

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

С. Т. БАРСАМЯН и Э. Т. ПОГОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 9 XII 1977

На основании динамического подхода к термодинамическим исследованиям предлагается более эффективный расчет мольной и элементарной энергий активации процесса полимеризации, что позволяет оценить разные элементарные акты в ходе полимеризации. На примере полимеризации винилацетилена показана регулирующая роль акта димеризации с энергетической точки зрения.

Рис. 4, библиографических ссылок 12.

Блочная полимеризация представляет собой экзотермический процесс и выделенная теплота при ее радикальном механизме равна разности между энергией образования двух углеродных σ связей и энергией разрыва π связей [1].

Целью настоящей работы является точное определение этой энергии, что очень важно не только для тщательного регулирования процесса полимеризации или свойств полученного полимера, но и создания безопасной технологии: ведь не единичны аварийные случаи в производстве винилацетилена [2, 3].

Энергия активации мономера в процессе полимеризации оценивается из температурной зависимости скорости реакции (аррениусовский подход), которая в настоящее время определяется в условиях изотермы, адиабаты или адиабато-изотермы [1, 4, 5]. Следует отметить недостаточность этих методов. Во-первых, при вышеизложенных условиях полимеризация сопровождается технически неустраняемым значительным разогревом смеси, во-вторых, при «малоинерционных» условиях [5] определяемые скорости, а затем относительная активность мономера не позволяют определить искомую энергию. Однако по Аррениусу увеличение скорости (w) реакции первого порядка с температурой (T) характеризуется логарифмической производной w от T [6] и, следовательно, чем больше эта производная, тем больше величина энергии активации

$$E = RT^2 \frac{d \ln w}{dT} \quad (1)$$

где R —универсальная газовая постоянная.

Величиной E можно характеризовать процесс первого порядка при данной температуре, что является основой аррениусовского подхода для «активированного комплекса» в реакционной среде [7]. Процессы не первого порядка при вышеуказанных методах, безусловно, являются суммой различных элементарных актов, и, на наш взгляд, метод динамического линейного нагрева в этом случае более целесообразен исходя из следующих соображений.

1. В ходе динамического эксперимента до образования полимера в определенные интервалы температур мономер претерпевает превращения, характеризующиеся реакциями первого порядка, об интенсивности которых можно судить оценкой E по зависимости (1).

2. В изотермическом режиме до установления требуемой температуры (T_1) реакционной среды мономер подвергается различным превращениям, энергия активации которых приписывается суммарной энергии полимеризации с учетом всех молекул мольного объема при этой температуре. В этом случае не учитывается доля молекул, ответственных за тепло, выделенное при данном изотермическом процессе (T_1), тогда как по формуле (1) энергия учитывает участие в превращении всех N -молекул в мольном объеме. На наш взгляд, это тепло ошибочно считается критерием для определения скорости полимеризации особенно в жидкой среде [5], т. к. при данном изучаемом интервале температур может быть допустим не рост уже образованной цепи, а пока димеризация, инициирование или другой элементарный акт, тем более, если интервал температуры намного ниже, чем интервал интенсивного полимеризационного процесса. Следовательно, динамический подход дает возможность выявить интервал температур элементарных актов в полном цикле превращений от мономера до полимера.

3. Для получения температурной зависимости скорости реакции требуется всего один опыт, тогда как при изотермическом методе для каждой температуры необходим отдельный опыт. Таким образом, при динамическом режиме нагрева исключаются возможные экспериментальные неточности.

Из вышеизложенного следует, что задача сводится к получению динамической температурной зависимости скоростей реакций в ходе превращения мономера в полимер.

При этом реакционная среда нагревается по закону

$$T_1 = T_0 + vt \quad (2)$$

где v —скорость линейного нагрева ($g/мин$), t —время нагрева ($мин$).

