

УДК 541 : 127 + 64 : 547.39

ПРОБЛЕМЫ НЕИЗОТЕРМИЧНОСТИ В ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Давлян С. П., Жирков П. В., Вольфсон С. А.

Обобщены результаты исследования радикальной полимеризации виниловых мономеров, протекающей в неизотермических условиях, а именно в чисто адиабатическом режиме, при наличии теплоотдачи в окружающую среду, в условиях распространения фронта полимеризации и влияния гидродинамики на кинетику полимеризации. Проанализированы некоторые результаты по ионной полимеризации лактамов, где саморазогрев реакции определяется не только химическим источником тепловыделения, но и кристаллизацией образовавшегося полимера. Кратко обсуждены результаты исследования конденсации эпоксидных соединений под действием аминов в адиабатическом режиме и в условиях распространения фронта полимеризации.

Библиография — 94 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	251
II. Свободнорадикальная полимеризация	252
III. Некоторые другие полимеризационные процессы в неизотермических условиях	266

I. ВВЕДЕНИЕ

Для многих процессов синтеза полимерных материалов характерны высокая экзотермичность реакции и низкие значения коэффициента теплопроводности мономер-полимерной смеси. Такая комбинация теплофизических характеристик полимеризационной среды в сочетании с реально наблюдаемыми на практике скоростями реакции часто приводит к перегреву реакционной массы и появлению неоднородного пространственно-временного распределения температуры и глубины реакции. Следствием образования подобных неоднородных полей являются сложность управления процессом и в ряде случаев ухудшение свойств образующихся полимерных материалов.

Саморазогрев полимеризующейся системы в ходе превращения может привести к изменению теплового режима, например, к переходу объемной полимеризации в режим самораспространения фронта полимеризации, влияет на концентрацию макрорадикалов и на интенсивность проявления гель-эффекта, может привести к «выгоранию» инициатора задолго до израсходования мономера, и к возникновению полимеризации путем термического инициирования. Такого рода эффекты приводят к существенному изменению кинетических закономерностей и свойств образующихся материалов. Создание новых энергетически рациональных процессов, а также интенсификация уже существующих неразрывно связаны с анализом кинетических особенностей неизотермической полимеризации.

Традиционным подходом к изучению кинетики полимеризационных процессов является ее анализ в изотермическом режиме. Между тем в практических задачах технологии в большинстве случаев приходится иметь дело с неизотермическими режимами как таковыми или с отклонениями от изотермического режима протекания реакции вследствие воздействия различных факторов.

По крайней мере две причины способствовали в последнее десятилетие повышенному интересу к неизотермическим режимам протекания реакций полимеризации. Это, во-первых, углубление знаний о взаимной связи условий синтеза, структуры полимеров и их свойств, что привело, в частности, к резкому возрастанию числа работ по регулированию

молекулярно-массового распределения (ММР) и влиянию ММР на свойства полимеров. Во-вторых, это стремление к использованию неизотермических режимов для интенсификации промышленных процессов полимеризации в реакторах различного типа, а также отверждения олигомерных систем и получения сетчатых структур непосредственно в изделиях.

В данном обзоре рассмотрены и обобщены, главным образом, работы, выполненные за последние годы Н. С. Ениколоповым с сотрудниками.

II. СВОБОДНОРАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризация по радикальному механизму, как наиболее простому и детально разработанному, стала основным объектом при исследованиях эффектов неизотермичности. Этот процесс может быть осуществлен практически во всех известных тепловых режимах, причем анализ возникающих проблем имеет важное прикладное значение.

1. Кинетика полимеризации в адиабатическом режиме

При адиабатической полимеризации виниловых мономеров, в зависимости от разности энергий активации реакций распада инициатора и гибели цепей, адиабатическое возрастание температуры полимеризационной среды должно в основном отразиться на скорости увеличения распада инициатора. В связи с этим при достаточно высоких скоростях изменения температуры применение принципа квазистационарных концентраций (КСК) в классическом понимании может стать не корректным. Действительно, численный анализ на ЭВМ кинетической схемы, включающей инициирование, рост и бимолекулярный обрыв, показывает [1], что наблюдается довольно сильное различие между квазистационарным и истинным решениями (рис. 1), расхождение между которыми в основном зависит от величин теплового эффекта полимеризации (Q), энергий активации (E_i , E_t) и предэкспоненциальных множителей (k_{i0} , k_{t0}) констант скорости инициирования (k_i) и обрыва (k_t).

Если в уравнении для концентрации макрорадикалов (R)

$$\frac{dR}{dt} = k_i(t) I(t) - k_t(t) R^2 \quad (1)$$

относительное отклонение истинной концентрации макрорадикалов от квазистационарной (\bar{R}) обозначим величиной $\Delta = R/\bar{R} - 1$, то получим [2]:

$$\frac{d\Delta}{dt} = -\Delta(1+y)a(t) + \frac{1+\Delta}{2}\Psi(t) \quad (2)$$

где $a(t) = \sqrt{k_i(t)k_t(t)I(t)}$; $\Psi(t) = \frac{1}{RT^2}(E_t - E_i)\frac{dT}{dt} + k_t(t)$; $y = R/\bar{R}$

$I(t)$ — текущая концентрация инициатора, T — температура.

Анализ соотношений (1) и (2) показывает, что если $ta(t) \gg 1$; $k_i(t)/a(t) \ll 1$, то $\Delta \rightarrow 0$, т. е. в неизотермических условиях может быть использован принцип КСК. Действительно, численное решение системы кинетических уравнений для адиабатической полимеризации стирола, метилметакрилата и η -бутилметакрилата показывает, что при $ta(t) \geq 10^2$; $k_i(t)/a(t) \leq 10^{-3}$ с достаточно высокой точностью можно воспользоваться методом КСК.

В дальнейшем принцип КСК был развит для случаев, когда в ходе адиабатической полимеризации может иметь место гель-эффект, а также исследованы условия применения принципа КСК для теоретического исследования молекулярных масс и ММР образовавшегося полимера [3].

В условиях применимости метода КСК результаты теоретического изучения кинетики радикальной полимеризации в адиабатическом режиме приведены в работах [1, 4, 5]. Рассмотрено влияние различных

способов инициирования — фото- или радиационного ($W_i = \text{const}$), термического ($W_i = k_m M^2$), вещественного ($W_i = k_i I$), сложного ($W_i = k_i I_1 + k_{i2} I_2$) и смешанного ($W_i = k_i I + k_m M^2$) на кинетику и выход образовавшегося полимера; здесь W_i — скорость инициирования, M — концентрация мономера.

Для первых трех случаев инициирования исходные кинетические уравнения могут быть решены в аналитическом виде; графическое изображение этих решений приведено на рис. 2. Из рисунка следует, что

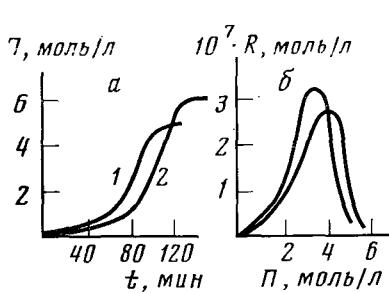


Рис. 1

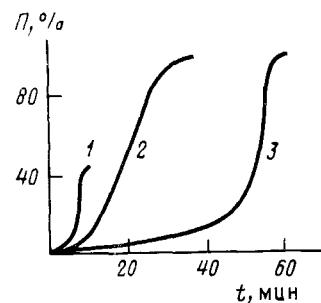


Рис. 2

Рис. 1. Изменение выхода полимера (Π) (а) и концентрации макрорадикалов R (б) в ходе адиабатической полимеризации [1]; 1 — квазистационарное, 2 — точное решение; $I_0 = 10^{-3}$ моль/л, $T_0 = 350$ К

Рис. 2. Кинетика адиабатической полимеризации стирола при вещественном (1), радиационном (2) и термическом (3) инициировании [1]

при радиационном (кривая 2) или термическом инициировании (кривая 3) полимеризация достигает 100%-ного превращения, тогда как при вещественном инициировании (кривая 1) конверсия существенно ниже. Низкие выходы при вещественном инициировании связаны с тем, что в ходе адиабатического повышения температуры реакционной смеси происходит полное «выгорание» инициатора задолго до расходования мономера. Экспериментальное исследование [6—11] кинетики radicalной полимеризации стирола, метилметакрилата, η -бутилметакрилата под действием различных инициаторов перекисного характера показало, что в соответствии с теорией выход образовавшегося полимера не превышает 40—50% от исходной концентрации мономера. Следует отметить, что в специально выбранных условиях в ходе инициированной адиабатической полимеризации метилметакрилата и η -бутилметакрилата имеет место гель-эффект [12], и несмотря на «выгорание» инициатора, выход полимера может соответствовать практически полному израсходованию мономера. Поскольку реализация подобной ситуации зависит от природы мономера, то с практической точки зрения представляет большой интерес увеличение выхода полимера при вещественном инициировании. С этой целью теоретически исследована [1] зависимость выхода полимера от начальных условий, кинетических параметров и теплофизических характеристик мономер-полимерной смеси. Показано, что существенного повышения выхода можно достигнуть при использовании смесей инициаторов, отличающихся энергиями активации распада.

Экспериментальное исследование влияния смесей разных инициаторов на кинетику полимеризации стирола и метилметакрилата с использованием в качестве инициаторов дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК), перекисей бензоила (ПБ), трет-бутила (ПТБ), кумиля (ПК) и азодинитрила изомасляной кислоты проведено в работе [13].

