

А.О. ЗАКАРЯН, А.Р. ХАЧАТРЯН, Н.Н. КИРАКОСЯН, А.О. ТОНОЯН,
В.Г. ТОВМАСЯН, С.П. ДАВТЯН

О ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМАХ АНИОННОЙ АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ - КАПРОЛАКТАМА

Проведен качественный анализ диаграммы Семенова тепловыделение-температура, исследованы критические переходы тепловых режимов при анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама. В условиях последовательного протекания процессов полимеризации и кристаллизации наблюдается большое разнообразие тепловых режимов по сравнению с классическим случаем, рассмотренным еще Семеновым. Показано, что даже для слабоэкзотермических реакций полимеризации существует критическое значение параметра Семенова, при котором наблюдается скачкообразный переход от квазиизотермического - низкотемпературного к квазиadiaбатическому - высокотемпературному тепловым режимам.

Ключевые слова: полимеризация, тепловыделение, критические условия, высокотемпературный - квазиadiaбатический режим.

Введение. Независимо от механизма полимеризации (радикальная, ионная или поликонденсация), процессы образования полимерных материалов сопровождаются тепловыделением, что часто приводит к саморазогреву реакционной смеси и изменению тепловых режимов полимеризации. Классическим примером может служить практически термонеutralный процесс анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама. Несмотря на то, что тепловой эффект полимеризации ϵ -капролактама составляет всего $\sim 13,4$ кДж·моль⁻¹, адиабатический разогрев достигает 90...92°C. При этом одновременно с полимеризацией протекает экзотермическая кристаллизация образовавшегося полимера с тепловым эффектом ~ 25 кДж·моль⁻¹, вносящая свой вклад в повышение температуры реакции.

Необходимо отметить, что для любых экзотермических химических процессов протекание реакции в квазиизотермическом-низкотемпературном или квазиadiaбатическом-высокотемпературном режимах определяется отношением скоростей тепловыделения и теплоотвода, т.е. параметром Семенова [1]. В этом плане интересно, что аналогично развитию теплового взрыва, при радикальной полимеризации этилена [2] (под высокими давлениями) и стирола [3] переход от низкотемпературного к высокотемпературному режиму осуществляется не постепенно, а существует критическое значение параметра Семенова, при котором наблюдается скачкообразный переход.

Целью данной работы является исследование тепловых режимов в зависимости от параметра Семенова для слабоэкзотермической анионной

активированной полимеризации ϵ -капролактама (совмещенных¹ и разделенных во времени процессов полимеризации и кристаллизации) .

1. Качественный анализ диаграммы тепловыделение-температура. В условиях анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама, без учета теплоотвода, скорость суммарного повышения температуры реакции складывается из процессов полимеризации и кристаллизации, т.е.

$$c\rho \frac{dT}{dt} = q_{\alpha} \frac{d\Pi}{dt} + q_{\beta} \frac{d\Pi_{кр}}{dt} , \quad (1)$$

где c , ρ - усредненные теплоемкость и плотность реакционной смеси; T - текущая температура среды; q_{α} , q_{β} - тепловые эффекты полимеризации и кристаллизации; Π , $\Pi_{кр}$ - соответственно количество образовавшегося полимера и его закристаллизованная часть; t - время.

Глубина превращения α и степень кристаллизации β определяются следующим образом:

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{\Pi}{M_0} = \frac{T_{\alpha} - T_0}{T_{\infty}^{\alpha} - T_0}; \quad \beta = \frac{\Pi_{кр}}{M_0} = \frac{T_{\beta} - T_0}{\frac{q_{\beta}}{q_{\alpha}}(T_{\infty}^{\alpha} - T_0)} . \quad (2)$$

Здесь M_0 , M - начальная и текущая концентрации мономера; T_0 - начальная температура реакции; T_{α} , T_{β} - текущие температуры за счет полимеризации и кристаллизации; T_{∞}^{α} - конечная температура за счет полимеризации, рассчитанная на полное превращение мономера в полимер.