С другой стороны, в зависимости от теплоемкости C реакционной системы с учетом нагрева и тепловыделения скорость изменения температуры этой среды будет

$$v_c = Qw \quad (3)$$

$$Q = \frac{C}{G} (T_1 - T_0) \quad (4)$$

где Q — теплота, необходимая для данного химического превращения, протекающего со скоростью

$$w = \frac{dG}{dt} \quad (5)$$

где G — доля превращенного вещества (или промежуточного продукта, в частности полимера) от общего количества мономера.

Необходимо отметить, что даже при линейном нагреве (ур. 2) температура реакционной среды может меняться нелинейно из-за действия закона (3). Поскольку можно найти интервалы $T_1 - T_0$ на кривой T от t (времени), отвечающие закону (2), то для этих интервалов считаем справедливым заменить v на v_c в ур. 2

$$T_1 = T_0 + v_c t, \quad (6)$$

Далее из уравнений (5) и (6) получим

$$w = \frac{dG}{d(\Delta T)} v_c \quad (7)$$

и из температурной зависимости вычисляем $d \ln w$, пригодное для расчета E по формуле (1).

Согласно кауцмановскому подходу [8], с учетом вероятности завершения процесса превращения со стороны «активированного комплекса» относительная доля молекул, превращенных в полимер, выражается зависимостью

$$\frac{dN_1}{N_{A/2} - N_1} = -\frac{e_1}{e^{kT_1}} \quad (8)$$

где $N_{A/2}$ — число пар молекул в мольном объеме реакционной среды (N_A — число Авогадро); N_1 — число превращенных пар молекул с элементарной энергией активации e_1 при данной температуре; k — постоянная Больцмана.

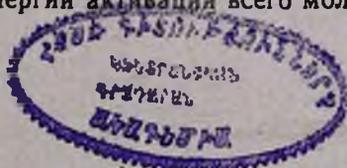
Легко заметить, что при логарифмировании уравнение (8) примет вид

$$e_1 = -kT_1 \ln \frac{dG}{1-G} \quad (9)$$

В итоге для N_1 получим уравнение

$$N_1 = \frac{E_1}{e_1} \quad (10)$$

определяющее участвующее в процессе количество пар молекул в мольном объеме при данной температуре (T_1), где E_1 — энергия, необходимая для данной глубины превращения в мольном объеме, оцениваемая по формуле 1. Однако E_1 никак не означает энергии активации всего моль-



ного объема и, как показывает формула 10, зависит от количества превращенной массы.

Таким образом, формула (9) позволяет рассчитать энергию активации элементарного акта при данной температуре реакционной системы, а формула (1)—для мольного объема с учетом доли данного элементарного акта в нем, если имеется возможность динамическим экспериментом отделить долю превращенного продукта (G) в реакционной среде. В результате, когда при широком интервале температур реализуется полное превращение мономера в полимер, будем иметь

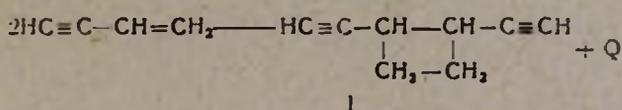
$$N_{A/2} = \sum_{i=1}^n N_i \quad (11)$$

где n —количество актов превращений в полном цикле полимеризации.

Установка для такого динамического метода представляет собой электрическую печь, в которую вмещаются несколько реакционных гильз, герметично закрывающихся предохранительным разрывным диском, выдерживающим внутреннее давление до 150 атм. Печь обеспечивает определенный линейный нагрев гильз при отсутствии каких-либо термических эффектов реакционной среды. Автоматически записывающая система снимает временные зависимости температур реакционной среды и инерционной гильзы (температуру печи). Это позволяет определить характерные для изучаемой реакции температурные интервалы и рассчитать для них скорость нагрева по формуле (6). Тем самым удается обнаружить эндо- и экзотермические эффекты реакционной среды. Точность измерения температур 1,5%. Для определения доли превращенных продуктов содержимое гильз через определенные интервалы температур подвергается количественному хроматографическому анализу, что обеспечивает точность в 0,5% при полном заполнении гильзы емкостью 5,3 см³. Далее строится температурная зависимость концентраций превращенных продуктов.

