

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТОЛСТОСТЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

### III. О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

А. Р. ХАЧАТРЯН, Д. С. ДАВТЯН, Н. Ф. СУРКОВ, А. О. ТОНОЯН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван  
Институт химической физики РАН, Черноголовка  
Ногинский научный центр

Поступило 20 VI 1992

В данной работе рассмотрены результаты численного анализа процесса получения толстостенных термопластов при управлении граничной температурой по основному закону управления, полученные в предыдущих работах [1, 2].

В зависимости от начальной концентрации инициатора, размеров реакционного объема и условий теплоотвода при постоянном значении температуры на внешней границе стенок оправки процесс полимеризации может протекать в двух разных режимах: высокотемпературном, т. е. сопровождающемся тепловым взрывом, когда абсолютные разогревы более чем в несколько раз превышают характеристическое значение  $(\Delta T)_c = RT_0^2/E_{эфф}$ , и низкотемпературном — изотермическом или близкими к нему, когда разогревы меньше характеристического. При начальном значении температуры  $T_0 = 300\text{K}$  и эффективной энергии активации  $E_{эфф} = 85 \cdot 10^3 \text{ кДж/моль}$  характеристический разогрев составляет от 9 до 6°.

Типичные распределения температуры и глубины превращения для полимеризации с тепловым взрывом были представлены в предыдущей работе [2]. Здесь необходимо отметить, что развитие теплового взрыва сопровождается некоторым индукционным периодом, величина которого растет по мере приближения к границам области теплофизических и кинетических параметров, определяющим тепловой взрыв. При этом, вследствие расходования мономера за время индукционного периода, область критических переходов несколько расширяется, а тепловой взрыв становится менее выраженным.

Очевидно, полное время полимеризации, протекающей со взрывом, является минимальным при заданных концентрациях и начальной температуре. В данном случае цель управления — за счет увеличения продолжительности процесса минимизировать температурные и конверсионные перепады по толщине пластины.

Важной характеристикой процесса является время тепловой релаксации:

$$\tau_t = \frac{l^2}{\chi}$$

где  $l$  — толщина слоя. При  $l = 5$  см и коэффициенте температуропроводности  $\chi = 10^{-3} - 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с характеристическое время тепловой релаксации имеет величину  $\tau_t \sim 7 - 70$  ч. Это меньше времени индукционного периода в области вырождения теплового взрыва, но больше или того же порядка времени развития собственного теплового разогрева, которое тем меньше, чем ярче выражен тепловой взрыв.

Таким образом, получаем важное заключение, что относительно высокоскоростные (порядка нескольких времен тепловой релаксации) процессы являются неуправляемыми и слабо зависят от граничной температуры. Это означает, что оптимизацию с помощью управления температурой охладителя имеет смысл применять лишь к процессам, протекающим в отсутствие управления с сильным вырождением теплового взрыва; либо вообще близким к изотермическим. Следовательно, величина  $T_c(t)$ , помимо времени процесса, ограничена снизу значениями, характерными для сильно вырожденных тепловых взрывов (не более нескольких характеристических разогревов), когда время развития собственно теплового разогрева превышает время тепловой релаксации.

Чтобы выявить закономерности управляющего воздействия, проведем сравнение низкотемпературного режима полимеризации пластины при постоянной граничной температуре и при наличии управления температурой, когда исходные значения теплофизических и кинетических параметров одинаковы. Распределение температуры и глубины превращения по толщине реагирующего слоя и оболочки оправки для управляемого процесса полимеризации приведены на рис. 1. Как видно, основной температурный перепад (около 85%) приходится на оболочку оправки, перепад же по полимерному слою не превышает 1° с максимальным значением градиента температуры  $\max_{0 < x < r_1} \frac{dT}{dx} < 0,5$  град/см.