Теперь в предположении, что анионная активированная полимеризация ϵ -капролактама осуществляется в реакторе периодического действия, градиенты температур в объеме реакционной смеси отсутствуют и сосредоточены в стенке реактора, а теплоотвод осуществляется по закону Ньютона, уравнение баланса по температуре может быть записано следующим образом:

$$c\rho \frac{dT}{dt} = q_{\alpha} \cdot M_0 \frac{d\alpha}{dt} + q_{\beta} \cdot M_0 \frac{d\beta}{dt} - \frac{hs}{V}(T - T_0), \quad (3)$$

где h - коэффициент теплоотдачи; s , V - площадь поверхности и объем реактора.

В выражении (3) скорости полимеризации и кристаллизации задаются уравнениями [4 - 7]

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)K_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + \alpha(1 - \alpha)K_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (4)$$

¹ В условиях адиабатической анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама при начальных температурах $<150^{\circ}\text{C}$ имеет место совмещенный процесс полимеризации и кристаллизации, а при $\geq 150^{\circ}\text{C}$ - разделенный.

и

$$\frac{d\beta}{dt} = K(T)(1 + a_0\beta)[\alpha\beta_p(T) - \beta]. \quad (5)$$

В выражении (4), начиная с малых глубин превращения, $\alpha(1 - \alpha)K_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \gg (1 - \alpha)K_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$. Поэтому в дальнейшем в (4) учтем только второй член. В (5) $\beta_p(T)$ определяется [8] следующим образом:

$$\beta_p(T) = 0,54 \left[1 - \left(\frac{T}{T_{пл}} \right)^4 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

Для построения диаграммы Q от T необходимо учитывать, что $T = T_\alpha + T_\beta$. Тогда

$$c_p \frac{dT}{dt} = c_p \frac{d(T_\alpha + T_\beta)}{dt} = c_p \frac{dT_\alpha}{dt} + c_p \frac{dT_\beta}{dt}. \quad (7)$$

В соотношении (7) имеем

$$c_p \frac{dT_\alpha}{dt} = q_\alpha \frac{d\alpha}{dt} = \frac{d(\alpha \cdot q_\alpha)}{dt} = \frac{dQ_\alpha}{dt}. \quad (8)$$

Аналогично получим

$$c_p \frac{dT_\beta}{dt} = \frac{dQ_\beta}{dt}, \quad (9)$$

где Q_α , Q_β - тепловыделения за счет полимеризации и кристаллизации.

С учетом того, что общее тепловыделение является суммой тепловыделений за счет полимеризации и кристаллизации, т.е. $Q = Q_\alpha + Q_\beta$, уравнение (3) может быть переписано в виде

$$\frac{dQ}{dt} = q_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + q_\beta \frac{d\beta}{dt} - h \frac{s}{v} (T - T_0). \quad (3')$$

Начальными условиями системы уравнений (4), (5) и (3)' являются

$$t = 0; \quad Q = 0; \quad \alpha = 0; \quad \beta = 0; \quad T = T_0. \quad (10)$$

Анализ диаграммы Q-T можно провести для двух случаев:

- тепловыделение осуществляется только за счет полимеризации;
- тепловыделение осуществляется за счет последовательно протекающих процессов полимеризации и кристаллизации.

Очевидно, что если в реакционной среде происходит только полимеризация, то

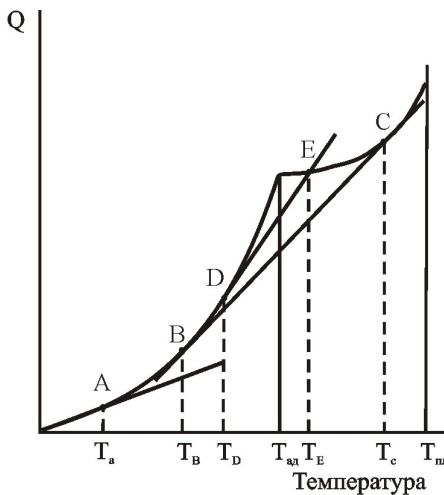
$$\frac{d\beta}{dt} = 0, \text{ и из (3)' получим}$$

$$\frac{dQ_{\alpha}}{dt} = q_{\alpha} K_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_{\alpha}}\right) - h \frac{s}{v} (T_{\alpha} - T_0). \quad (11)$$

Этот случай сводится к классическому, рассмотренному еще Семеновым [1], и в данной работе не рассматривается.

