

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

Казаков А.И.^{1,@}, Зюзин И.Н.¹, Молоканов А.А.^{1,2}, Набатова А.В.¹, Ларикова Т.С.¹, Волкова Н.Н.¹, Яновский Л.С.^{1,2,3}

¹*Институт проблем химической физики РАН*
²*ФГУП «Центральный институт авиационного
моторостроения имени П.И. Баранова»*
³*Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова*
@ akazakov@ДЭБср.ac.ru

В процессе эксплуатации и хранения различных видов энергетических композиций они подвергаются температурному воздействию, что может приводить к изменению состава композиции за счет протекания экзотермических реакций. Поэтому для определения условий безопасного и эффективного функционирования топливных составов важно знать кинетические характеристики тепло- и газовой выделений при термических превращениях этих систем.

В публикациях последних лет анализируется возможность повышения энергетической эффективности твердых топлив для РПД за счет организации двухстадийного термического превращения топлива: 1-я стадия – газификация в газогенераторе (ГГ), 2-я стадия -

горение диспергированных продуктов, образовавшихся в ГГ, в потоке горячего воздуха в камере дожигания.

В качестве одного из перспективных диспергаторов такого рода топлив предложено использовать 1,4-диэтинилбензол (ДЭБ), у которого энтальпия образования равна 500.6 ± 6.7 кДж/моль, температура адиабатического горения до 1900 К и теплота сгорания в кислороде 42 МДж/кг. Известно, что ДЭБ полимеризуется при повышенных температурах, вещественном иницировании и воздействии облучения. В данной работе методом микрокалориметрии и газометрии изучена впервые кинетика полимеризации ДЭБ при термическом иницировании в жидкой и газовой фазе в интервале температур $94.5 \div 150.0^\circ\text{C}$.

Кинетика тепловыделения в ходе реакции полимеризации ДЭБ изучена на дифференциальном автоматическом микрокалориметре в предварительно вакуумированных и запаянных стеклянных ампулах при отношении массы навески к свободному объему порядка $7 \cdot 10^{-3}$ г/см³. Скорость тепловыделения dQ/dt в реакции полимеризации увеличивается с ростом количества тепла Q_t , выделившегося к данному моменту времени и пропорционального глубине реакции (рис.1).

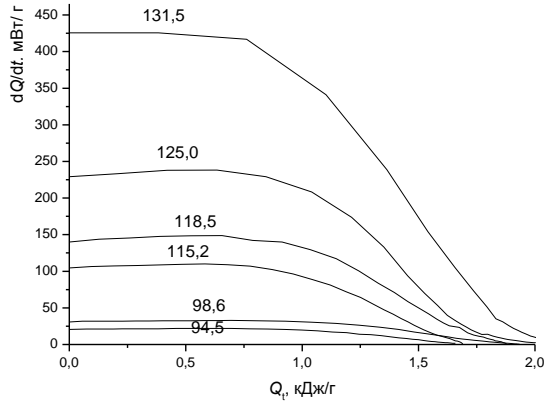


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения dQ/dt , $\text{мВт}\cdot\text{г}^{-1}$ от количества тепла Q_e , $\text{кДж}\cdot\text{г}^{-1}$, выделившегося к данному моменту времени при полимеризации ДЭБ в расплаве при различных температурах: 1 – 94.5; 2 – 98.6; 3 – 115.2°C. 4 – 118.5; 5 – 125.0; 6 – 131.5°C.

С помощью программы Origin установлено, что экспериментальные кинетические кривые зависимости выделяющегося тепла Q_t от времени описываются интегральным уравнением (1), формально соответствующим уравнению автокаталитической реакции первого порядка, с минимальным отклонением расчетных данных от экспериментальных (рис. 3)

$$Q_t = (Q_0 k_1 / k_2) (\exp((k_1 + k_2)t) - 1) / (1 + (k_1 / k_2) \exp(k_1 + k_2)t) \quad (1),$$

где $Q_0 = 1.9$ кДж/г – полный тепловой эффект полимеризации, k_1 и k_2 – константы скоростей реакции.