Максимальные перепады температуры по полимеризующемуся слою достигаются при глубине превращения  $\alpha \sim 50\%$  как для управляемого процесса, так и для низкотемпературного с малыми разогревами (рис. 2). По мере роста глубины превращения значение перепада температуры падает. Такое поведение температурного распределения для данных режимов должно благоприятно сказаться на уровне остаточных напряжений, т. к. релаксационный спектр при  $\alpha = 50\%$  в области больших времен выражен слабо (подвижность системы еще велика) и температурные напряжения успевают релаксировать. К моменту же застеклования системы температурные градиенты уменьшаются в несколько раз. Малые перепады температуры при низкой глубине превращения уменьшают опасность возникновения естественной конвек-

ции, а наполовину заполимеризованная система уже обладает достаточной вязкостью при данных температурах, чтобы увеличение перепада не вызвало естественной конвекции. Пространственная неоднородность по глубине превращения может привести к расслоению системы и, в конечном счете, к возникновению естественной конвекции. Это явление представляет особую опасность при малых глубинах превращения, когда система представляет собой маловязкий раствор полимера в мономере. Сравнимые процессы отличаются тем, что полимеризация интенсивнее идет в центральных слоях, имеющих повышенную температуру. При этом максимум неоднородности по глубине превращения достигается при глубине превращения  $\alpha = 65\%$  (рис. 26), когда система представляет собой сильно набухший полимер и практически является нетекучей.

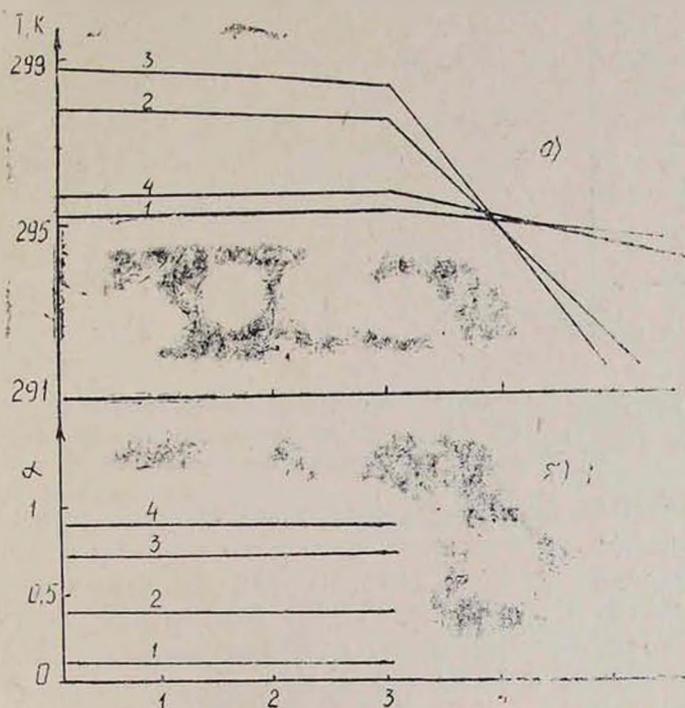


Рис. 1. Распределение температуры (а) и глубины превращения (б) для управляемого процесса при  $T_0 = 290$  К;  $I_0 = 1,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л: 1 — 102 ч; 2 — 131 ч; 3 — 144 ч; 4 — 166 ч.

Обратим внимание, что пространственная неоднородность по глубине превращения и нагрев центральных слоев обладают противоположными эффектами на плотность смеси: за счет химической усадки плотность растет, а при нагревании — убывает. По-видимому, требует дальнейшего исследования возможность использования взаимной компенсации этих эффектов с целью устранения конвективных явлений при небольших глубинах превращения. Предложенный способ управления подобной возможностью не обладает.

Рассмотрим подробнее особенности управления температурой во времени.