Для последовательно протекающих процессов полимеризации и кристаллизации анализ необходимо проводить при следующих ограничениях: тепловыделение за счет полимеризации должно быть ограничено температурой адиабатического разогрева реакционной смеси ($T_{ад}$) на участке полимеризации, а за счет кристаллизации - температурой плавления кристаллического полимера, т.е. $T_{пл}$. Очевидно, что в интервале температур до $T_{ад}$ $d\beta/dt = 0$, а выше $T_{ад}$ - $d\alpha/dt = 0$.

Решение системы с указанными ограничениями представлено на рис. 1. Здесь ветвь кривой зависимости Q от T для интервала температур от начальных до $T_{ад}$ соответствует полимеризации, а от $T_{ад}$ до $T_{пл}$ - кристаллизации.



При последовательном протекании полимеризации и кристаллизации развитие процесса в высокотемпературном адиабатическом режиме может осуществляться в трех различных случаях.

1. Прямая теплопотерь касается кривой тепловыделения за счет полимеризации лишь в точке А (рис.1). Этот случай сводится к условиям, описанным в работе Семенова [1].

2. Прямая теплопотерь одновременно касается кривых тепловыделения как за счет полимеризации, так и кристаллизации в точках В и С (рис.1). В этом случае к условиям касания прямой теплопотерь ВС с кривой тепловыделения за счет полимеризации для точки В (рис.1) добавляются новые условия касания прямой теплопотерь с кривой тепловыделения за счет кристаллизации в точке С (рис.1), т.е.

Рис.1. Диаграмма тепловыделение – температура для последовательных процессов полимеризации и кристаллизации

$$q_{\alpha} K_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_{\alpha B}}\right) = \frac{hs}{v} (T_{\alpha B} - T_0), \quad (12)$$

$$q_{\alpha} K_{10} \frac{E_1}{RT_{\alpha B}^2} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_{\alpha B}}\right) = h \frac{s}{v},$$

$$q_{\beta} K_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{\beta c}} - \frac{\psi T_{\text{пл}}}{R(T_{\text{пл}} - T_{\beta c})} \right] = \frac{hs}{v} (T_{\beta c} - T_0), \quad (13)$$

$$\frac{d}{dT} \left\{ q_{\beta} K_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{\beta c}} - \frac{\psi T_{\text{пл}}}{R(T_{\text{пл}} - T_{\beta c})} \right] \right\} = h \frac{s}{v}.$$

Совместное решение уравнений (12), (13) позволяет найти связь между $T_{\alpha\beta}$, $T_{\beta c}$ и T_0 . Однако в данном случае, в отличие от [1], получается алгебраическое уравнение шестой степени, и поэтому анализ здесь не приводится.

3. И, наконец, прямая теплопотерь, касаясь кривой тепловыделения в точке D за счет полимеризации, пересекается с кривой тепловыделения за счет кристаллизации в точке E (рис.1).

По условиям (12) для точки D полимеризация протекает в адиабатическом режиме, и температура реакции повышается до T_E . При температуре T_E , как это видно из рис. 1, происходит смена теплового режима, вследствие чего образовавшийся в адиабатическом режиме полимер кристаллизуется в изотермическом режиме при температуре T_E .

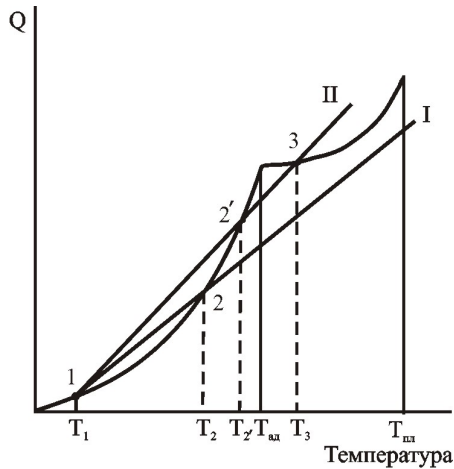


Рис.2. Диаграмма тепловыделение – температура для последовательных процессов полимеризации и кристаллизации

Для последовательных режимов полимеризации и кристаллизации пересечение прямой теплоотвода с кривыми тепловыделения также приводит к некоторым отличиям по сравнению с классическим случаем [1]. Так, если прямая теплоотвода пересекается только с кривой тепловыделения за счет полимеризации (рис.2, точки 1, 2), то возможные реализации тепловых режимов полностью аналогичны [1]. При этом точка 2 рис. 2 обеспечивает неустойчивое состояние реакционной смеси. А пересечение прямой теплоотвода с кривыми тепловыделения за счет полимеризации и кристаллизации в точках 1, 2', 3 (рис.2) приведет к реализации трех разных режимов.