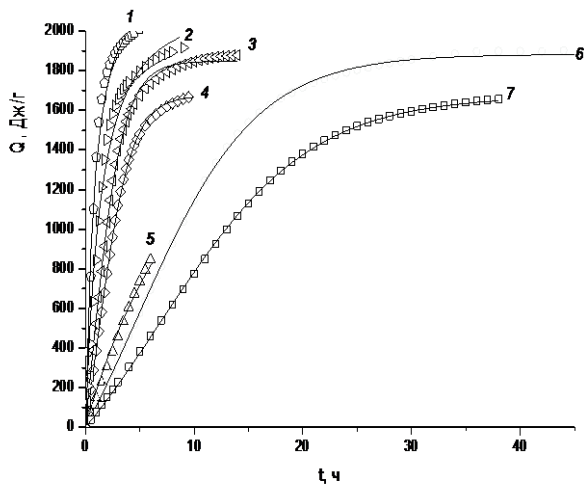


Рис. 2. Кинетические зависимости тепла Q_t , Дж·г⁻¹, выделившегося при полимеризации ДЭБ, от времени t , ч при различных температурах: 1 – 131.5; 2 – 125.0; 3 – 118.5; 4 – 115.2; 5 – 110.7; 6- 98.6; 7 – 94.5 °С.; точки - эксперимент, сплошные кривые - расчет по уравнению (1).

Установлены аррениусовские зависимости констант скоростей от температуры: $k_1 = 10^{4.9 \pm 0.2} \exp((-69.3 \pm 1.7) \cdot 10^3 / RT)$, с⁻¹ и $k_2 = 10^{4.0 \pm 0.4} \exp((-59.8 \pm 2.5) \cdot 10^3 / RT)$, с⁻¹, $R = 8.314$ Дж/моль·К - газовая постоянная (рис. 3,4)

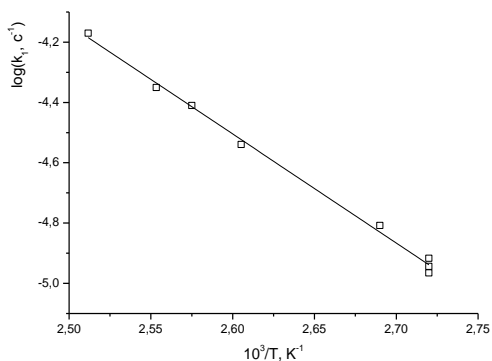


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости k_1 от обратной температуры $10^3 T^{-1}$.

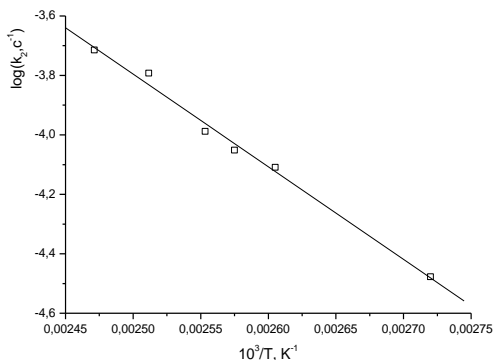


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости k_2 от обратной температуры $10^3 T^{-1}$.

Найдено, что степень ускорения реакции k_1/ k_2 не зависит от величины отношения массы навески к объему газа в ампуле, и поэтому увеличение скорости по ходу разложения, вероятно, связано с ростом вязкости среды и, как следствие, с уменьшением константы скорости обрыва цепи, так называемым гель-эффектом.

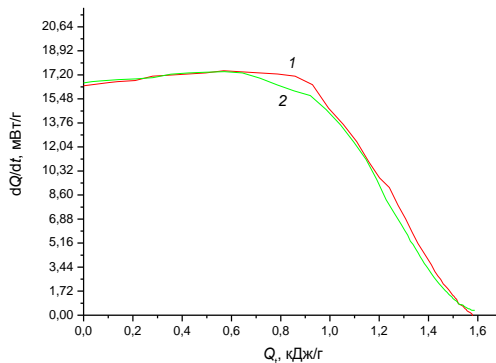


Рис. 5. Зависимости скорости тепловыделения dQ/dt , Вт·г⁻¹ от текущей теплоты процесса Q_t , кДж·г⁻¹ при полимеризации ДЭБ при 94.5°C при различных m/V : 1 – $21.2 \cdot 10^{-3}$; 2 – $49.3 \cdot 10^{-3}$ Г·см⁻³.

При манометрических исследованиях ДЭБ в сосудах Бурдона в при коротких временах измерения, при которых глубина реакции полимеризации незначительна, первоначально были определены зависимости давления насыщенного пара ДЭБ от температуры над жидким ДЭБ в интервале 95÷125°C: $P(\text{атм})=10^{5.7\pm 0.1} \exp\{-(12.1\pm 0.2) \cdot 10^3/RT\}$, $r=0.999$, и над твердым ДЭБ в интервале 55÷95°C: $P(\text{атм})=10^{9.4\pm 0.5} \exp\{-(18.3\pm 0.8) \cdot 10^3/RT\}$, $r=0.999$. По данным зависимостям определены соответствующие величины энтальпии ΔH и энтропии ΔS процессов сублимации, испарения и плавления ДЭБ.

