

мере роста $|\theta_0|$. В пределах изменения η_0 от 0,015 до 0,1 зависимость $h_{\max}(\eta_0)$ при постоянном значении параметра Ω довольно слабая (рис. 3).

Расчеты показывают, что для систем с малым значением теплового эффекта определение h_{\max} с удовлетворительной точностью может быть проведено при введении эквивалентной начальной температуры T'_n (см. табл. 3).

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
3/II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов. ФГВ, 1976, 12, 5.
2. Ф. Ф. Кошелев, Н. С. Климов. Общая технология резины. М., «Высшая школа», 1958.
3. А. Н. Пономарев, В. А. Тарасенко. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1973, 18, 1, 34.
4. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
5. H. S. Carslaw, J. S. Jaeger. Conduction of heat in solids. Oxford Univ. Press. 1948.
6. Г. М. Кондратьев. Тепловые измерения. М., «Машгиз», 1957.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов

Настоящая работа посвящена изложению результатов экспериментального исследования полимеризационных процессов в неизотермических условиях, протекающих в периодическом реакторе без перемешивания, и сопоставлению этих результатов с выводами развитой ранее теории [1, 2].

В качестве объектов исследования были выбраны система на основе полиэфиракрилата МГФ-9 (I) и система на основе метилметакрилата (II). Реакция полимеризации этих соединений инициировалась перекисью бензоила, вводимой в количестве 1% от веса мономера. Поскольку достаточно точное определение глубины превращения η и ее пространственно-временных распределений по реактору представляет сложную экспериментальную задачу, сопоставление результатов экспериментального изучения макрокинетики химических реакций с выводами теории проводилось путем сравнения нестационарных температурных профилей, а также величины максимальной температуры в центре реактора и времени ее достижения. Это в значительной степени определило выбор в качестве объектов исследования реакционных систем с заметной экзотермичностью, так как в противном случае пространственно-временное распределение температур определяется в первую очередь не кинетикой химической реакции, а теплофизическими свойствами реагирующей системы.

Реакции полимеризации и вулканизации — важные промышленные процессы [3, 4]; их отличительная особенность заключается в существенном увеличении вязкости реакционной среды в ходе химического пре-

вращения. Отметим, что начальная вязкость системы I достаточно высока, так что значение числа Рэлея $Ra < Ra^*$, и, следовательно, чисто кондуктивный механизм теплопередачи осуществляется в течение всего процесса [5—6]. Для системы II на начальных стадиях процесса полимеризации $Ra \gg Ra^*$, поэтому следовало ожидать, что имеет место сложная теплопередача, включающая и кондуктивный, и конвективный перенос тепла.

Исследование кинетики полимеризации системы I проводилось с помощью изотермического калориметра в диапазоне температур 65—90°C. В работе использовались две технические партии МГФ-9, отличающиеся между собой содержанием стабилизирующей добавки — бензохинона.

Радикальная полимеризация — кинетически сложный процесс, включающий элементарные стадии инициирования, роста, передачи и обрыва кинетической цепи [7]. В достаточно общем случае кинетика инициированной радикальной полимеризации описывается совокупностью 1) уравнения распада инициатора, 2) уравнения, учитывающего возникновение свободных радикалов за счет распада инициатора и их исчезновение за счет взаимодействия друг с другом и 3) уравнения полимеризации, учитывающего изменение концентрации мономера (олигомера) при его взаимодействии со свободными радикалами [7].

Если концентрация инициатора достаточно велика, то его расходом можно пренебречь и принимать скорость инициирования постоянной. Это обстоятельство, а также допущение об установлении стационарного состояния относительно концентрации радикалов, позволяет значительно упростить математическое описание кинетики полимеризации и рассматривать только одно кинетическое уравнение полимеризации [7]. Совмещение кинетических кривых тепловыделения при полимеризации системы I свидетельствует о том, что упомянутые выше допущения в рассматриваемом случае выполняются (рис. 1).