Кинетика изменения температуры в ходе реакции при инициировании смесью ЦПК и ПТБ показана на рис. 3. Внесение в полимеризационную систему второго, характеризующегося более высокой энергией активации инициатора (ПТБ) приводит к изменению характера кинетических кривых. Обращает на себя внимание то, что на кинетических кри-

вых в соответствии с теоретическими результатами имеется два перегиба, которые свидетельствуют о раздельном инициировании в этой системе.

Сопоставление выходов полиметилметакрилата и полистирола, полученных при инициировании смесью ЦПК с ПТБ или с ПК с выходами при инициировании отдельно этими же инициаторами, показывает, что в первом случае конверсия возрастает на 60%, тогда как использование ПБ в паре с другими инициаторами является не эффективным вследствие индуцированного распада [14].

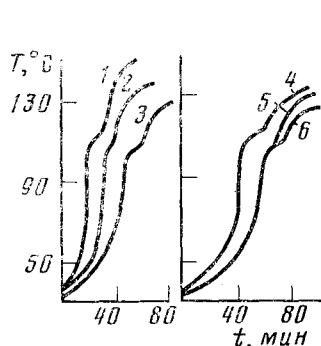


Рис. 3

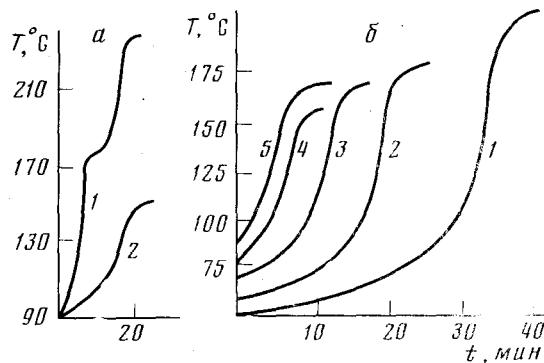


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации метилметакрилата под действием смеси инициаторов [13]; 1 — $M_0=5,7$, [ЦПК] = 0,22, ПТБ = 0,5; 2 — $M_0=5,1$, [ЦПК] = 0,2, [ПТБ] = 0,5; 3 — $M_0=4,7$, [ЦПК] = 0,22, [ПТБ] = 0,2; 4 — $M_0=4,7$, [ЦПК] = 0,1, [ПТБ] = 0,09; 5 — $M_0=4,7$, [ЦПК] = 0,05, ПТБ = 0,15; 6 — $M_0=4,7$, [ЦПК] = 0,05, [ПТБ] = 0,21 моль/л

Рис. 4. Кинетические кривые адиабатической полимеризации *n*-бутилметакрилата в блоке (а, кривая 1; б, кривые 1—5) и в растворе (а, кривая 2) при различных начальных температурах [11, 12]

В условиях адиабатической полимеризации из-за непрерывного увеличения температуры роль термического инициирования возрастает. При глубоких степенях превращения и больших исходных концентрациях мономера термическое инициирование может стать главным источником первичных радикалов. Действительно, при проведении [11] полимеризации *n*-бутилметакрилата без растворителя при более высоких температурах (рис. 4, а, кривая 1) на кинетических кривых появляется второй скачок температуры, связанный с термическим инициированием. Разбавление нивелирует термическую полимеризацию (рис. 4, а, кривая 2) из-за низкой остаточной концентрации мономера.

Кинетика термической полимеризации стирола в адиабатическом режиме специально исследована в работе [15] при варьировании начальной температуры и концентрации мономера. Для количественного описания кинетических кривых авторами проведены кинетические расчеты в предположении о мономолекулярном, бимолекулярном и тримолекулярном механизме инициирования, причем хорошее согласие с экспериментом получено лишь при втором кинетическом порядке реакции.

При полимеризации в адиабатическом режиме полный расход мономера может наблюдаться не только при наличии термической полимеризации, но и в тех случаях, когда имеет место гель-эффект. Действительно, при исследовании полимеризации *n*-бутилметакрилата в массе при начальной температуре 50°C авторы [12] наблюдали адиабатическое повышение температуры, соответствующее практически полному расходу мономера (рис. 4, б, кривая 1). С увеличением начальной температуры реакции уменьшаются как выход полимера (при температурах 50, 70, 80 и 90°C выход полимера составляет 6,3; 4,5; 3,25 и 2,9 моль/л соответственно), так и конечная температура системы. Наблюдаемый полный расход *n*-бутилметакрилата при 50°C можно в

принципе объяснить дополнительным источником радикалов, способных вести термическую полимеризацию. Однако в этом случае увеличение начальной температуры реакции должно привести к увеличению скорости самой термической полимеризации и, следовательно, к полному расходу мономера независимо от начальной температуры реакции.

Следовательно, подобное поведение кинетических кривых можно объяснить лишь наличием в реакционной смеси гель-эффекта. Сравнение эксперимента с расчетами на основании кинетической модели процесса позволяет в таком случае исследовать зависимость константы скорости гибели цепей от глубины и температуры реакции.

Чередование инициированной и термической полимеризации в адиабатическом режиме представляет методический интерес для исследования механизма термического инициирования. В этих случаях на начальных стадиях реакции происходит «выгорание» примесей перекисного характера, и вся последующая информация, заложенная в кинетических кривых, связана только с термической полимеризацией. Поэтому более достоверные сведения о механизме термического инициирования можно получить при исследовании полимеризации виниловых мономеров в адиабатическом режиме, что было сделано на примере *n*-бутилметакрилата и стирола [12, 15].

С точки зрения определения элементарных констант скорости представляет существенный методический интерес тот факт, что к моменту выгорания инициатора квазистационарность по макрорадикалам нарушается, и имеет место пост-полимеризация, для исследования которой можно использовать обычные неизотермические методы определения элементарных констант [16—21].

2. Характер изменения молекулярных масс и ММР при адиабатической полимеризации

Использование известных методов (преобразование Лапласа, метод производящей функции и др.) расчета функции ММР для процессов радикальной полимеризации в адиабатическом режиме сопряжено со значительными математическими трудностями из-за изменения констант скорости при повышении температуры реакции. Дополнительным ограничивающим моментом использования обычных методов является то, что при адиабатической полимеризации к моменту «выгорания» инициатора квазистационарность по макрорадикалам нарушается, и, следовательно, для детального учета кинетических особенностей, которыми определяется ММР конечного продукта, процесс полимеризации необходимо исследовать без использования метода КСК.

Характер изменения молекулярных масс и ММР образовавшегося полимера в ходе полимеризации в условиях применимости метода КСК, или когда этот метод неприменим, рассмотрен в работе [1], в зависимости от способа инициирования.

В случае постоянной скорости инициирования до больших глубин превращения среднемассовая (\bar{P}_w) и среднечисленная (\bar{P}_n) молекулярные массы растут линейно с глубиной превращения, а в конце реакции из-за расходования мономера наблюдается их некоторое падение. Аналогичным образом изменяется отношение \bar{P}_w/\bar{P}_n , являющееся мерой полидисперсности образовавшегося полимера. При термическом инициировании отношения \bar{P}_w/\bar{P}_n и \bar{P}_z/\bar{P}_n (\bar{P}_z —*z*-средняя молекулярная масса) растут до конца полимеризации.

В случае инициирования вещественным инициатором величины \bar{P}_w/\bar{P}_n и \bar{P}_n падают в ходе реакции из-за увеличения скорости распада инициатора и уменьшения времени жизни макрорадикалов. В начальных стадиях реакции \bar{P}_n и \bar{P}_w изменяются симбатно, а затем \bar{P}_n падает быстрее \bar{P}_w в связи с тем, что образование низкомолекулярного полимера вносит более существенный вклад в первый момент функции ММР. По этой же причине происходит некоторое уширение ММР образовавшегося полимера.

При сложном инициировании (два инициатора, инициатор + термическое инициирование) кривая изменения мгновенной среднечисленной молекулярной массы имеет несколько экстремумов, что связано с последовательным «выгоранием» инициаторов или соответственно возрастанием роли термического инициирования с ростом температуры системы.

Момент «выгорания» инициатора достаточно сильно влияет на характер изменения ММР и молекулярных масс, поскольку время жизни растущих «живых» цепей может стать сколь угодно большим. Очевидно, что в этом случае для количественного описания адиабатической полимеризации необходимо анализировать ММР без применения принципа КСК. С этой целью система дифференциальных уравнений для моментов распределения «живого» и «мертвого» полимеров решена численно на ЭВМ [1]. Анализ полученных результатов показывает, что при малых глубинах полимеризации, где скорость бимолекулярного обрыва по механизму диспропорционирования мала из-за низкой концентрации макрорадикалов, среднечисленные молекулярные массы «живого» и «мертвого» полимера растут, затем падают, а в конце полимеризации снова наблюдается умеренный рост \bar{P}_n «мертвого» полимера и достаточно интенсивный у «живых» цепей. Для «живого» полимера почти до конца полимеризации отношение $\bar{P}_w/\bar{P}_n = 2$, а затем, по мере расходования инициатора уменьшается до 1, что обусловлено увеличением времени жизни растущих макромолекул, т. е. переходы к «живой» полимеризации.

Отношение \bar{P}_w/\bar{P}_n для «мертвого» полимера близко к 1,5 практически до конца полимеризации и лишь после расходования инициатора резко возрастает. Увеличение полидисперсности «мертвого» полимера также связано с «выгоранием» инициатора, поэтому уменьшение скорости обрыва в конце полимеризации приводит к увеличению длины «живых» цепей на несколько порядков, что сильнее сказывается на величине \bar{P}_w .

Результаты экспериментального исследования характера изменения ММР и молекулярных масс при адиабатической полимеризации *n*-бутилметакрилата полностью согласуются с рассмотренными закономерностями [11].

Как было отмечено, нахождение функции ММР с использованием преобразования Лапласа или производящей функции сопряжены со значительными математическими трудностями, и эти методы могут быть с успехом применены лишь в тех случаях, когда функцию ММР удается найти аналитически.