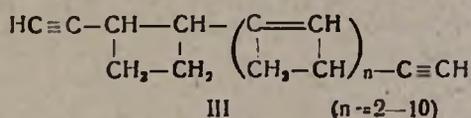
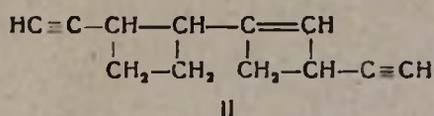
Ниже приводятся результаты исследования процесса полимеризации винилацетилена. Изучение процесса полимеризации жидкого винилацетилена в замкнутой системе преследует также прикладную цель (с точки зрения его «термостойкости»). В производстве хлоропрена из ацетилена в аварийных случаях винилацетилен подвергается динамическому режиму нагрева и его «оптимальное» ингибирование имеет первостепенное значение.

Благодаря наличию двойной связи в сопряжении с тройной, молекула винилацетилена очень активна к полимеризации по радикальному механизму с тепловыделением [9]. Начальным актом полимеризации без катализатора при нагреве винилацетилена и при высоких давлениях является димеризация с образованием циклобутановых соединений по механизму



Наличие циклобутановой структуры подтверждено данными ИК спектров (характерные пики в областях 910 и 1600 cm^{-1}). Ранее показано [10], что экзотермический эффект акта (I) (димеризации) $Q=80$ ккал/моль намного превосходит тепловыделение от последующих актов.

Последующие акты превращения димера в полимер с переходом циклобутана в циклобутен следующие:



Ниже описывается ход эксперимента. 75—80% объема гильз заполнялось винилацетиленом чистотой 99,67 вес. % и нагревалось. Наблюдаемое (рис. 1) некоторое отступление (на 10—13°) температуры реакционной среды (кр. 2) от температуры стенки сосуда (кр. 1), по-видимому, вызвано теплопередачей от стенки к реакционной среде.

При температурах реакционной среды 53, 66, 80, 94, 109, 118, 123, 127° из отдельных гильз брались пробы для определения состава реакционной среды. Хроматографом типа ЛХМ-8 МД определялось количество винилацетилена. Выпариванием определялось количество димера. Оставшаяся в гильзе высококипящая темно-желтая вязкая масса представляла собой полимер. Расхождение в результатах трех опытов по концентрациям компонентов незначительное (~0,5%).

На рис. 2 представлены кривые динамического хода изменения концентраций винилацетилена (кр. 1), димера (кр. 2) и полимеров (кр. 3) в реакционной среде. По концентрационным данным димера и полимера при помощи формул (6) и (7) определены соответствующие скорости димеризации и полимеризации винилацетилена, а затем по формуле (1)—энергии мольного объема этих актов, температурная зависимость которых приведена на рис. 3.

По левой ветви кривой (рис. 3, кр. 1) димеризации видно, что нагрев приводит к снижению энергетического барьера превращения винилацетилена в димер. С 90° этот спад более интенсивен, а с 115° переходит в отрицательную область энергий, что свидетельствует о тепловыделении и экзотермическом ходе акта димеризации(I), т. к. в этом интервале температур (90—127°) образуется основное количество димера (рис. 2, кр. 2). Далее, по-видимому, выделенное тепло полимера расходуется на образование циклобутена (акт II) и затем полимера (акт III),

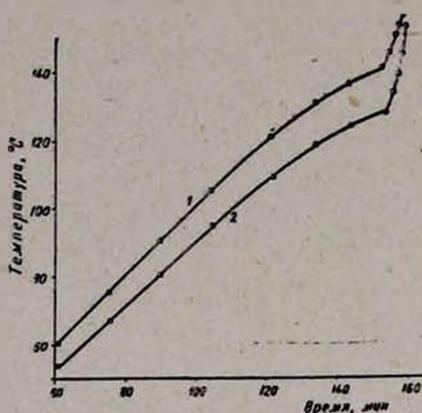


Рис. 1. Кривые зависимости температур печи (1) и реакционной среды (2) от времени нагрева.