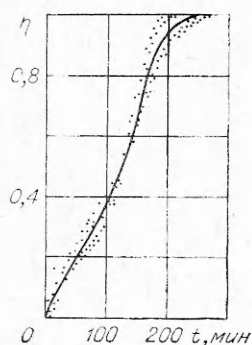


Рис. 1. Совмещение кинетических кривых тепловыделения при полимеризации системы I.

Обработка совмещенной кинетической кривой позволила установить кинетические закономерности полимеризации системы I (предэкспоненциальный множитель k_0 , энергию активации E , кинетический закон), а также определить тепловой эффект реакций Q (табл. 1).

Определение коэффициента температуропроводности κ проводилось по методу регулярного режима [8]. Было обнаружено, что уменьшение κ в ходе полимеризации системы I составляет 10% от первоначальной его величины (см. табл. 1). Удельная теплоемкость C системы I определялась по методу, разработанному в работе [9].

Неизотермическая полимеризация. Схема экспериментальной установки в основных чертах совпадала с общеизвестными устройствами для

Таблица 1

Система	k_0 , 1/с	E , ккал/моль	Q , кал/г	κ , см ² /с		C , кал/(г×град)
				до полимеризации	после полимеризации	
Ia	$10^{16,46}$	32 500	$26,4 \pm 0,5$	$4,13 \cdot 10^{-3}$	$3,69 \cdot 10^{-3}$	0,252
Iб	$10^{21,98}$	42 000	$17,9 \pm 0,5$	$4,95 \cdot 10^{-3}$	$4,55 \cdot 10^{-3}$	0,245
II	$10^{7,8}$	19 500	133	$7,83 \cdot 10^{-4}$		0,46

исследования теплового взрыва [10]. Применялись реакторы в виде цилиндрических сосудов, изготовленных из нержавеющей стали, с отношением длины к диаметру, равным шести. Реактор обогревался путем циркуляции воды в зазоре между двойными стенками. Интенсивность циркуляции теплоносителя была настолько высока, что позволяла обеспечивать постоянство температуры на стенке реактора. Температура теплоносителя в ходе опыта поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. В среднем сечении реактора по его радиусу устанавливали от 3 до 5 медь-константановых термопар, холодные спаи которых находились при 0°C . Запись ЭДС термопар осуществлялась с помощью 6-точечного электронного потенциометра.

На рис. 2 приведены кривые, показывающие характер изменения во времени температуры θ^1 различных точек реактора в одном из экспериментов с системой I. Вид этих кривых свидетельствует, что в данных условиях полимеризация системы I идет в «послойном» режиме. Ранее режим «фронтальной полимеризации» экспериментально наблюдался только при высоких давлениях (2500—5000 атм) [11]. Следует отметить, что этот способ, по-видимому, существенно расширит область применения блочной полимеризации, так как в принципе он позволяет устранить ее основной недостаток — возникновение в готовом изделии напряжений, обусловленных полимеризационной усадкой.

Характерные температурные профили, приведенные на рис. 3, качественно подтверждают выводы теории [1, 2]. Если начальная температура реакционной среды меньше температуры окружающей среды ($\theta_0 < 0$), то при небольших значениях параметра δ (см. рис. 3) в самом начале процесса максимум температуры устанавливается в центре реактора, дальнейшее развитие процесса в основных чертах совпадает с ходом процесса при $\theta_0 \geq 0$. При больших значениях параметра δ (см. рис. 3) максимум разогрева, возникнув вблизи поверхности реактора, увеличиваясь, продвигается к его центру. При этом в определенных условиях разогрев центральных слоев тела θ_{\max} превышает адиабатический разогрев тела $\theta_{\text{ад}}$, начальная температура которого равна температуре окружающей среды (табл. 2, опыты 2—4, 8, 9).