При температуре T_1 обеспечивается устойчивый изотермический режим полимеризации, тогда как при температуре T_2 имеет место тепловой взрыв, а при температуре T_3 опять же произойдет смена тепловых режимов, и дальнейшая кристаллизация пройдет в изотермическом режиме при температуре T_3 .

2. О критических переходах тепловых режимов при анионной активированной полимеризации ε -капролактама. Для определения тепловых режимов анионной активированной полимеризации ε -капролактама численное решение системы (3)-(5) проводилось в безразмерных переменных по Франк-Каменецкому [9] с использованием следующих обозначений:

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2}(T - T_0); \quad \gamma_1 = \frac{c_p RT_0^2}{q_\alpha E_1}; \quad \gamma_2 = \frac{c_p RT_0^2}{q_\beta E}; \quad c_1 = \frac{h}{c_p} \frac{s}{v k_1(T_0)}; \quad c_2 = \frac{k_2(T_0)}{k_1(T_0)};$$

$$c_3 = \frac{k_3(T_0)}{k_1(T_0)}; \quad \sigma_1 = \frac{E_2}{E_1}; \quad \sigma_2 = \frac{E_3}{E_1}; \quad \varepsilon = \frac{RT_0}{E_1}; \quad \varphi = \frac{\psi}{T_0}; \quad \delta = \frac{T_0}{T_{пл}}; \quad \tau = k_1(T_0)t.$$

Тогда система уравнений (3)-(6) перепишется следующим образом:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{1}{\gamma_1} \frac{d\alpha}{dt} + \frac{1}{\gamma_2} \frac{d\beta}{dt} - c_1 \theta,$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = (1 - \alpha) \exp\left(\frac{\theta}{1 + \varepsilon \theta}\right) + c_2 \alpha (1 - \alpha) \exp\left(\frac{\sigma_1 \theta}{1 + \varepsilon \theta}\right),$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = c_3 \exp\left[\frac{\sigma_2 \theta}{1 + \varepsilon \theta} + \frac{\varphi}{(1 + \varepsilon \theta)[1 - \delta(1 + \varepsilon \theta)]}\right] (1 + c\beta) [\alpha \beta_p(\theta) - \beta], \quad (14)$$

$$\beta_p(\theta) = 0,54 \left[1 - \left(\frac{\varepsilon \theta + 1}{\varepsilon \theta_{пл} + 1} \right)^4 \right]^{\frac{1}{2}}$$

с начальными условиями:

$$\tau = 0, \quad \alpha = \beta = 0, \quad \theta = 0. \quad (15)$$

Анализ решения системы (14) удобно вести с использованием параметров Семенова:

$$Se^\alpha = q_\alpha K_{10} \frac{E_1}{RT_\alpha^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_\alpha}\right) \frac{v}{hs}; \quad Se^\beta = q_\beta K_0 \frac{E}{RT_\beta^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_\beta}\right) \frac{v}{hs},$$

а в безразмерном виде:

$$Se = Se^\alpha + Se^\beta = \frac{1}{c_1} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{\sigma_2 \cdot c_3}{\gamma_2} \right).$$

В качестве значений размерных кинетических, термодинамических и теплофизических параметров использовались данные [4 - 8, 10].