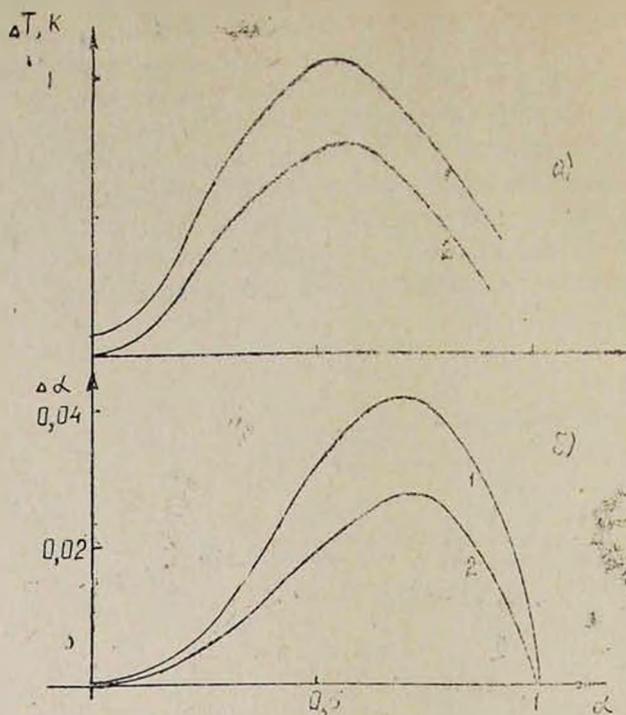


Рис. 2. Зависимость абсолютных перепадов температуры (а) и глубины превращения (б) от глубины превращения в центре: 1 — управляемый процесс; 2 — низкотемпературный процесс.

Задаваемый алгоритм управления позволяет сразу установить значение температуры теплоносителя на несколько градусов выше, чем для неуправляемого процесса (рис. 4а). Система прогревается за времена, близкие  $t = 3\tau$ , при этом управляемая температура медленно снижается. Далее устанавливается некоторое значение температурного перепада, которое остается практически неизменным за время почти в два раза большее, чем время прогрева. Вслед за резким повышением температуры из-за гель-эффекта начинается понижение управляемой температуры (рис. 3а, кр. 1, 2). При этом, поскольку скорость возрастания температуры меньше характеристического времени теплоотвода, то избыток тепла частично отводится. Отметим, что хотя максимальная температура для управляемого процесса на  $2^\circ$  больше, чем для неуправляемого, значение перепада температур возросло всего на  $0,2^\circ$ .

Сравнение кривых 1 и 2 (рис. 3а) показывает, что средняя температура процесса при наличии управления повышается на несколько градусов. За счет этого средняя скорость полимеризации возрастает и время процесса уменьшается в 1,5 раза.

Возникает вопрос, нельзя ли установить такие значения параметров в алгоритме управления температурой, чтобы поднять начальные значения температуры теплоносителя и тем самым сохранить величину плато (рис. 3а, кр. 1), а следовательно, и полное время процесса.

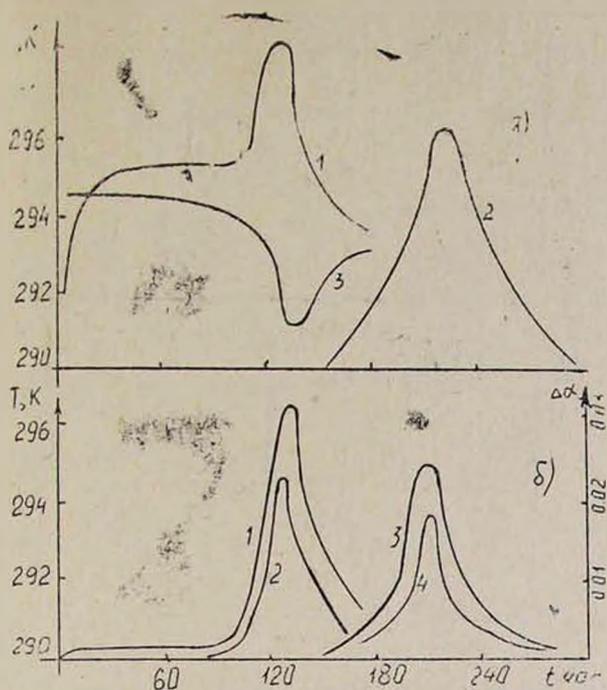


Рис. 3. а) Значения максимальной температуры в центре пластины: 1 — с управлением; 2 — без управления; 3 — управляемой температуры; б) Значения перепадов температуры; 1 — с управлением; 2 — без управления; значения глубины превращения; 3 — с управлением; 4 — без управления.