Т _{пл} °С	$\Delta H_{\text{пл}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{исп}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{суб}}$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{пл}}$, Дж/ моль·К	$\Delta S_{\text{исп}}$, Дж/ моль·К	$\Delta S_{\text{суб}}$, Дж/ моль·К

95	25.9± 2.5	50.6±0.8	76.6±2.5	70.7± 7.5	108.8±2.1	179.5± 7.5
----	-----------	----------	----------	-----------	-----------	------------

При изучении кинетики процесса полимеризации ДЭБ при 150°С в газовой фазе в сосуде Бурдона при условии, что весь взятый ДЭБ в соответствии с найденной для него температурной зависимостью упругости паров находится в газовой фазе, установлено, что и в этих условиях протекает полимеризация, что проявляется в уменьшении давления паров ДЭБ по ходу процесса и в появлении красноватой пленки полимерного продукта на внутренней поверхности сосуда Бурдона. Но полимеризация в газовой фазе протекает с существенно меньшими константами скоростей по сравнению с полимеризацией в жидкой фазе, при 150°С величины k_1 в жидкой и газовой фазах различаются в 300 раз. При более низких температурах 100÷120°С скорость процесса полимеризации в газовой фазе настолько мала, что уменьшение давления ДЭБ, которое могло бы быть при протекании полимеризации, не наблюдается при его измерении в течение недели. Однако, в двухфазной системе при наличии на дне сосуда Бурдона полимеризующегося в жидкой фазе ДЭБ, при указанных низких температурах фиксируется уменьшение давления ДЭБ по ходу процесса (рис. 6).

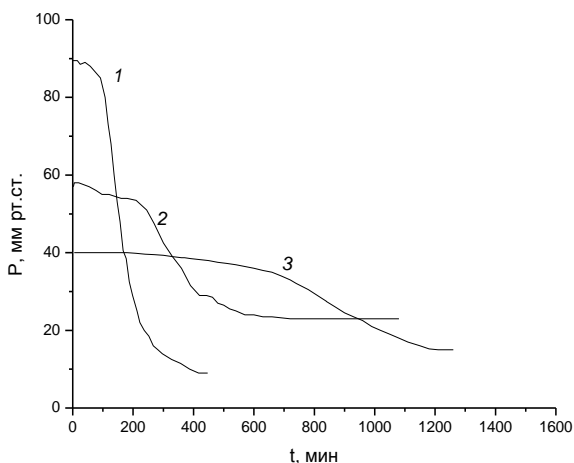


Рис. 6. Кинетические кривые уменьшения давления пара ДЭБ в реакции его полимеризации в двухфазной системе при различных температурах: 1 – 120.0; 2 – 110.0; 3 - 100.0°С.

Уменьшение давления по ходу процесса также формально описывается уравнением, соответствующим уравнению автокаталитической реакции первого порядка. На рис. 7 представлено сопоставление экспериментальной глубины реакции с рассчитанной по интегральному уравнению зависимости глубины реакции от времени для автокаталитической реакции первого порядка. Глубину реакции находили по выражению $\eta = (P_0 - P_t) / (P_0 - P_\infty)$, где P_0 , P_t и P_∞ - начальное, текущее и конечное давление паров ДЭБ соответственно.

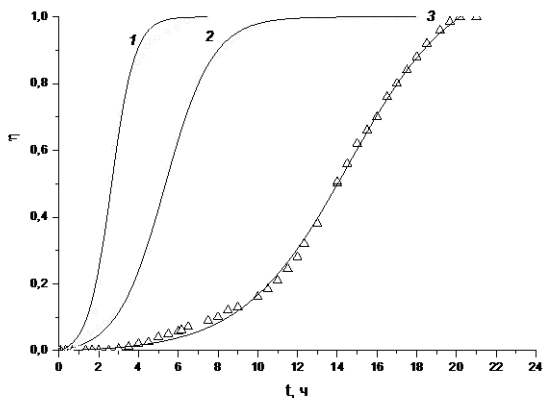


Рис. 7. Кинетические зависимости глубины расходования паров ДЭБ в газовой фазе при протекании его полимеризации в двухфазной системе при различных температурах: 1 – 120.0; 2 – 110.0; 3 - 100.0°C.; точки - эксперимент, сплошные кривые - расчет по уравнению (1) с заменой Q_v/Q_0 на η .

Так как скорость процесса полимеризации в данных условиях в газовой фазе ничтожно мала, то уменьшение давления по ходу полимеризации при проведении её в двухфазной системе, вероятно, связано с адсорбцией молекул ДЭБ из паровой фазы и вступлением их в реакцию полимеризации в жидкой фазе. Поэтому по завершению полимеризации в жидкой фазе часть непрореагировавшего ДЭБ остается в паровой фазе (рис. 6).

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН в рамках выполнения госзаданий (№ госрегистрации АААА-А19-119101690058-9 и АААА-А19-119100800130-0).