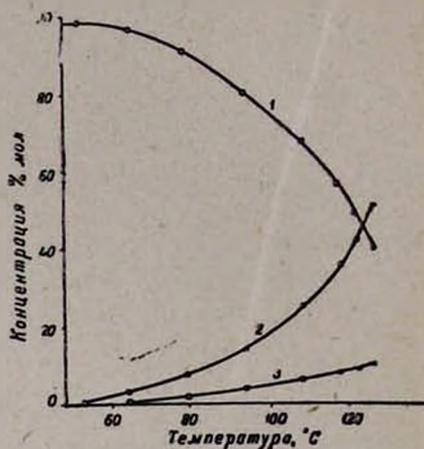


Рис. 2. Кривые зависимости концентрации винилацетилена (1), димера (2) и полимеров (3) от температуры реакционной среды.

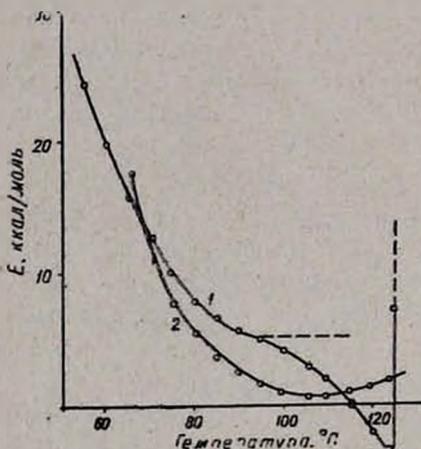


Рис. 3. Кривые температурной зависимости мольной энергии активации актов димеризации (1) и полимеризации (2).

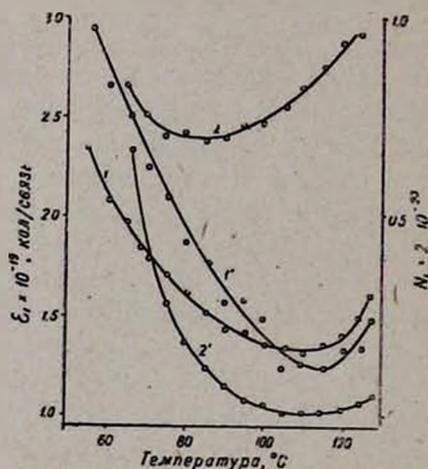


Рис. 4. Кривые температурных зависимостей элементарной энергии активации актов димеризации (1), полимеризации (2) и числа молекул (1', 2') в мольном объеме среды.

количество которого растет в области 127° . В этой области растет и E (правая ветвь, рис. 3, кр. 2), однако образованный полимер винилацетилена (диклбутены) и другие продукты при этих температурах подвергаются разложению [10, 11] также с экзотермическим эффектом. Подтверждением этого является резкий рост температуры начиная с 127° (рис. 1, кр. 2), способствующий нагреву стенки сосуда (кр. 1) и в конечном итоге приводящий к взрыву и выбрасыванию из гильз обугленной массы. Следовательно, правая ветвь зависимости E (кр. 1) не может ха-

характеризовать изучаемый акт (I), т. к. значения энергий этой области (выше 127°) рассчитаны по значениям температур, связанным с другим конкурирующим актом, превосходящим по тепловому эффекту, превалирующему I акт. Температурная зависимость энергии активации элементарного акта димеризации (рис. 4, кр. 1), рассчитанная по формуле (9), подтверждает вышеизложенный результат—снижение барьера димеризации с нагревом среды. Однако этот барьер существует и тогда, когда E отрицательная. Такая закономерность в согласуется с термодинамическими представлениями элементарных химических актов [7]. Указанный экзотермический эффект димеризации влияет также на интенсивность последнего (III) акта—роста цепи ($n \geq 2$), несмотря на то, что он протекает с незначительной энергией E (рис. 3, кр. 2) по сравнению с димеризационной [9, 10]. Об интенсивности I и III актов можно судить также по температурной зависимости (рис. 4) числа молекул винилацетилена, участвующих в процессах димеризации (кр. 1) и роста цепи (кр. 2), рассчитанных по формуле (10).