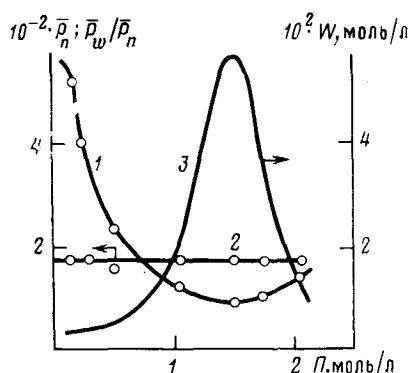


Рис. 5. Изменение среднечисленной молекулярной массы полимеризации (\bar{P}_n , кривая 1), ширины ММР (\bar{P}_w/\bar{P}_n , кривая 2) и скорости полимеризации (W , кривая 3) в ходе адиабатической полимеризации стирола [22]; $M_0 = 4,36$ моль/л, $T_0 = 36^\circ\text{C}$; сплошные кривые — теория, точки — эксперимент

В связи с этим представляется интерес способ нахождения функции ММР, который устраняет указанные трудности и особенно эффективен при анализе неизотермической полимеризации [22, 23]. Сущность способа заключается в приведении исходной системы дифференциальных уравнений для «живых» макромолекул к одному уравнению в частных производных:

$$\frac{\partial R(x, t)}{\partial t} + \frac{\varphi_2(t)}{N} \frac{\partial R(x, t)}{\partial x} = \varphi_1(t) R(x, t) \quad (3)$$

где $x=j/N$; число N связано с выбираемым масштабом по x , $\varphi_1(t) = -k_p(t)M$, $\varphi_2(t) = \varphi_1(t) + k_t(t) + k_t'(t)$, k_t и k_t' — константы скорости обрыва рекомбинацией и диспропорционированием соответственно. Уравнение (3) решается методом характеристик.

Среднемассовая молекулярная масса и отношение \bar{P}_w/\bar{P}_n , вычисленные по указанному способу на ЭВМ для адиабатической полимеризации стирола, представлены на рис. 5, где в виде точек даны экспериментальные данные. Как видно, теоретические расчеты хорошо согласуются с экспериментом.

Необходимо отметить, что максимальная скорость полимеризации, соответствующая максимуму концентрации макрорадикалов, и минимальное значение \bar{P}_n достигаются при одной и той же глубине полимеризации. Дальнейшее падение концентрации макрорадикалов и увеличение их времени жизни приводят к росту молекулярной массы и уменьшению скорости процесса.

3. Влияние теплоотдачи на кинетику и ММР

Рассмотрим реактор идеального смешения периодического действия [24]. Изменяя условия теплообмена на стенах реактора, можно изменить режим полимеризации от изотермического до адиабатического. Показателем неизотермичности процесса полимеризации может служить параметр Семенова α . Для реакций с высоким тепловым эффектом и большой энергией активации существует резкое разграничение по параметру Семенова на низкотемпературные (квазизотермические, разогревы не выше 15—20° С) и высокотемпературные (квазиадиабатические, разогревы до 60—200° С) режимы полимеризации. Промежуточная зона является весьма узкой, и можно говорить о критическом значении параметра α . Переходная зона расширяется лишь при малом тепловом эффекте и низкой энергии активации процесса.

Переход от одного режима к другому хорошо иллюстрирует зависимость мгновенной среднечисленной степени полимеризации γ_n «живого» полимера от глубины превращения (α) (рис. 6).

При изотермической полимеризации величина γ_n обычно монотонно падает с глубиной превращения (рис. 6, кривая 1). Появление разогревов ведет к резкому снижению степени полимеризации, поскольку энергия активации инициирования, как правило, значительно выше эффективной энергии активации полимеризации. Изменение γ_n при этом может быть немонотонным, и в низкотемпературном режиме, например, увеличение γ_n «живого» полимера в средней фазе процесса происходит за счет остыивания реагирующей массы (рис. 6, кривая 2).

Физическая причина роста среднечисленной длины цепи в высокотемпературном режиме иная. Быстрое прогрессивное увеличение разогрева приводит к полному «выгоранию» инициатора, в результате чего скорость инициирования стремится к нулю, а \bar{P}_n — к бесконечности. В системе остаются только макрорадикалы, и в итоге образуются очень длинные полимерные цепочки (рис. 6, кривая 3).

Качественно различные изменения степени полимеризации в ходе реакции определяют принципиально разное ММР в низко- и высокотемпературном режимах. В первом из них при конверсии до 0,5 длина цепи велика и близка к начальной квазистационарной, распределение узкое, и разогревы увеличивают ширину ММР не более, чем на 5—20%. В высокотемпературном режиме среднечисленная молекулярная масса конечного полимера намного (в 3—10 раз) меньше квазистационарной, а распределение в 2—3 раза шире изотермического (рис. 7). Следует подчеркнуть, что узкая переходная зона расширяется только в случае теплового «вырождения» процесса, т. е. при малом тепловом эффекте полимеризации или при слабом температурном ускорении реакции.

Исследование детальной кинетической схемы полимеризации показывает, что учет реакции передачи цепи ведет к сглаживанию различий в полидисперсности между квазизотермическим и квазиадиабатиче-

ским режимами. При снижении в обоих режимах степени полимеризации наблюдается сильное сужение распределения в высокотемпературном режиме (рис. 7, кривая 2).

Наличие термического инициирования приводит к разделению процесса в высокотемпературном режиме на две резко разграниченные стадии. Сначала полностью «выгорает» инициатор, и разогрев системы «включает» механизм термополимеризации. Интересно, что 100%-ная конверсия мономера достигается только в адиабатическом случае, и даже при незначительном теплообмене расходование мономера ведет к остыванию реагентов и прекращению реакции при $\alpha < 1$.

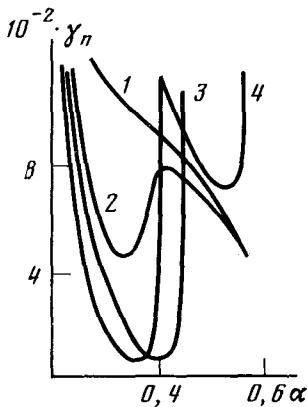


Рис. 6

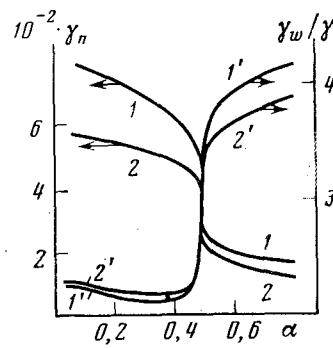


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость степени полимеризации от глубины превращения в условиях теплоотдачи в изотермическом (1), низкотемпературном (2), высокотемпературном (3) режимах и при наличии термического инициирования (4) [24]

Рис. 7. Влияние реакции передачи цепи на степень полимеризации (1, 2) и ширину ММР (1', 2') [24]; кривые рассчитаны без (1) и с учетом (2) передачи цепи

Отметим, что сами по себе реакционные разогревы только расширяют ММР, но качественно не изменяют характер распределения. Бимодальное ММР может, однако, возникнуть даже при простейшей кинетической схеме полимеризации, если теплообмен реактора организован в две ступени, причем температура окружающей среды второй ступени на 30—40°С выше, чем на первой.

В реакторе идеального смешения непрерывного действия постоянный приток свежих реагентов определяет ряд физических особенностей процессов [5], важнейшее из которых — возможность существования нескольких стационарных состояний реактора при одних и тех же значениях параметров. Как и в реакторе периодического действия, здесь имеют место низкотемпературный и высокотемпературный режимы с соответствующими типами ММР, определяемыми кинетической схемой реакции.

4. Полимеризация при распространении тепловой волны

Классическим примером распространения фронта экзотермической химической реакции является горение пламени в газовых средах. Все-стороннее экспериментальное и теоретическое рассмотрение этого явления значительно опередило исследования подобных процессов в конденсированных средах. Аналогия, существующая между распространением фронта экзотермических реакций в газах и конденсированных средах, позволяет использовать достижения классической теории в применении к конденсированным системам.

Вопрос о стационарной скорости фронта химической реакции впервые был рассмотрен в теории горения газов Зельдовичем и Франк-Каменецким [25—28]. Существенный момент этой теории — предположе-

ние о равенстве коэффициентов диффузии и температуропроводности устанавливает связь температуры с концентрацией и позволяет свести систему двух уравнений для диффузии и теплопроводности к одному уравнению, однозначно связывающему скорость тепловыделения с температурой. Из-за температурной зависимости кинетических констант для разрешимости краевой задачи необходимо сделать дополнительные допущения, одним из которых является предположение об узости зоны реакции о том, что химическая реакция в основном протекает при температурах, близких к адиабатическому разогреву. В этом случае краевая задача распадается на две задачи Коши: одна — в области, где скоростью реакции можно пренебречь, другая — в области, где преобладают конвективным членом в уравнении теплопроводности. «Сшивка» решений для двух областей позволяет получить аналитическое выражение для стационарной скорости фронта реакции.

Очевидно, что при распространении фронта химической реакции в конденсированной среде уже нельзя пользоваться равенством коэффициентов диффузии и температуропроводности, так как они могут различаться на несколько порядков, причем в большинстве случаев диффузией можно пренебречь.

Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированной среде в различной постановке задачи рассмотрено в ряде работ [29—37]. Исследованы условия существования и единственности решения и предложены различные приближенные методы вычисления стационарной скорости фронта. Метод, предложенный в работе [30], основан на предположении об узости зоны реакции. Легко видеть, что при общем виде зависимости мощности тепловыделения от глубины превращения и температуры система из уравнений теплопроводности и кинетики имеет решение.

