frac{R_q}{(L - R_k)} + \frac{D_1}{D_2 R_q} \left[\frac{\alpha}{\sqrt{W} \frac{(1 + e^{-2R_q \sqrt{W}})}{(1 - e^{-2R_q \sqrt{W}})} - \frac{1}{R_q}} \right]}. \quad (8)$$

Как видно из выражения (8), величина диффузионного потока зависит от коэффициентов молекулярной диффузии мономера в водной фазе и частице (D_1 , D_2), от размеров капель и частиц, меняющихся в ходе полимеризации (R_k , R_q), а также от величины W , в которую входят константа скорости роста цепи k_p , концентрация радикалов R^* и коэффициент молекулярной диффузии в частице. Величину W можно рассматривать как параметр, характеризующий соотношение между скоростью химической реакции и скоростью диффузии молекул мономера в частице.

На рис. 1 и 2 показаны зависимости величин диффузионных потоков от параметра W при различных размерах диаметров капель и частиц (D_1 , D_2 , L , α — постоянны), а также от соотношений коэффициентов молекулярной диффузии в частице и водной фазе и от размеров капель и частиц. Радиусы капель и частиц рассчитывались из следующих соображений. Приписывая, что в 1 см³ эмульсии находится $N = 10^{12}$ капель и $n = 10^{15}$ частиц, и полагая, что полный объем дисперсного материала равен половине объема водной фазы, мы можем записать следующее равенство:

$$\frac{4}{3}\pi(NR_k^3 + nR_q^3) = 0.5 \text{ см}^3,$$

где R_k и R_q являются переменными величинами.

Из рис. 1 видно, что с уменьшением диффузионного параметра W величина диффузионного потока на полимер-мономерную частицу стремительно падает с увеличением отношения R_q/R_k . Примем величину диффузионного параметра $W^{1/2}$ равной $0.2 \cdot 10^2$ и зафиксируем ее (см. рис. 1). Из рисунка видно, что в начале процесса при малых отношениях R_q/R_k величина диффузионного потока мала и процесс протекает в диффузионной обла-

сти. Затем, по мере увеличения отношения $R_{\text{ч}}/R_{\text{к}}$ вероятность перехода в кинетическую область возрастает.

Из рис. 2 видно, что величина диффузионного потока на полимер-мономерную частицу существенно зависит от отношения коэффициентов молекулярной диффузии в водной фазе и частице. При фиксированном отношении коэффициентов диффузии величина диффузионного потока возрастает по мере увеличения отношения радиуса частицы к радиусу капли. С другой стороны, с уменьшением отношения коэффициентов диффузии D_2/D_1 величина диффузионного потока падает, что свидетельствует о сложном характере перехода реакционной системы из одной области протекания процесса в другую. В ходе полимеризации размер частиц возрастает, а размер капель уменьшается, что приводит к возрастанию величины диффузионного потока и переходу системы в кинетическую область. Во время протекания процесса эмульсионной полимеризации увеличивается вязкость в частицах и, следовательно, уменьшается коэффициент молекулярной диффузии. Как видно из рис. 2, это приводит к уменьшению величины диффузионного потока на частицу, что соответствует переходу системы в диффузионную область.

Рис. 2 показывает, что величина диффузионного потока зависит также от значений отношений $R_{\text{ч}}/R_{\text{к}}$ и меняется от максимальной величины до нуля. Совместное влияние этих конкурирующих факторов, по-видимому, приводит к существованию всех трех областей протекания реакции (кинетической, диффузионной, промежуточной) сменяющих друг друга в ходе процесса.

Величины диффузионных потоков рассчитывались для идеального случая эмульсионной полимеризации (число капель в 1 см³ эмульсии — 10^{12} , число частиц — 10^{15}), т. е. при начальном диаметре капель мономера $d_0 = 0,1 \cdot 10^{-3}$ см. В реальных промышленных аппаратах начальный диаметр капель мономера составляет величину порядка $(0,05-0,1) \cdot 10^{-1}$ см (около 10^6-10^7 капель мономера в 1 см³), т. е. в этом случае внешний диффузионный поток мономера будет много ниже, чем для идеального случая эмульсионной полимеризации, и реакция будет протекать в диффузионной области.

Выводы, сделанные на основе квазистационарного приближения, свидетельствуют о сложном характере эволюции механизма эмульсионной полимеризации в ходе процесса, для окончательного суждения о котором необходимо строгое решение уравнений полной кинетической модели процесса с учетом диффузионных эффектов.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
2 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Кафаров, И. И. Дорохов и др., ДАН, т. 215, № 4, 904 (1974).