Следует считаться с тем, что повышение температуры приведет к сокращению плато, но скорость возрастания температуры из-за гелевого эффекта тоже возрастет, и существует опасность перехода в неуправляемое состояние, которое рассмотрено выше.

Можно, однако, потребовать более резкого снижения управляемой температуры, не ожидая окончания прогрева пластины. В этом случае возникает другая опасность. Поскольку пограничные со стеклом слои прогреты сильнее, увеличится неоднородность по глубине превращения, а это в свою очередь может вызвать конвективные потоки, г. к. глубина превращения и, следовательно, вязкость системы еще относительно невелики.

Из всего изложенного следует, что значения критериев, заложенных в алгоритм, должны тщательно согласовываться на основе экспериментальных данных для каждого конкретного вида системы, ее теплофизических и кинетических данных.

Рассмотрим влияние уменьшения концентрации инициатора с целью повысить среднюю температуру процесса и сократить его длительность. На этот раз проведем сравнение с процессом в отсутствие управления, но с близким значением средней температуры.

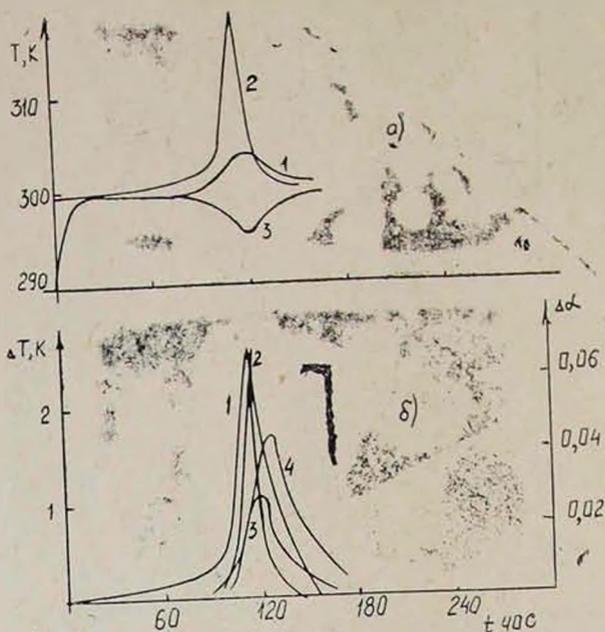


Рис. 4. а) Значения максимальной температуры в центре пластины: 1 — с управлением, 2 — без управления и управляемой температуры (3); при  $I_0 = 8 \cdot 10^{-5}$  моль л; б) значения перепадов температуры: 1 — с управлением; 2 — без управления, значения глубины превращения: 3 — с управлением; 4 — без управления.

Начальное значение управляемой температуры увеличилось тоже вдвое (рис. 4а. кр. 3). Однако при наложенных ограничениях на максимальное значение перепада температуры полное время процесса изменяется незначительно по сравнению с управляемым процессом на рис. 1 с вдвое большим значением концентрации инициатора.

Это означает, что существуют оптимальные значения взаимосвязанных величин (концентрации инициатора и управляемой температуры), обеспечивающих максимальную длительность процесса.

Полимеризация в отсутствие управления имеет длительный индукционный период, за которым следует резкое возрастание температуры на  $20^\circ$  (рис. 4а, кр. 2) — в два раза больше характеристического разогрева, т. е. данный процесс находится на границе области теплового взрыва. Следовательно, его длительность близка к минимальному значению.