Приближение узкой зоны реакции основано на том, что из-за высокой энергии активации химической реакции основная доля превращения происходит в узком интервале при температурах, близких к адиабатическому разогреву реакционной смеси. Это позволяет в уравнении для градиента температуры в зоне реакции заменить температуру ее максимальным значением.

Однако приближение узости зоны реакции оказывается не всегда справедливым даже при больших значениях энергии активации химической реакции. Существенным фактором, ограничивающим в ряде случаев применимость этого допущения, является характер зависимости скорости реакции от глубины превращения. В работах [32, 33] показано, в частности, что при порядках реакции, превышающих единицу, допущение узости зоны реакции является не корректным. Наличие торможения реакции также приводит к тому, что указанное приближение является неправомерным даже при больших значениях энергии активации.

Одной из интересных особенностей экзотермических реакций полимеризации является возможность развития процесса по механизму, аналогичному распространению пламени в газовой смеси. Впервые на это обратили внимание авторы [38]. В дальнейшем при исследовании [39—42] полимеризации метилметакрилата и 3-(оксиэтилен)- γ , ω -диметакрилата под действием ПБ при давлении до 5 тыс. атм. был экспериментально установлен факт распространения фронта полимеризационной волны. Оценка скорости фронта показала, что это явление не может быть объяснено диффузией активных центров из реакционной зоны в соседние слои с последующим инициированием реакции в этих слоях, так как в этом случае значения скорости фронта должны быть значительно ниже экспериментальных. Это дает основание считать, что распространение фронта полимеризации в холодной смеси имеет тепловую природу, т. е. подобно нормальному распространению пламени.

Специальные измерения, проведенные авторами [41], показали отсутствие градиента температуры в центральной части поперечного сече-

ния реакционной смеси. Это означает, что в условиях эксперимента реализуется адиабатическое распространение, т. е. фронт полимеризационной волны является плоским; измеренная скорость перемещения фронта нормальна относительно его плоскости.

Измеренные значения скорости распространения тепловой волны находятся в пределах 1—3 см/мин в зависимости от различных параметров полимеризационной массы. Изучена структура фронта полимеризационной волны, влияние концентрации и природы инициатора на процесс распространения полимеризации, роль давления и начальной температуры

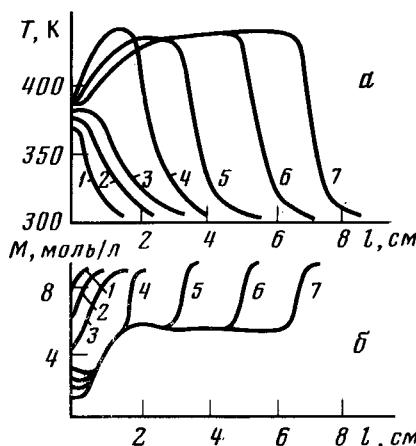


Рис. 8. Профили изменения температуры (а) и концентрации мономера (б) по направлению фронта реакции через: 1 — 200, 2 — 800, 3 — 1600, 4 — 2400, 5 — 3000, 6 — 3600, 7 — 4200 с [48]

[41, 42]. Показано, в частности, что стационарная скорость распространения фронта полимеризационной волны (u) растет с начальной концентрацией инициатора по закону $u \sim I_0^{0.38}$.

Из анализа термодинамических характеристик следует, что при атмосферном давлении для многих мономеров уже при небольших глубинах ($\leq 30\%$) превращения достигается температура кипения мономера. Следовательно, распространение реакции полимеризации в этом случае должно сопровождаться вспениванием полимеризационной смеси [42]. Таким образом, существует предельное давление, ниже которого стационарное распространение фронта полимеризации невозможно.

При проведении полимеризации в условиях распространения тепловой волны при горизонтальном положении реактора в маловязких смесях, как правило, возникает конвекция, обусловленная наличием зоны подогрева. Устранить конвекцию не удается даже при использовании высоких (до 4 тыс. атм.) давлений. При проведении реакции полимеризации сверху вниз в столбе жидкости конвекция обусловлена каплеобразным опусканием образовавшегося полимера. Экспериментальные данные показывают, что в этом случае, например, для метилметакрилата, распад фронта не наблюдается при использовании давления выше 1,5 тыс. атм. Таким образом, предотвращение конвективного распада фронта и кипения полимеризационной массы является важным следствием применения высокого давления в процессе распространения реакции радикальной полимеризации.

Стационарное распространение плоского фронта радикальной полимеризации с учетом конкретных особенностей кинетики процесса теоретически исследовано в ряде работ [43—49]. Результаты численного анализа [48], проведенного без использования метода КСК, показывают (рис. 8), что при вещественном инициировании как при наличии, так и в отсутствии гель-эффекта основная масса мономера реагирует в узком температурном интервале при температурах, близких к адиабатическому разогреву. Этот результат позволил в дальнейшем использовать приближение узости зоны реакции для нахождения стационарной скорости фронта в аналитическом виде.

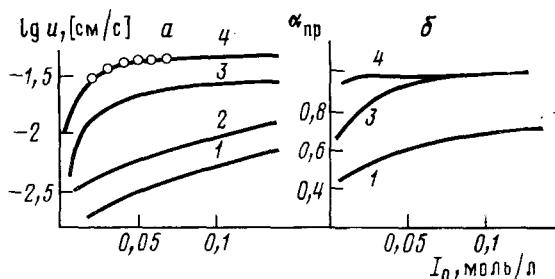
Очевидно, что кинетические уравнения могут быть упрощены использованием метода КСК по макрорадикалам. Исследование такой возможности для процессов, протекающих в условиях распространения волны полимеризации [50, 46], показало, что при вещественном инициировании и при допущении узости зоны реакции условия квазистационарности имеют вид

$$\frac{k_t}{k_p} \gg 1; \left(\frac{I_0 k_t}{k_i} \right)^{\frac{1}{2}} \gg 1$$

где константы скорости реакций взяты при температуре адиабатического разогрева.

Приближение об узости зоны реакции позволило получить аналитические выражения для стационарной скорости фронта полимеризации при расходовании инициатора [46, 47], а также в условиях, когда его концентрация постоянна [43]. В первом случае получена аналитическая зависимость предельной глубины превращения от начальной концентрации инициатора и оценена ширина зоны реакции. Стационарная скорость распространения волны полимеризации пропорциональна начальной концентрации инициатора в степени 0,4, что полностью согласуется с экспериментальными данными. Однако сопоставление теоретических и экспериментальных величин стационарной скорости распространения фронта и предельной глубины превращения $\alpha_{\text{пр}}$ показывает их значительное несоответствие (рис. 9). Так, в эксперименте наблюдалось практически полное расходование мономера, тогда как теоретически предсказываемая глубина составляет 0,6–0,7 (рис. 9, б, кривая 1).

Рис. 9. а — Зависимость стационарной скорости фронта распространения волны (u , см/с); б — зависимость предельной конверсии от концентрации инициатора; 1 — без учета давления и гель-эффекта [44], 2 — с учетом давления, 3 — гель-эффекта, 4 — давления и гель-эффекта [49]; точки — эксперимент [41]



Подобное несоответствие экспериментальных [39–42] и теоретических [43–46] результатов может быть объяснено наличием термической полимеризации или действием высокого давления и весьма сильно выраженным гель-эффектом, что не учитывалось в теории.

Очевидно, что учет полимеризации путем термического инициирования должен привести к полной конверсии. Однако результаты работы [51] показывают, что вклад термической полимеризации в стационарную скорость фронта мал (до $3,5 \cdot 10^{-3}$ см/с). Поэтому необходимым шагом вперед в понимание природы расхождений теории и эксперимента было изучение влияния давления и гель-эффекта на стационарную скорость фронта полимеризации и выход образовавшегося полимера [49]. Как видно из рис. 9, а (кривая 2), учет давления приводит к увеличению величины стационарной скорости, однако при этом она остается существенно ниже экспериментальной, а предельная глубина превращения (рис. 9, б, кривая 3) соответствует полному расходованию мономера лишь при значениях I_0 , равных 0,1–0,15 моль/л. Теоретические данные хорошо согласуются с экспериментальными только при одновременном учете давления и гель-эффекта (рис. 9, а, б, кривая 4), причем оценки дают в этих условиях ширину реакционной зоны, равную 0,2 см, что также хорошо согласуется с экспериментом.

Как уже было отмечено, при высоких температурах термическое инициирование может стать основным источником образования радикалов. Между тем его роль в процессах радикальной полимеризации, протека-

ющих в условиях распространения фронта полимеризационной волны, практически не исследована. Имеется лишь теоретический анализ влияния термического инициирования на стационарную скорость полимеризации, который показывает, что в случае отсутствия гель-эффекта при первом порядке реакции по мономеру более приемлемые значения стационарной скорости получаются в рамках приближения узкой зоны реакции (рис. 10, кривые 1, 2). При наличии гель-эффекта указанное приближение может быть использовано и при более высоких порядках реакции (рис. 10, кривые 3, 4).