О степени количественного совпадения теории и эксперимента позволяют судить данные о величине максимальной температуры в центре реактора θ_{\max} и времени ее достижения τ_{\max} , приведенные в табл. 2. При расчете θ_{\max} и τ_{\max} использовались данные о кинетических закономерностях и теплофизических свойствах системы I, приве-

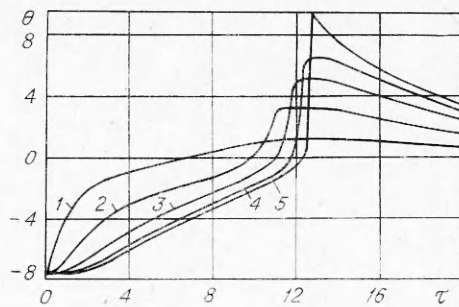


Рис. 2. Зависимость $\theta(\tau)$ в различных точках реактора, опыт 4 (табл. 2).

ξ равно: 1—0,03, 2—0,25, 3—0,44, 4—0,68, 5—0,85.

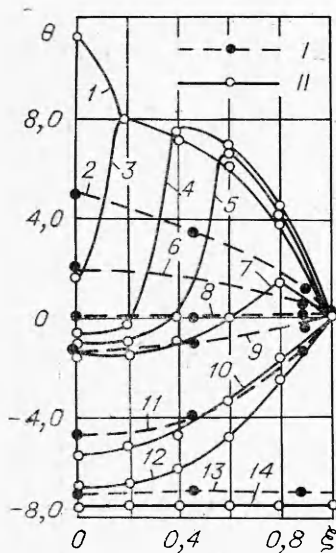


Рис. 3. Распределения $\theta(\xi, \tau)$, опыты 7 (I) и 3 (II) (см. табл. 2).

τ равно: 1—14,30, 2—5,36, 3—14,10, 4—13,55, 5—13,10, 6—5,17, 7—12,35, 8—4,25, 9—1,48, 10—5,81, 11—0,55, 12—3,63, 13, 14—0.

¹ Безразмерные переменные и параметры такие же, как и в работе [1].

Таблица 2

Параметр	Номер опыта								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
δ	3,4	17,4	50,3	44,8	1,9	6,2	4,3	12,6	33,3
γ	0,106	0,116	0,116	0,121	0,124	0,133	0,121	0,136	0,137
β	0,021	0,021	0,021	0,022	0,022	0,022	0,022	0,017	0,017
θ_0	-7,5	-8,4	-7,4	-7,6	-4,6	-2,0	-7,1	-9,3	-10,8
$\theta_{ад}$	9,4	8,6	8,6	8,3	8,1	7,5	8,3	7,3	7,3
θ_{max} (расч.)	4,6	9,1	10,8	10,0	1,7	5,1	4,7	8,8	9,1
θ_{max} (эксп.)	5,1	8,8	11,4	9,6	2,4	4,3	4,9	7,9	8,8
τ_{max} (расч.)	3,89	7,86	13,73	11,82	5,37	3,60	4,93	5,53	11,45
τ_{max} (эксп.)	4,02	7,41	14,30	13,07	4,61	3,58	5,36	5,22	10,21

денные выше. На рис. 4 дано сопоставление расчетной и экспериментальной кривых изменения температуры в центре реактора в одном из экспериментов. Совпадение результатов теории и эксперимента, приведенных в табл. 2 и на рис. 4, представляется вполне удовлетворительным, если учесть погрешности, внесенные допущениями при описании кинетики полимеризации и усреднением теплофизических характеристик.

Изменение температуры в центре реактора во время полимеризации системы II (рис. 5) имеет четырехстадийный характер. Первая стадия — прогрев реакционной системы, — очень быстро сменяется стадией разогрева, на которой происходит медленное повышение температуры. Как показывает опыт, во время первой стадии и на протяжении почти всей второй стадии распределение температуры по сечению реактора практически отсутствует. Это связано, как отмечалось выше, со сложным механизмом теплопередачи, существенный вклад в который вносит свободная конвекция. Макрокинетические закономерности протекания полимеризации на этих стадиях можно описать с помощью модели периодического реактора идеального смешения [12]. Завершается процесс полимеризации стадией резкого повышения температуры и последующим медленным снижением ее до температуры окружающей среды. На последних стадиях распределение температуры по сечению реактора определяется чисто кондуктивным механизмом теплопередачи. Таким образом, при блочной полимеризации вследствие изменения механизма теплопередачи, обусловленного химической реакцией, макрокинетические закономерности процесса в некоторых случаях могут не описываться полностью ни одной из простых моделей.