Пограничный характер полимеризации без управления сказывается и на том, что увеличиваются абсолютные значения перепадов тем-

пературы (рис. 4б, кр. 2) и глубины превращения (рис. 4б, кр. 4). При этом максимальные значения как перепада температуры (рис. 6а, кр. 2), так и перепада глубины превращения (рис. 6б, кр. 2) смещаются в сторону больших глубин превращения. Поскольку при большой глубине превращения проявляется длиннопериодическая часть релаксационного спектра, то естественно ожидать, что в отсутствие управления уровень остаточных напряжений будет выше.

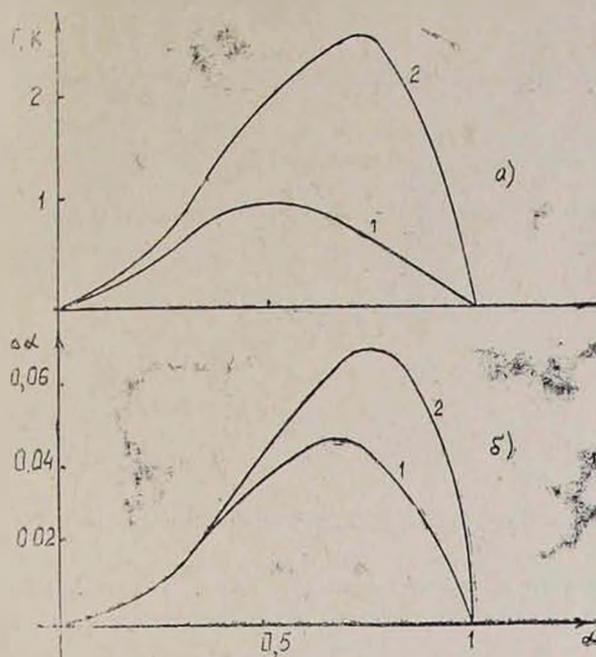


Рис. 5. Значения перепада температуры (а) и перепада глубины превращения (б) от глубины пр. в. ащения: 1 — с управлением, 2 — без управления.

Еще раз подчеркнем, что в данном случае управление температурой позволяет уменьшить оптимизируемые параметры. Однако, как следует из предыдущего случая, управляемый процесс всегда приводит к увеличению перепадов температуры и конверсии по сравнению с изотермическим процессом.

С целью сокращения полного времени полимеризации, достижения более полной конверсии и ускорения релаксационных процессов, снижающих уровень остаточных напряжений при большой глубине превращения, предполагается комбинированный метод управления температурой с так называемым «дожиганием».

В качестве примера этот метод рассмотрен для более тонких пластин с уменьшенной толщиной стенок оправки (рис. 6). Сущность дожигания заключается в том, что после достижения максимума гелевого эффекта ( $\alpha = 50\%$ ) производится однородный подъем температуры до некоторого наперед заданного значения, которое в дальнейшем считается опорным для основного метода управления.

Дожигание позволяет на порядок сократить время окончания процесса. Следует однако отметить, что вопросы последующего охлаждения здесь не рассматривались.

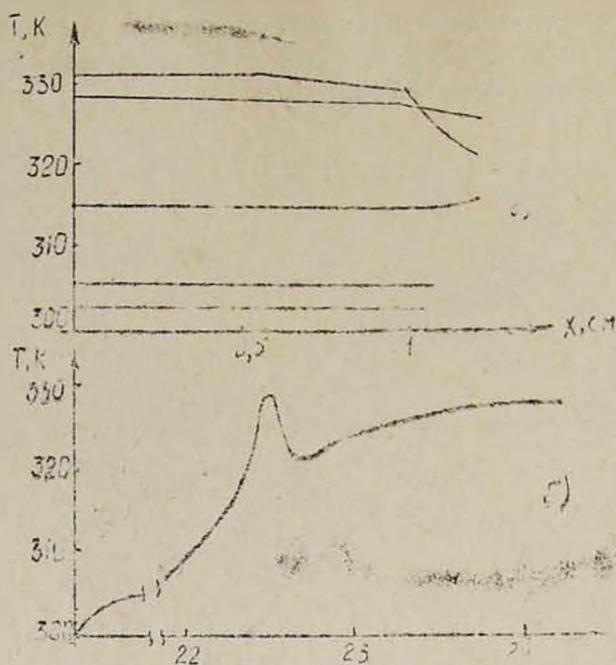


Рис. 6. Распределение температуры (а) и скорости полимеризации (б) для управляемого комбинированным методом процесса при  $x_1 = 1$  см,  $x_2 = 1,25$  см,  $I_0 = 3,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $T_0 = 290$  К.