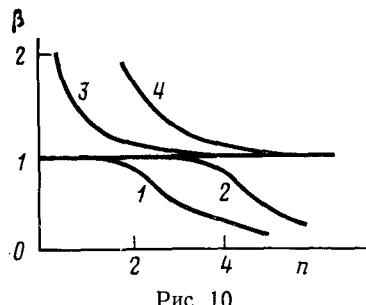


Рис. 10

Рис. 10. Отношение скоростей, полученных по результатам аналитического и численного расчетов скорости распространения фронта ($\beta = \mu_{\text{ан}}/\mu_{\text{числ}}$) как функция кинетического порядка реакции (n) [51]; кривые вычислены в приближении [30] (1, 2) и без него (3, 4)

Рис. 11. Изменение \bar{P}_w (а) и ширины ММР (б) в условиях распространения фронта при полимеризации стирола [48]; $I_0 = 10^{-2}$ моль/л, $T_0 = 300$ К, температура запуска 380 К; нумерация кривых, как на рис. 8

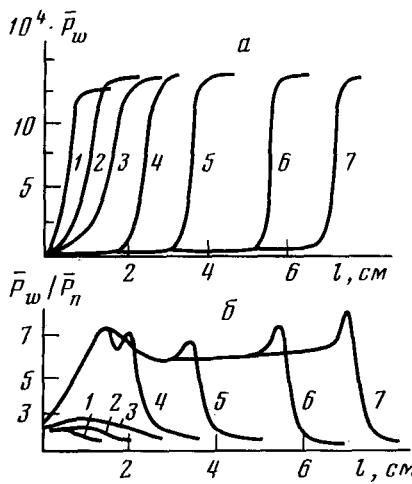


Рис. 11

В работах [52—54] теоретически и экспериментально исследовано кинетика неизотермической радикальной полимеризации в периодическом реакторе без перемешивания. Результаты численных расчетов, а также аналитическое решение задачи свидетельствуют о том, что в подобных системах при определенных значениях параметров наблюдаются явления, аналогичные фронтальной полимеризации. Действительно, при радикальной полимеризации полиэфиракрилата МТФ-9, который характеризуется значительной вязкостью, так что в течение всего процесса осуществляется чисто кондуктивный механизм теплопередачи, авторы наблюдали режим «послойной» полимеризации при атмосферном давлении [54].

Молекулярные массы и ММР при радикальной полимеризации в условиях распространения фронта реакции экспериментально практически не исследованы. В работах [47, 51] проведен теоретический анализ изменения молекулярных масс, полидисперсности и ММР образовавшегося полимера. Расчеты показывают, что средние молекулярные массы резко падают за фронтом тепловой волны, однако при этом величины \bar{P}_w и \bar{P}_n уменьшаются не одинаково, в связи с чем полидисперсность образовавшегося полимера сначала растет из-за «выгорания» инициатора (рис. 11, б), а за фронтом волны остается практически постоянной.

Широкое ММР является характерной особенностью полимеризации в условиях распространения фронта реакции. Напомним, что при полимеризации в адиабатическом режиме отношение \bar{P}_w/\bar{P}_n конечного полимера также всегда существенно больше двух, но при адиабатической полимеризации узкое ММР можно сохранить путем прекращения процесса полимеризации в момент «выгорания» инициатора. Очевидно, что подобная процедура принципиально невозможна при полимеризации в условиях распространения фронта реакции.

Наличие передачи цепи на мономер или растворитель при фронтальной полимеризации приводит к сужению ширины ММР, а при достаточно интенсивном протекании этой реакции ММР остается наиболее вероятным до конца полимеризации.

5. Неизотермическая полимеризация в трубчатых реакторах

Важнейшая макрокинетическая особенность полимеризации — рост вязкости среды на несколько порядков — особенно сильно влияет на ход процесса в трубчатом реакторе. Влияние это двояко: во-первых, существенно искажается профиль скорости течения реагентов, во-вторых, качественно изменяются интегральные характеристики процесса, прежде всего, напорно-расходная характеристика, т. е. зависимость перепада давления (Δp) от расхода (q). Исследование процесса в простейшем одномерном варианте позволяет изучить зависимость перепада давления — расход, продольные профили температур и влияние этих параметров на кинетику полимеризации и ММР продуктов.

Полимеризация может идти в низко- и высокотемпературном режимах. В отсутствие иных источников тепла, кроме химического, и при пре-небрежимо малой роли теплопроводности рост расхода реагентов приводит к пропорциональному смещению всех точек продольных профилей температуры и концентраций вдоль оси реактора. Пик температуры в высокотемпературном режиме («горячая точка») с увеличением расхода движется к выходу из реактора и может даже выноситься из него [55]. При этом существует однозначная зависимость между величиной расхода реагентов и профилем продольной температуры.

Если теплопроводность в осевом направлении велика (большой тепловой поток по металлическим стенкам реактора), то возникает неоднозначность связи между стационарными состояниями реактора и расходом. Существует диапазон изменения расхода, в котором одному набору параметров соответствуют три различных состояния реактора — низкотемпературный и высокотемпературный режимы и среднее неустойчивое состояние. Выход на конкретный режим работы реактора зависит от начальных условий. В этом случае имеет место полная аналогия процесса полимеризации в трубчатом реакторе с процессом горения. С изменением расхода наблюдается воспламенение или затухание процесса, т. е. переход от низкотемпературного режима к высокотемпературному и наоборот, причем переходы эти носят гистерезисный характер. Область неединственности решений может состоять из двух разделенных интервалов изменения расхода, и существует диапазон значений расхода, в котором реализуется только высокотемпературный режим [56].

К нелинейному изменению продольных температурных профилей может вести и выделение тепла за счет внутреннего вязкого трения (диссипация энергии). Механический источник тепла возрастает пропорционально квадрату расхода и вязкости жидкости. Понятно, что именно в полимеризующихся системах его вклад может быть особенно заметным. Исследование [57] показало, что механическое тепловыделение играет роль «спускового крючка» для перевода процесса из низкотемпературного в высокотемпературный режим, если условия протекания процесса близки к критическим условиям такого перехода. В противном случае диссипация механической энергии не оказывает качественного влияния на работу реактора.

Важной характеристикой трубчатого реактора является зависимость $\Delta p(q)$, называемая напорно-расходной характеристикой реактора. Вид и форма этой зависимости определяется изменением распределения средней по сечению вязкости по длине реактора с ростом расхода. Сама напорно-расходная характеристика определяет ряд закономерностей работы реактора, в том числе и качественных. Для полимеризационного реактора зависимость $\Delta p(q)$ особенно сложна. Во-первых, вязкость реагирующей смеси резко возрастает в ходе реакции, изменяясь при этом и с температурой. Во-вторых, как было указано выше, с изменением рас-

хода нелинейно изменяются продольные профили температур и, следовательно, глубины превращения мономера. Безусловно, имеет место зависимость вязкости от молекулярной массы образующегося полимера. однако анализ действия этого фактора по существу отсутствует в литературе.

Указанные закономерности определяют вид зависимости $\Delta p(q)$. Сильный рост вязкости является причиной принципиально немонотонного характера этой зависимости. При очень малых значениях расхода весь реактор заполнен очень вязкими продуктами полимеризации. Увеличение расхода ведет к выносу продуктов и заполнению части реактора менее вязкими реагентами. Средняя по реактору вязкость быстро падает, перепад давления $\Delta p \sim q^{\alpha} \int \mu(x) dx$ уменьшается. В результате на

зависимости $\Delta p(q)$ в области очень малых расходов наблюдается отчетливо выраженный максимум [58], тем более значительный, чем сильнее возрастает вязкость в ходе полимеризации. Расходы, соответствующие максимуму перепада давления, отвечают почти полной глубине превращения мономера на выходе из реактора ($\alpha \sim 0,95$).

Следует отметить, что немонотонный вид зависимости $\Delta p(q)$ имеет место и при неизотермическом течении инертной жидкости, вязкость которой быстро падает с температурой. Уменьшение перепада давления с ростом расхода может происходить за счет вытеснения более холодной, успевшей остыть при течении, жидкости более горячей и соответственно менее вязкой [59] или за счет роста диссипативных разогревов [60]. Оба эти эффекта имеют, однако, место при чрезвычайно высоких значениях расхода, намного больших, чем реализуемые в технологических полимеризационных процессах.

Указанный выше переход процесса за счет механического источника тепла из низкотемпературного в высокотемпературный режим может происходить при сравнительно малых расходах. При этом вид напорно-расходной кривой качественно изменяется, в ней появляются новые экстремумы (рис. 12, кривая 2), поскольку происходит полная перестройка

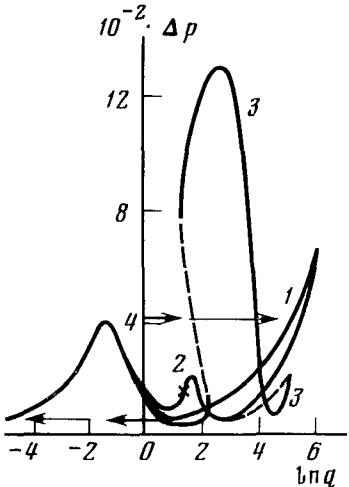


Рис. 12. Напорно-расходные характеристики трубчатого полимеризационного реактора [60]; 1 — низкотемпературный режим (стрелками показаны гистерезисные переходы при изменении перепада давления), 2 — перевод диссипативным источником процесса в высокотемпературный режим (звездочкой указано место перехода), 3 — высокая осевая теплопроводность (пунктирные линии — ветви кривой для неустойчивого среднего решения)

профилей температур и концентраций. Резко возрастают как разогревы, так и глубины превращения, поэтому имеет место конкуренция между температурной и концентрационной зависимостями вязкости, причем возможно преобладание как первой (в случае растворов), так и второй из них (при полимеризации в массе). Конкретный вид зависимости $\Delta p(q)$ может быть весьма сложным.

Ситуация еще более усложняется в случае определяющей роли осевой теплопроводности. Кроме максимума в низкотемпературном режиме (малые расходы) в напорно-расходной характеристике появляется намного больший пик в высокотемпературном режиме «горения», опреде-

ляемый движением «фронта» по реактору (рис. 12, кривая 3). Кроме того, существуют ветви кривой $\Delta p(q)$, соответствующие стационарным неустойчивым состояниям реактора.