Зависимости предельных температур разогрева реакционной смеси как для полимеризации, так и для совмещенного процесса полимеризации и кристаллизации представлены на рис. 3. Из кривой 1 видно, что для слабоэкзотермической реакции полимеризации ε -капролактама существует такое критическое значение параметра Семенова, что при $Se < Se_{кр}^П$ разогревы невелики ($\sim 5-7^\circ C$), полимеризация протекает в квазиизотермическом-низкотемпературном

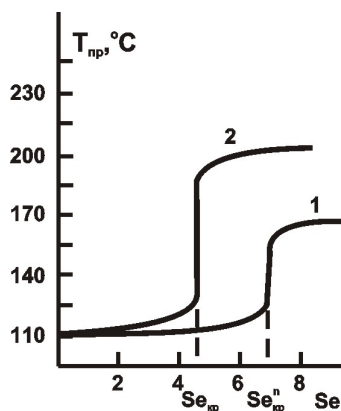


Рис.3. Зависимость предельных температур от параметра Se для процесса полимеризации (1) и полимеризации с кристаллизацией (2)

режиме. При $Se \geq Se_{кр}^n$ полимеризация развивается существенно неизотермично, разогревы достигают $45^\circ C$ и более, осуществляется квазиadiaбатический - высокотемпературный режим полимеризации.

Критическое значение параметра Se зависит как от начальной температуры кристаллизации, так и от температуры окружающей среды. Поскольку в условиях задачи эти температуры равны T_0 , то здесь анализируется влияние T_0 на величину Se .

Оказалось, что без учета процесса кристаллизации с повышением T_0 величина $Se_{кр}$ монотонно уменьшается (рис.4а), тогда как при наличии кристаллизации зависимость $Se_{кр}$ от T_0 приобретает немонотонный характер (рис.4б). Из рис. 4б видно, что с увеличением T_0 вначале $Se_{кр}$ уменьшается, затем возрастает, а при начальной температуре среды, равной примерно $\sim 148...150^\circ C$, падает до значений, характерных для процесса полимеризации.

Для совмещенных процессов полимеризации и кристаллизации немонотонная зависимость $Se_{кр}(T_0)$ может быть объяснена разнохарактерным влиянием величины T_0 на скорости тепловыделения за счет полимеризации и кристаллизации.

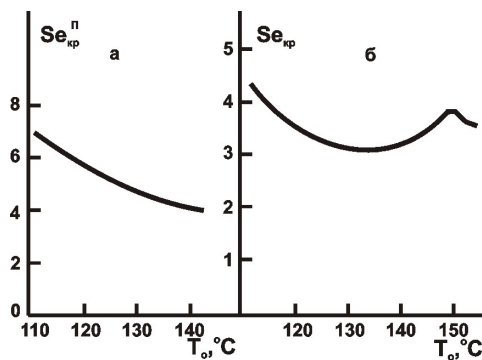


Рис.4. Зависимость параметра Se от начальной температуры для полимеризации (а) и полимеризации с кристаллизацией (б)

Так, если с увеличением T_0 скорость тепловыделения за счет полимеризации возрастает по обычной аррениусовской зависимости, то скорость тепловыделения за счет кристаллизации проходит через максимум, и значение максимума соответствует интервалу начальных температур $135...140^\circ C$. В этом случае очевидно, что уменьшение скорости тепловыделения за счет кристаллизации приведет к снижению скорости суммарного тепловыделения. Поэтому на кривой $Se_{кр}(T_0)$ при $T_0 = 135...136^\circ C$ появляется минимум.

Дальнейшее повышение T_0 до температур $148...150^\circ C$, при которых относительная скорость

кристаллизации уменьшается настолько, что лишь после полного завершения процесса полимеризации начинается кристаллизация образовавшегося полимера, приводит к некоторому возрастанию значения $Se_{кр}$. С этого момента величина $Se_{кр}$ определяется скоростью тепловыделения только за счет полимеризации, поэтому она уменьшается до значений, характерных для процесса полимеризации (рис.4).

Таким образом, результаты анализа показывают, что даже для слабозэкзотермических реакций полимеризации с тепловыми эффектами порядка $\sim 13,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ существует критическое значение параметра Семенова, при котором наблюдается скачкообразный переход от квазиизотермического - низкотемпературного к квазиadiaбатическому - высокотемпературному тепловым режимам.