### З а к л ю ч е н и е

Таким образом, решение симметричной тепловой задачи оптимального управления с учетом наперед заданных ограничений по перепаду и градиенту температуры и конверсии позволяет существенно сократить времена полимеризации. Однако необходимо отметить, что остается открытой роль влияния свободной конвекции на тепловые режимы при оптимальном управлении процессом.

Анализ сделанной работы показывает, что более существенных результатов с точки зрения как минимизации конверсионных и температурных перепадов, так и уменьшения времени полимеризации можно ожидать при оптимальном управлении процессом, когда заданные тепловые режимы на поверхности стенок формы меняются по разным законам, т. е. при несимметричной постановке задачи. Здесь, очевидно, возникает вопрос относительно технологической целесообразности подобной постановки, т. к. она требует существенной переделки самой технологии получения толстостенных блочных образцов.

И, наконец, важным является возможность управления процессом не на уровне тепловой постановки задачи и минимизации перепадов и градиентов температуры и конверсии, а также совмещение постановки тепловой и механической задачи с целью минимизации уровня остаточных напряжений. Постановка подобной задачи, как и учет свободной конвекции, осуществлены.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хачатрян А. Р., Давтян Д. С., Сурков Н. Ф., Тоноян А. О., Давтян С. П.—Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, № 1—3, с. 3.
2. Хачатрян А. Р., Давтян Д. С., Сурков Н. Ф., Тоноян А. О., Гельман Е. А., Давтян С. П.—Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, № 1—3, с.15.

*Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 31—38 (1996 г.)*

#### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 63189

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДАЦИТОВЫХ ТУФОВ С ОБОЖЖЕННЫМ ДОЛОМИТОМ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Г. О. ГРИГОРЯН, О. В. ГРИГОРЯН, А. Б. МУРАДЯН и К. Г. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 13 IV 1994

Осуществлено взаимодействие риолит-дацитовых туфов и обожженного доломита в гидротермальных условиях. Исследовано влияние исходных продуктов, а также отношения Ж:Т на ход синтеза. Установлено, что в реакцию вступает в основном оксид кальция. Рентгенографическими исследованиями показано, что при соотношении  $\text{CaO/SiO}_2 = 1.157 \div 0.798$  полученное новообразование в продукте можно характеризовать как моносилкатную структуру, сохраняющую структуру исходного туфа, интенсивная линия которой  $3,342 \text{ \AA}$ . При соотношении  $\text{CaO/SiO}_2 = 1.064$  самой интенсивной линией является  $d/n = 3,03 \text{ \AA}$ , принадлежащая моносилкату кальция, вторая же по интенсивности соответствует туфу. ДТА подтверждает наличие в продукте  $\text{Mg(OH)}_2$  при исследованных соотношениях  $\text{MgO:SiO}_2$ .

Рис. 1, табл. 5, библиографические ссылки 6.

Ранее нами было показано [1], что при взаимодействии риолит-дацитовых ультракалийевых туфов с гидроксидом кальция в гидротермальных условиях повышается подвижность калия в туфе. Это позволило рекомендовать обработанный гидроксидом кальция туф в качестве нового труднорастворимого калийного удобрения, что подтвердилось в лабораторных и опытно-полевых условиях [2].

В настоящей работе приводятся результаты исследования взаимодействия туфа с обожженным доломитом с целью получения труднорастворимого удобрения, содержащего калий, кальций и магний.