В процессе эксперимента было установлено, что при выдержке при 135° через 60—70 мин. все гильзы взрываются, что имеет место также при продолжении нормального нагрева стенки сосуда до 140° . Содержание же полимеров в системе на пороге взрыва составляет 50—51% взятого винилацетилена. Эта закономерность подтверждается результатами, полученными Франк-Каменецким [12] при исследовании полимеризации ацетилена, также протекающей по аналогичному механизму, а также тем, что сумма молекул винилацетилена, участвующих в I и III актах, рассчитанных по кривым рис. 4 на мольный объем, составляет $\sim 50\%$ числа Авогадро ($\sim 40\%$ участвующих в димеризации и $\sim 10\%$ в полимеризации).

Таким образом, предложенный динамический метод исследования показал, что процесс полимеризации винилацетилена протекает с интенсивным тепловыделением. При высоких температурах этот экзотермический эффект приводит к автокаталитическому механизму реакции, в котором основную роль играет акт димеризации. В этом процессе закономерным является и тот факт, что в предшествующей взрыву реакционной системе содержится $\sim 50\%$ полимера.

Предполагается, что последнее можно исключить химическим ингибированием или усилением теплоотвода во время интенсификации акта димеризации, поскольку этими способами нам удалось снизить бурный автокаталитический рост скорости на 50% границе и довести систему до предельной полимеризации.

ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԱԿՏԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Ս. Թ. ԲԱՐՍԱՄՅԱՆ Լ Է. Տ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Քերմոդինամիկական հետազոտությունների դինամիկական մոդելացման հիման վրա առաջարկված է պոլիմերման մոլային և տարրական պրոցեսների

ակտիվացման էներգիաների ավելի էֆֆեկտիվ հաշվարկի եղանակ, որը հնարավորություն է տալիս գնահատելու մոնոմերի պոլիմերման ռեակցիայի ընթացքում հանդես եկող տարբեր տարրական ակտերը:

Վինիլացետիլենի պոլիմերման օրինակի հիման վրա էներգետիկ տեսանկյունից ցույց է տրվել դիմերման ակտի կարգավորող դերը:

INVESTIGATION OF ELEMENTARY ACTS IN THE VINYLACETYLENE POLYMERIZATION PROCESS

S. T. BARSAMIAN and E. T. POGHOSSIAN

A more effective calculation method of molar and elementary polymerization process activation energies has been proposed on the basis of a dynamic approach to thermodynamic investigations, permitting the evaluation of different elementary acts encountering during polymerization.

The regulating role of the dimerization act from an energetic viewpoint has been shown on the example of vinylacetylene polymerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах хим. кинетики и реакц. способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 79.
2. J. Buehler, R. Freeman, R. Kelster, M. Mc. Cready, B. Pesersky, D. Watters, Chem. Engin., v-77, № 19, p. 77, 1970.
3. G. Ritzel, W. Berthold, Ch. Ind. Techn., 45, T-3, 131, 1973.
4. Г. В. Королев, Б. В. Павлова, А. А. Берлин, ВМС, 1, 1936 (1959).
5. Г. В. Королев, Пластмассы, № 3, 51 (1963).
6. Н. М. Эмануэль, Д. Кнорре, Курс хим. кинетики, Изд. 3, М., 1974, стр. 49.
7. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948, стр. 583.
8. W. Kauzmann, Rev. Mod. Phys., 14, 12 (1942).
9. H. Nelson, VI Symposium Comb. (Intern.), 825 (1957).
10. H. Dykstra, J. Am. Chem. Soc., 56, 1625 (1934).
11. T. Ikegami, The Rev. of Ph-Ch. of Jap., T-33, № 1, 15, 1963.
12. Д. А. Франк-Каменецкий, Термич. реакции азетилена, ЖФХ, 18, вып. 9, 329 (1944).