При экспериментальной реализации процесса можно поддерживать постоянным как расход, так и перепад давления. И в том, и в другом случае возможны несколько различных стационарных режимов работы реактора, отвечающих одному значению зафиксированного параметра. При изменении параметра (например, перепада давления на рис. 12) возможны скачкообразные переходы с одной ветви решения на другую. Места переходов не совпадают, т. е. имеет место гистерезис, причем при $\Delta p = \text{const}$ не тепловой (как в процессах горения), а чисто гидродинамической природы.

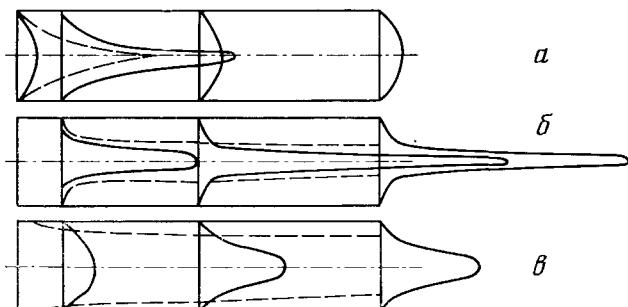


Рис. 13. Профили осевых скоростей течения в трубчатом полимеризационном реакторе при различных значениях расхода: а — $q=1$; б — 10; в — 50 [63]; пунктиром показана граница слоя вязких продуктов

Исследование профилей скорости течения возможно только в двумерной постановке. Изучение процесса в низкотемпературном режиме (либо в изотермическом случае) проводилось в работах [61—63]. Прилипание жидкости к стенкам реактора при начальном параболическом профиле скорости течения ведет к тому, что пристеночные слои жидкости находятся в реакторе чрезвычайно длительное время. Реакция в этих слоях происходит на большую глубину, т. е. образуются очень вязкие продукты полимеризации, течение у стенки замедляется. Вследствие постоянства расхода соответственно ускоряется течение в осевой зоне. Время пребывания реагентов вблизи оси сокращается, и, следовательно, уменьшается глубина превращения мономера и вязкость жидкости, что ведет к еще большему ускорению течения в осевой зоне и т. д.

В результате формируются две резко разграниченные зоны течения: пристеночный слой очень вязких, медленно перемещающихся продуктов реакции и струя маловязких реагентов в осевой зоне реактора, пробивающаяся через толщу продуктов (рис. 13). Соотношение этих двух зон зависит от расхода, т. е. от скорости подачи реагентов. Для получения на выходе однородных продуктов необходимы такие малые расходы, чтобы струя непрореагировавшей жидкости не выходила за пределы реактора. «Вытягивание» профилей скорости течения (рис. 13) приводит к тому, что скорость течения на оси может превосходить среднюю в десятки раз. В результате в несколько раз уменьшается расход (или увеличивается длина реактора), необходимый для полной полимеризации, по сравнению с рассчитанным по среднему времени пребывания.

Исследование влияния деформации профиля скорости течения на ММР при «живой» полимеризации показало [64], что наличие двух зон течения (по существу — двух фракций с резко различным молекулярным весом) может привести к образованию бимодального ММР на выходе из реактора.

Анализ высокотемпературного режима полимеризации в трубчатом реакторе с учетом распределения по сечению скорости, температуры и концентраций указывает на неустойчивость этого режима [65—67]. В определенном диапазоне изменения расходов в реакторе формируется фронт полимеризации. Существует стадия стабилизации фронта, когда скорость подачи реагентов равна скорости «горения». В эксперименте длительность стадии стабилизации достигала десятков минут. В это вре-

мя перед фронтом происходит накопление вязких продуктов реакции, прежде всего увеличение именно их вязкости, что ведет к ускорению течения в осевой зоне. Скорость подачи реагентов становится выше скорости «горения», фронт деформируется, его центральная часть смещается к выходу из реактора. Течение в осевой зоне ускоряется, увеличивается скорость подачи более холодных продуктов к менее горячему (за счет искривления) фронту. Фронт остывает и выносится из реактора.

III. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Многие химические реакции, хотя и обладают меньшими тепловыми эффектами и энергиями активации, в определенных условиях способны протекать с тепловым самоускорением. К таким процессам могут быть отнесены некоторые процессы ионной полимеризации, поликонденсации и вулканизации (сшивки).

В литературе относительно достоверные данные по неизотермической кинетике имеются для анионной активированной полимеризации лактамов и поликонденсации эпоксидных соединений под действием аминов, которые и рассматриваются в этом разделе. Неизотермическая кинетика указанных процессов позволяет выделить общие и отличительные моменты для различных типов реакций, протекающих в неизотермических условиях.

1. Анионная активированная полимеризация ϵ -капролактама

Анионная активированная полимеризация лактамов (ААПЛ) открывает широкие возможности получения конструкционных материалов методом «химического» формования, т. е. непосредственно из мономеров. Однако простота реализуемой в случае ААПЛ технологической схемы «мономер — изделие» таит в себе немалые проблемы. Эти трудности, с одной стороны, связаны со сложностью самого процесса, а с другой — с саморазогревом реакционной смеси. Несмотря на то что тепловой эффект полимеризации ϵ -капролактама, например, составляет всего 3,2 ккал/моль, адабатический разогрев мономер-полимерной смеси может достигнуть 70—90° С. При этом одновременно с полимеризацией лактама протекает кристаллизация образующегося полиамида с тепловым эффектом 6 ккал/моль, дающая свой вклад в повышение температуры. Саморазогрев в случае ААП лактамов связан не с большими тепловыми эффектами протекающих химических и физических процессов, а с высокой скоростью химической реакции и низкими значениями коэффициента теплопроводности полимеризующейся смеси.

О неизотермическом протекании ААП ϵ -капролактама указано в ряде работ [68—73], где установлено, что в адабатических условиях ААПЛ при начальной температуре полимеризации, равной 150° С и выше, полимеризация и кристаллизация протекает раздельно, тогда как ниже 150° С наблюдается совмещенный процесс. Для исключения влияния кристаллизации на кинетику полимеризации процесс изучали либо на начальных стадиях [74], либо при температурах выше 150° С [75].

Очевидно, что представляет интерес разработка экспериментальных методов выделения из общей кинетики возрастания температуры информации об отдельных процессах — полимеризации и кристаллизации.

В литературе практически одновременно появился ряд работ [73, 76, 77], наметивших это новое направление в изучении кинетики ААП лактамов, главным образом ϵ -капролактама. В этих работах предложены методы раздельного изучения кинетики полимеризации и кристаллизации при их параллельном протекании. Из рассмотренных наиболее простым и достоверным является метод [73], основанный только на экспериментальных данных. Рассмотрим кратко результаты этой работы.

Независимые опыты, проведенные при начальных температурах 150° и 125° С, показывают, что текущая температура (T) реакции следует

соответственно уравнениям:

$$T - T_0 = M_0 \frac{\Delta H_{\text{п}}}{c\rho} \alpha$$

$$\frac{T - T_0}{\alpha} = M_0 \frac{\Delta H_{\text{п}}}{c\rho} + \frac{\Delta H_{\text{кп}}}{c\rho} \eta$$

здесь M_0 — начальная концентрация мономера, α , η — глубина полимеризации и кристаллизации, $\Delta H_{\text{п}}$, $\Delta H_{\text{кп}}$ — тепловые эффекты полимеризации и кристаллизации, c — теплоемкость, ρ — плотность.

Гравиметрическое определение выхода полимера в ходе полимеризации и использование известной величины $M_0 \Delta H_{\text{п}}/c\rho = 52$ позволило выделить из суммарной кинетической кривой (рис. 14, кривая 1) повышение температуры только за счет полимеризации (рис. 14, кривая 2), а по разности кривых 1 и 2 — изменение температуры в результате кристаллизации (кривая 3). Полученный таким образом предельный разогрев за счет кристаллизации согласуется с экспериментально определенной по плотности степенью кристалличности [78].

Серия кинетических кривых полимеризации и кристаллизации при ААП ϵ -капролактама, полученных по указанной методике, приведены на рис. 15, а, б [79].

Для кинетических кривых кристаллизации образующегося полиамида характерны три участка повышения температуры — медленное возрастание, интервал высокой скорости изменения температуры и стадия медленного завершения процесса кристаллизации. Наличие трех участков на кинетических кривых кристаллизации, которое подтверждается также видом зависимости η от α , объясняют последовательным протеканием стадии зародышеобразования, роста кристаллов и вторичной кристаллизации, что согласуется с микроскопическими исследованиями морфологии образующихся полимеров [80, 81].

Разработанные методы разделения кинетики полимеризации и кристаллизации позволяют не только провести качественный анализ кинетики полимеризации и кристаллизации, но и количественно описать кинетику этих сложных процессов [78, 82—85].

Адиабатическая термометрия представляет также определенный интерес для изучения состава при совместной полимеризации. При этом ценность метода возрастает для сополимеров, имеющих ограниченную растворимость. В работе [86] предложен термометрический метод определения состава сополимеров на примере анионной активированной сополимеризации ϵ -капролактама с ω -додекалактамом.

С использованием результатов работы [87] и в предположении, что при адиабатической сополимеризации ϵ -капролактама с ω -додекалактамом произведение $c\rho$ остается постоянным (увеличение теплоемкости компенсируется уменьшением плотности), авторами получено уравнение

$$\Delta T_{\text{соп}} = \Delta T_{\text{кп}} N_1 + \Delta T_{\text{дл}} N_2 \quad (4)$$

где $\Delta T_{\text{соп}}$ — суммарное повышение температуры за счет адиабатической сополимеризации, $\Delta T_{\text{кп}}$, $\Delta T_{\text{дл}}$ — адиабатический разогрев за счет полимеризации капролактама и додекалактама, N_1 , N_2 — мольные доли мономеров в сополимере.