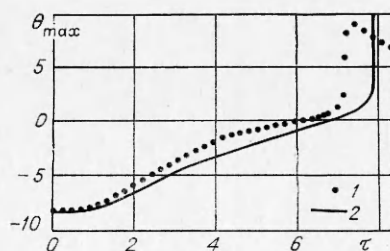


Рис. 4. Зависимость $\theta(\tau)$ при $\xi=0$, опыт 2 (см. табл. 2).
1 — эксперимент; 2 — расчет.

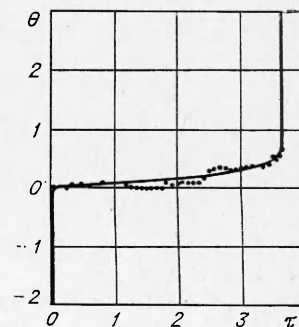


Рис. 5. Зависимость $\theta(\tau)$ при $\xi=0$, система II, $\delta=10$, $\gamma=0,039$, $\beta=0,0347$.

В заключение авторы выражают благодарность Н. М. Пручкиной за выполнение расчетов на ЭВМ, а также В. И. Рамушеву и Э. И. Долгову за помощь в проведении эксперимента.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
14/IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов. ФГВ, 1976, 12, 3.
2. А. Г. Мержанов, Л. П. Смирнов. ФГВ, 1976, 12, 5.
3. Б. Голдинг. Химия и технология полимерных материалов. М., ИЛ, 1963.
4. А. И. Лукомская, Т. Ф. Баденков, Л. М. Кеперша. Тепловые основы вулканизации резиновых изделий. М., «Химия», 1972.
5. В. J. Tyler. Combustion and Flame, 1966, 10, 90.
6. А. Г. Мержанов, Е. А. Shtessel. Astronautica acta, 1973, 18, 191.
7. К. Бемфорд, У. Барб и др. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М., ИЛ, 1961.
8. Г. М. Кондратьев. Тепловые измерения. М., Машгиз, 1957.
9. В. С. Волькенштейн. Скоростной метод измерения теплофизических характеристик материалов. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1961.
10. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, 128, 1238.
11. Н. М. Чечило, Р. Я. Хвиливицкий, Н. С. Ениколопян. Докл. АН СССР, 1972, 204, 1180.
12. Э. И. Максимов. Докл. АН СССР, 191, 1091.

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ С ГАЗАМИ

В. И. Розенбанд, Е. А. Макарова

В работе [1] описаны основные изотермические методы изучения кинетики взаимодействия металлов с газами: а) оптический, основанный на интерференции и поляризации в тонких пленках, б) гравиметрический или волюметрический, базирующийся на изменении веса или объема одного из реагентов в процессе реакции. В последнее время в кинетических исследованиях широкое применение нашли неизотермические термографические методы, подробный анализ которых приведен в работе [2]. Тем не менее, если не считать разработанного в [3, 4] электротермографического метода — программированное нагревание электрическим током тонких металлических нитей в потоке газообразного окислителя, в литературе фактически отсутствуют данные по применению неизотермических методов для изучения кинетики взаимодействия металлов с газами.

В данной работе предлагается неизотермический термографический метод определения скорости тепловыделения гетерогенной реакции для системы металл — газ. При этом определяются формальные кинетические законы реакции, осложненной тормозящим эффектом вследствие затруднения диффузии реагентов через слой нарастающего тугоплавкого конденсированного продукта реакции.

Схема расчета соответствует следующей модели. Бесконечная пластина металла (т. е. толщина пластины много меньше ее длины) с начальной температурой, равной температуре газа, в начальный момент