Работа выполнена по теме "Разработка новых методов получения полимерных нанокомпозитов, синтез и исследование их свойств, осуществляемой в рамках базового финансирования Министерства образования и науки РА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. Цепные реакции.- Л.: Госхимтехиздат, 1934.
2. Максимов Э.И. // Докл. АН СССР. -1970. -Т.191, N 5. - С.1091-1094.
3. Жирков П.В., Давтян С.П., Карян А.А. // Высокомолек. соед. - 1984.- Т. 26А, N 7. - С. 1405-1411.
4. Бегиев В.П., Кипин И.А., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. -1982.- Т.24Б, N6. - С. 656-658.
5. Малкин А.Я., Фролов В.Г., Иванова А.И., Андрианова Э.С. // Высокомолек. соед. - 1979. - Т.21А, N3. - С.632-639.
6. Тоноян А.О., Погосян М.Г., Вардересян А.З., Давтян С.П. Кинетика адиабатической анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама. Описание процесса полимеризации // Известия НАН РА и ГИУА. Сер. ТН.- 2006. - Т.59, №1. - С.44-52.
7. Тоноян А.О., Погосян М.Г., Саргсян А.Г., Кристоф Шик, Давтян С.П. О кинетике кристаллизации в условиях неизотермической кристаллизации // Известия НАН РА и ГИУА. Сер. ТН.- 2006. - Т.59., № 2. - С. 293-300.
8. Беляева Н.А., Клычников Л.В., Давтян С.П., Худяев С.И. Анализ напряженного состояния в процессе формирования цилиндрических изделий с учетом совместного протекания полимеризации и кристаллизации // Тезисы III Всесоюзной конференции по нелинейной теории упругости. - Сыктывкар, 1987. - С.51-53.
9. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.- М.: Наука, 1967.
10. Kubota H., Nowell J.B. //J. Appl. Polymer Sci. - 1975. - V.19, N 6. - P.1521-1522.

ГИУА. Материал поступил в редакцию 25.06.2005.

Հ.Հ. ԶԱՔԱՐՅԱՆ, Հ.Ռ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ն.Ն. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Ա.Ն. ՏՈՆՈՅԱՆ,
Վ.Գ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ, Ս.Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

ε - ԿԱՊՐՈԼԱԿՏԱՄԻ ԱՆԻՍՈՆԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՋԵՐՄԱՅԻՆ
ՌԵԺԻՄՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Իրականացվել է ջերմատվության և ջերմաստիճանի Սեմյոնովի դիագրամի որակական վերլուծություն և հետազոտվել են ε- կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված պոլիմերացման ժամանակ ջերմային ռեժիմների կրիտիկական անցումները: Պոլիմերացման և բյուրեղացման գործընթացների հաջորդական ընթացքի դեպքում դիտվում է ավելի շատ բազմազանություն դասական դեպքի համեմատ, որը հետազոտված է դեռևս Սեմյոնովի կողմից: Ցույց է տրված, որ անգամ թույլ ջերմատվությամբ պոլիմերացման ռեակցիաների ժամանակ գոյություն ունի Սեմյոնովի պարամետրի կրիտիկական արժեք, որի դեպքում դիտվում է քվազիիզոթերմային ցածր ջերմաստիճանային ջերմային ռեժիմից թռիչքային անցում քվազիադիաբատիկ բարձր ջերմաստիճանային ռեժիմի:

Առանցքային բառեր. պոլիմերացում, ջերմատվություն, կրիտիկական պայմաններ, բարձր ջերմաստիճանային քվազիադիաբատիկ ռեժիմ:

H.H. ZAKARYAN, H.R. KHACHATRYAN, N.N. KIRAKOSYAN, A.O. TONoyAN,
V.G.TOVMA SYAN, S.P. DAVTYAN

ON THERMAL CONDITIONS OF ANIONIC ACTIVATED POLYMERIZATION OF
ε - CAPROLACTAM

A qualitative analysis of Semenov's diagram of heat generation and temperature is given and critical jumps of thermal conditions during anionic activated polymerization of ε-caprolactam is developed. When processes of polymerization and crystallization pass in series, a great variety is observed, in comparison with classic case, which is already examined by Semenov. It is shown that even for faintexothermal reaction of polymerization the critical value of Semenov's parameter exists, which is observed in spasmodic jump from quasi-isothermal - low-temperature thermal condition to quasi-adiabatic - high-temperature thermal condition.

Keywords: polymerization, heat generation, critical conditions, high-temperature quasi-adiabatic condition.