Принимая во внимание, что величины адиабатического разогрева для ϵ -капролактама и ω -додекалактама составляют 52 и 20°С соответственно, измеряя глубину превращения, из кинетических кривых повышения температуры модификация уравнения (4) позволяет определить состав образующихся сополимеров при различных исходных соотношениях мономеров.

На рис. 16 приведено изменение состава сополимера в ходе реакции; там же приведены данные по определению состава методами ПМР и элементного анализа. Хорошее совпадение полученных значений свидетельствует о корректности развитого подхода определения состава сополимеров по данным адиабатической термометрии.

В литературе нет экспериментальных данных по ААПЛ в условиях распространения полимеризационной волны. Подобные исследования могут иметь практический интерес, связанный с разработкой новых способов получения толстостенных монолитных изделий на основе полiamидов.

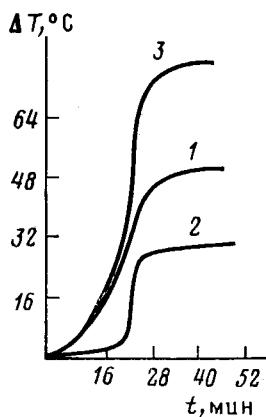


Рис. 14

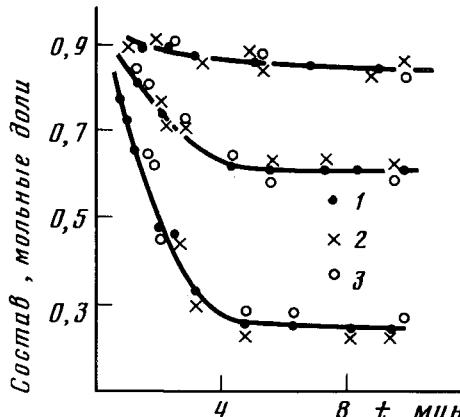


Рис. 16

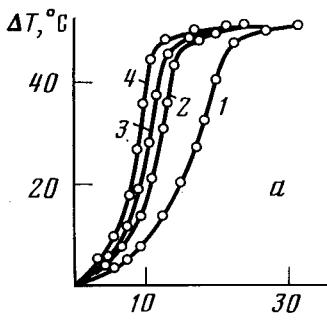


Рис. 15

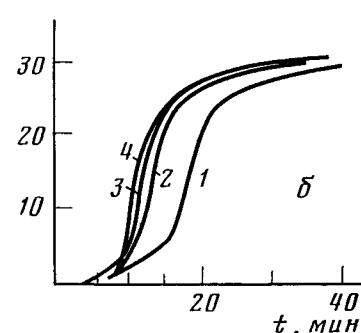


Рис. 14. Кинетика изменения температуры при активированной анионной полимеризации ϵ -капролактама [73]; 1 — полимеризация, 2 — кристаллизация полимера, 3 — суммарная кривая

Рис. 15. Кинетические кривые полимеризации ϵ -капролактама (а) и кристаллизации поламида (б) при концентрациях активатора: 1 — $3.35 \cdot 10^{-2}$; 2 — $4.78 \cdot 10^{-2}$; 3 — $5.74 \cdot 10^{-2}$; 4 — $6.70 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $T = 125^\circ\text{C}$, концентрация — $3.35 \cdot 10^{-2}$ моль/л [79]

Рис. 16. Кинетика изменения состава сополимера в процессе адиабатической сополимеризации ϵ -капролактама и ω -додекалактама по данным термометрии (1), ПМР (2) и элементного анализа (3) [86]

В ряде теоретических работ [88—89] для совмещенных процессов полимеризации и кристаллизации показано существование и единственность тепловой волны. Результаты этих работ позволяют сформулировать условия экспериментального проведения фронтальной полимеризации для процессов ААПЛ.

2. Поликонденсация эпоксидных олигомеров с аминами

Кинетика отверждения эпоксидиановых олигомеров разной молекулярной массы под действием *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА) в адиабатическом режиме изучена в работах [90, 91]. Результаты показывают, что при одних и тех же начальных условиях реакции с возрастанием молекулярной массы исходного олигомера увеличиваются скорости отверждения. Авторы связывают это с катализитическим эффектом гидроксильных групп, концентрация которых увеличивается с ростом молекуляр-

ной массы олигомера. Предложено количественное описание кинетических данных.

В дальнейшем на основе этого подхода была показана возможность отверждения эпоксидных олигомеров в условиях распространения фронта реакции [92].

Характерный профиль изменения температуры во времени при взаимодействии эпоксидного олигомера ЭД-20 с *m*-ФДА ЭД-20 и полиэтиленполиамином приведен на рис. 17, *a* и *б* соответственно. После выхода тепловой волны на стационарный режим как текущая скорость реакции,

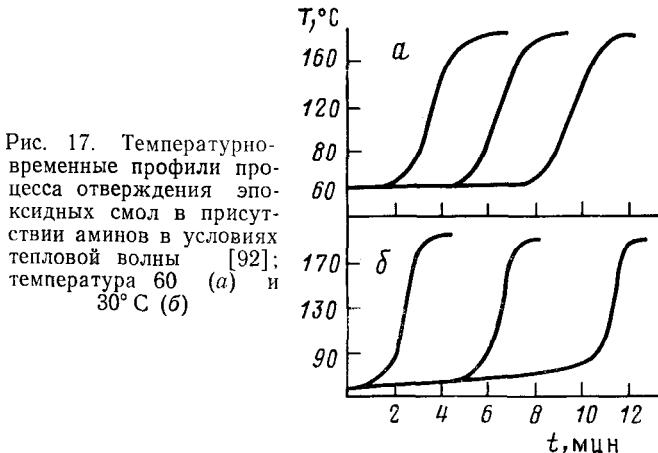


Рис. 17. Температурно-временные профили процесса отверждения эпоксидных смол в присутствии аминов в условиях тепловой волны [92]; температура 60 (а) и 30° С (б)

так и предельная температура в различных слоях одинаковы. Это означает, что в каждом слое реагирует одинаковое количество эпоксидных групп.

Специальные измерения показали, что температура на поверхности тепловой волны одинаковая, т. е. в эксперименте реализуется адиабатическое распространение фронта реакции. Исследование влияния начальной концентрации амина (A_0), эпоксидных групп (\mathcal{E}_0) на стационарную скорость распространения волны показывает, что $\nu \sim A_0^{0.63} \cdot \mathcal{E}_0^{0.73}$. Увеличение начальной температуры реакционной смеси приводит к возрастанию как максимальной, так и стационарной скоростей, однако из-за того, что максимальная скорость реакции растет быстрее, нежели стационарная, при температурах выше 40° С для ПЭПА и 80° С для *m*-ФДА авторы наблюдали вырождение фронта отверждения. Подобное вырождение тепловой волны, т. е. переход фронтального режима отверждения в объемное, как правило, обусловлен невысокими значениями энергии активации протекающих реакций (8—10 ккал/моль).

Динамика отверждения эпоксидных соединений аминами в условиях распространения тепловой волны исследована численными методами в работе [93].

Анализ полученных решений показывает, что имеются две зоны распространения фронта реакции. Первая из них соответствует неустановившемуся режиму, а вторая — установившемуся, т. е. стационарному распространению фронта отверждения.

Существенный вывод, который следует из сравнения профилей температуры и конверсии, заключается в том, что в стационарном режиме температурный профиль намного опережает конверсионный. Подобная ситуация означает, что основная масса продукта в режиме стационарного распространения тепловой волны образуется в узком температурном интервале, близком к адиабатическому разогреву реакционной массы. Проведен также анализ влияния начальных концентраций эпоксидных групп (\mathcal{E}_0), амина (A_0), кинетических и теплофизических параметров на скорость распространения волны. Полученная зависимость $\nu \sim A_0^{0.65} \cdot \mathcal{E}_0^{0.8}$ полностью подтверждается экспериментально [92].

С применением приближения узкой зоны реакции в работе [94] найдено аналитическое выражение для стационарной скорости фронта отверждения, которое также хорошо согласуется с экспериментальными данными.

* * *

Рассмотренный в обзоре материал по полимеризационным процессам различного типа, протекающим в неизотермическом режиме, показывает, что их трактовка осложнена необходимостью учета теплофизических характеристик системы, температурной зависимости параметров и ряда других факторов.

Успехи теории такого рода процессов позволяют, однако, использовать эти сложности для резкого увеличения объема кинетической информации, извлекаемой из кинетики исследуемого процесса.

Важнейшим аспектом изучения неизотермической кинетики является рациональный учет динамики и распределения реакционного тепла, что необходимо при планировании процессов полимеризации в больших системах, например, при химическом формировании крупных моделей. Изложенные в обзоре подходы являются основой для создания новых энергетически рациональных вариантов, а также для интенсификации имеющихся технологических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куварина Н. М., Тоноян А. О., Алексанян Г. Г., Давтян С. П., Прут Э. В., Жаров А. А., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 1005.
2. Давтян С. П., Гельман Е. А., Калян А. А., Тоноян А. О., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, с. 380.
3. Гельман Е. А., Калян А. А., Давтян С. П., Вольперт А. И. Там же, 1981, т. 260, с. 1390.
4. Максимов Э. И. Там же, 1970, т. 191, с. 1091.
5. Максимов Э. И. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 31.
6. Лихтенштейн Г. И., Сивергин Ю. М., Берлин А. А. Теор. и эксперим. химия, 1965, т. 1, с. 690.
7. Сивергин Ю. М., Лихтенштейн Г. И., Берлин А. А. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 32.
8. Королев Г. В., Смирнов Б. Р., Творогов Н. Н. Доклады юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям. М., 1970, с. 333.
9. Тоноян А. О., Лейкин А. Д., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1973, т. 15А, с. 1847.
10. Тоноян А. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1974, т. 16А, с. 611.
11. Макарова С. Б., Гукасова Е. А., Егоров Е. В., Давтян С. П. Там же, 1977, т. 19Б, с. 726.
12. Давтян С. П., Гукасова Е. А., Макарова С. Б., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, с. 1392.
13. Тоноян А. О., Арутюнян Х. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 768.
14. Rado R., Hazor M. J. Polym. Sci., 1960, v. 45, p. 257.
15. Тоноян А. О., Арутюнян Х. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1974, т. 165, с. 799.
16. Гибов К. М., Гладышев Г. П. Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим., 1967, т. 1, с. 57.
17. Bengough W., Melville H. Proc. Roy. Soc., 1951, v. 207, p. 429.
18. Bengough W., Melville H. Trans. Faraday Soc., 1958, v. 54, p. 868.
19. Bengough W. Proc. Roy. Soc., 1969, v. 260, p. 205.
20. North A., Reed G. J. Polym. Sci., 1963, v. 1A, p. 1311.
21. Haghaj J., North A. M. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, p. 960.
22. Тоноян А. О., Давтян С. П., Приходженко А. И., Мильман В. Д., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, с. 389.
23. Давтян С. П., Тоноян А. О., Мильман В. Д., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Тезисы докл. XVII конф. по высокомолекулярным соединениям. Казань: Наука, 1973, с. 162.
24. Жирков П. В. Хим. физика, 1982, с. 657.
25. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Докл. АН СССР, т. 19, с. 693.
26. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Ж. физ. химии, 1938, т. 12, с. 100.
27. Зельдович Я. Б. Там же, 1948, т. 22, с. 27.
28. Колмогоров А. Н., Пискунов Н. С., Петровский Н. Г. В сб.: Исследование уравнения диффузии, соединенного с возрастанием количества вещества и его применения к одной биологической проблеме. М.: ОНТИ, 1937, с. 117.

29. Новиков С. С., Рязанцев Ю. С. Журнал прикл. мат. и техн. физики, 1965, № 3, с. 43.
30. Новожилов Б. В. Докл. АН СССР, 1961, т. 141, с. 151.
31. Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. Физ. горения и взрыва, 1966, № 3, с. 36.
32. Алдышин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 1139.
33. Алдышин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Физ. горения и взрыва, 1972, № 2, с. 202.
34. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 366.
35. Алдышин А. П. Журнал прикл. мат. и техн. физики, 1974, № 3, с. 96.
36. Ваганов Д. А., Худяев С. И. Физ. горения и взрыва, 1969, № 2, с. 167.
37. Берман В. С. Там же, 1975, № 5, с. 693.
38. Пшежецкий В. С., Тупиков В. И. В сб.: Гетероцепные высокомолекулярные соединения. М.: Наука, 1964, с. 220.
39. Чечило Н. М., Хвильицкий Р. Я., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 1180.
40. Чечило Н. М., Ениколопян Н. С. Там же, 1976, т. 230, с. 160.
41. Чечило Н. М., Ениколопян Н. С. Там же, 1974, т. 214, с. 1131.
42. Чечило Н. М., Ениколопян Н. С. Там же, 1975, т. 221, с. 1140.
43. Ханукаев Б. Б., Кожушнер М. А., Ениколопян Н. С., Чечило Н. М. Физ. горения и взрыва, 1974, № 1, с. 22.
44. Ханукаев Б. Б., Кожушнер М. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, с. 625.
45. Ханукаев Б. Б., Кожушнер М. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1974, т. 217, с. 612.
46. Ханукаев Б. Б., Кожушнер М. А., Ениколопян Н. С. Физ. горения и взрыва, 1974, № 5, с. 643.
47. Ханукаев Б. Б. Автографат дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1974.
48. Алексанян Г. Г., Арутюнян Х. А., Боднева В. Л., Давтян С. П., Прут Э. В., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1975, т. 17А, с. 913.
49. Давтян С. П., Сурков Н. Ф., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, с. 379.
50. Лебедева М. И., Давтян С. П. О применимости метода квазистационарных концентраций в теории распространения фронта полимеризации. Препринт, Черноголовка, 1981.
51. Давтян С. П. Автографат дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979.
52. Манелис Г. Б., Смирнов Л. П. Физ. горения и взрыва, 1976, № 3, с. 354.
53. Мержанов А. Г., Смирнов Л. П. Там же, 1976, № 5, с. 659.
54. Манелис Г. Б., Смирнов Л. П. Там же, 1976, № 5, с. 665.
55. Бутаков А. А., Максимов Э. И. Докл. АН СССР, 1973, т. 209, с. 643.
56. Жирков П. В., Бостанджиян С. А., Боярченко В. И. Теор. основы хим. технол., 1980, т. 14, с. 702.
57. Боярченко В. И., Жирков П. В., Янков В. И., Кернецкий В. И. В сб.: Тепломассообмен. Минск: Изд. ИТМО АН БССР, 1976, т. 7, с. 91.
58. Ваганов Д. А. Журнал прикл. мат. и техн. физики, 1975, № 2, с. 168.
59. Pearson J. R. A., Shah J. J., Vieira E. S. A. Chem. Eng. Sci., 1973, v. 28, p. 2079.
60. Мержанов А. Г., Столин А. М. Журнал прикл. мат. и техн. физики, 1974, № 1, с. 65.
61. Lynn D. A., Huff J. E. AJChE Journal, 1971, v. 17, p. 475.
62. Ваганов Д. А. Журнал прикл. мат. и техн. физики, 1977, № 1, с. 114.
63. Бостанджиян С. А., Боярченко В. И., Жирков П. В., Зиненко Ж. А. Там же, 1979, № 1, с. 130.
64. Malkin A. Ya., Navochnik Yu. B., Begishev V. P. Polym. Process Eng., 1983, v. 1, p. 71.
65. Бутаков А. А., Занин А. М. Физ. горения и взрыва, 1978, № 1, с. 91.
66. Бутаков А. А., Штессель Э. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, с. 1422.
67. Жирков П. В., Бостанджиян С. А., Боярченко В. И. Тр. конф. «Математическое моделирование и аппаратурное оформление полимеризационных процессов». Владивосток, 1979, с. 56.
68. Wüller P., Gerrens H. Makromol. Chem., 1965, v. 89, p. 27.
69. Wichterle O., Tomna J., Sebenda J. Coll. Czech. Chem. Commun., 1964, v. 29, p. 610.
70. Малкин А. Я., Фролов В. Г., Иванова А. Н., Андрианова З. С. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 632.
71. Малкин А. Я., Иванова А. Н., Иванова С. А., Андрианова З. С. Инж. физ. ж., 1978, т. 34, с. 636.
72. Малкин А. Я., Иванова С. А., Корчагина М. А. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 2237.
73. Фрунзе Т. М., Курашев В. В., Котельников В. А., Давтян С. П., Волкова Т. В. Там же, 1978, т. 20Б, с. 206.
74. Greenly R. Z., Stauffer J. C., Kurz J. E. Macromolecules, 1969, v. 2, p. 561.
75. Rigo A., Febbri G. J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 1975, v. 13, p. 409.
76. Karger-Kocsis J., Szajner A. Macromol. Chem., 1978, v. 179, p. 519.
77. Бегишев В. П., Болгов С. А., Малкин А. Я., Субботина Н. И., Фролов В. Г. Высокомолек. соед., 1980, т. 22Б, с. 124.
78. Волкова Т. В. Автографат дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1982.

79. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Давтян С. П., Курашев В. В., Волкова Т. В., Котельников В. А., Шлейфман Р. В. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 1960.
80. Frunze T. M., Shleifman R. B., Volkova T. V., Kotelnikov N. A., Kuraschev V. V., Davtyan S. P. *Acta polymerica*, 1981, v. 32, p. 439.
81. Frunze T. M., Shleifman B. B., Belavtseva E. M., Genin Ya. V., Volkova T. V., Kotelnikov V. A., Radchenko N. G., Davtyan S. P., Kuraschev V. V., Tsvankin D. Ya. *J. Polym. Sci.*, 1980, v. 18, p. 1513.
82. Malkin A. Ya., Ivanova S. N., Frolov V. G., Ivanova A. N., Andrianova Z. S., Korchagina M. A. *Sbognik pednasek Polyamidy-78*, CSVRS, 1978, p. 66.
83. Болгов С. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Пермь: Институт механики сплошных сред УНЦ АН СССР, 1981.
84. Андрианова З. С. Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1980.
85. Malkin A. Ya., Beighishev V. P., Bolgov S. A. *Polymer*, 1982, v. 23, p. 385.
86. Котельников В. А., Иванов М. П., Фрунзе Т. М., Курашев В. В., Давтян С. П. Высокомолек. соед., 1980, т. 22Б, с. 265.
87. Kralicek J., Sebenda J. *Chem. prum.*, 1963, v. 10, p. 545.
88. Вольперт В. А., Давтян С. П. Существование решений типа бегущей волны для систем, связанных с полимеризацией и кристаллизацией. Препринт, Черноголовка, 1982.
89. Вольперт В. А., Давтян С. П. Докл. АН СССР, 1982, т. 268, с. 62.
90. Арутюнян Х. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 2115.
91. Арутюнян Х. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1975, т. 17А, с. 289.
92. Арутюнян Х. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1975, 223, с. 657.
93. Давтян С. П., Арутюнян Х. А., Шкадинский К. Г., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 2726.
94. Сурков Н. Ф., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 141.

Отделение Института химической физики
АН СССР, п. Черноголовка
Московской области