

## ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А.О. ТОНОЯН, С.П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет  
Республики Армения, Ереван

Поступило 22.V.1996

На примере трех разнотипных полимеризационных процессов (радикальная полимеризация виниловых мономеров, отверждение эпоксидных соединений под действием аминов, анионная активированная полимеризация лактамов) кратко обсуждены кинетические особенности, имеющие место в адиабатическом режиме и в условиях распространения тепловых полимеризационных волн. В последнем случае для демонстрации практических возможностей фронтальной полимеризации рассмотрены проточные реактора разной геометрии.

Рис.5, табл.1, библиограф. ссылок 60.

В данном кратком обзоре на примере различных процессов неизотермической (адиабатическая, фронтальная и др.) полимеризации (радикальная, ионная) поликонденсации кратко рассмотрим лишь некоторые особенности с обсуждением возможности регулирования как самого процесса, так и качества образовавшегося полимера.

Дифференциальные уравнения, описывающие неизотермическую полимеризацию при наличии потоков конденсированных исходных веществ и продуктов реакции, в обычных приближениях теории горения имеют вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{ur_0}{r^n} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} = a\nabla T + q\varphi(b, T) - \frac{\alpha S}{V}(T - T_0) \quad (1)$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} + \frac{ur_0}{r^n} \cdot \frac{\partial b}{\partial r} = -\varphi(b, T) \quad (2)$$

При записи (1), (2) предполагается, что функция тепловыделения  $\varphi(b, T)$  определяется либо одним кинетическим уравнением типа (2), либо системой. В уравнениях (1), (2)  $T, T_0$  - температура реакции и окружающей среды,  $a, \alpha$  - коэффициенты температуропроводности и теп-

лоотдачи,  $\nabla$  - оператор Лапласа,  $q = Q/cp$ .  $Q$  - тепловой эффект реакции,  $c$  - теплоемкость,  $r$  - радиальная или поперечная координата,  $b$  - реагент,  $S, V$  - поверхность и объем сосуда, соответственно,  $u$  - скорость подачи реагентов на входе в реакционный сосуд,  $n = 0, 1, 2$  - соответственно для плоского, цилиндрического и сферического реакционных сосудов. Начальные и граничные условия для (1), (2) удобнее рассматривать для конкретных процессов.

## 1. Радиальная полимеризация виниловых мономеров

1.1 Объемная полимеризация при наличии конвективного теплообмена. В этом случае в (1), (2)  $a = 0$ ,  $u = 0$  и кинетика радиальной полимеризации описывается системой уравнений.

$$-\frac{dT}{dt} = q \frac{dM}{dt} + \frac{\alpha S}{V} (T - T_0) \quad (3)$$

$$\begin{cases} -\frac{dM}{dt} = k_p MR \\ \frac{dR}{dt} = 2k_i I - k_t R^2 \\ -\frac{dI}{dt} = k_i I \end{cases} \quad (4)$$

Здесь  $k_p, k_i, k_t$  - константы скоростей роста цепей, инициирования и квадратичного обрыва,  $M$  - мономер,  $R$  - макрорадикалы,  $I$  - инициатор.

Начальные условия для (3), (4) имеют вид:

$$t = 0, T = T_0, M = M_0, I = I_0, R = 0$$

Анализ решения (3), (4) удобнее вести с использованием известного в теории теплового взрыва [1] параметра Семенова,

$$Se = \frac{E_{зф}}{RT_0^2} \cdot \frac{VQM_0 I_0^{1/2}}{\alpha S} k_p (T_0) \left[ \frac{k_i(T_0)}{k_t(T_0)} \right]^{1/2}; \quad E_{зф} = \frac{E_i - E_t}{2} + E_p$$

характеризующего отношения скоростей тепловыделения и теплоотвода. Зависимость температуры разогрева в ходе реакции от  $Se$ , полученной в [2], приведена на рис. 1. Из рис. 1а следует, что существует критическое значение параметра  $Se_{кр} = 0,55$ , ниже которого ( $Se < Se_{кр}$ ) разогревы невелики (не более  $15^\circ$ ), реакция протекает в низкотемпературном режиме практически при постоянной температуре. При  $Se > Se_{кр}$  процесс развивается существенно неизотермично (разогревы достигают  $100^\circ$  и более), осуществляется высокотемпературный режим полимеризации. Для молекулярно-массовых характеристик также наблюдается критический переход (рис. 1б), при котором происходит существенное их изменение. При значениях  $Se \approx 1,2$  температура

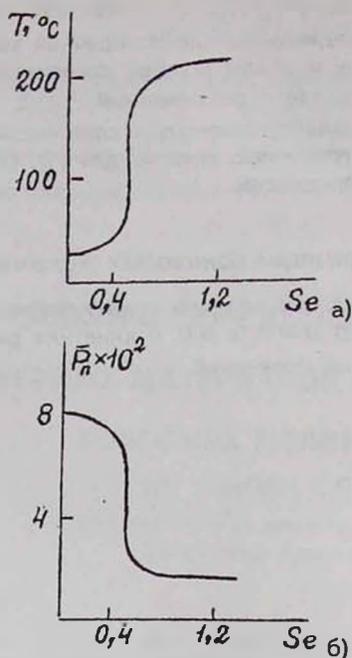


Рис. 1. Зависимость температуры разогрева и численной молекулярной массы от параметра  $Se$ .

го вопроса показало, что принцип КСК обеспечивает высокую точность, если одновременно выполняются следующие неравенства:

$$[k_i(t)k_i(t)I(t)]^{1/2} \cdot t \gg 1; \quad \left[ \frac{k_i(t)}{k_i(t)I(t)} \right]^{1/2} \ll 1 \quad (5)$$

С обеспечением условий (5) теоретическое изучение [5] кинетики радикальной полимеризации в адиабатическом режиме в зависимости от способов инициирования:  $W_i = const$  (световое или радиационное),  $W_i = k_i M^2$  (вещественное),  $W_i = k_{i1} I_1 + k_{i2} I_2$  (сложное),  $W_i = k_i I + k_M M^2$  (смешанное), показало, что для первых трех случаев система (3), (4) имеет аналитические решения. Здесь наиболее важным выводом является то, что при вещественном инициировании глубина полимеризации значительно ниже и достигает 40-45% превращения. Низкие конверсии при вещественном инициировании связаны с тем, что в ходе адиабатического повышения температуры реакционной среды происходит полное "выгорание" инициатора задолго до израсходования мономера. С практической точки зрения важно увеличение выхода полимера при вещественном инициировании. Показано [5], что существенное увеличение выхода полимера достигается при использовании смесей разных инициаторов, отличающихся энергиями активации констант скоростей

разогрева реакционной смеси уже не зависит от параметра Семенова, что позволяет считать, что полимеризация протекает в адиабатическом режиме.

1.2. Адиабатическая полимеризация ( $a=0, u=0, \alpha=0$ ). Исследование радикальной полимеризации винильных мономеров в адиабатическом режиме показало, что принцип квазистационарных концентраций (КСК) Боденштейна-Семенова в классическом понимании неприменим, т.е. при выполнении классических требований наблюдается достаточно сильное расхождение между квазистационарным и истинным решениями системы (3), (4). Исследование [3,4] это-

их распада. Действительно, исследование [6-9] кинетики адиабатической полимеризации стирола, метилметакрилата, н-бутилметакрилата под действием дикicloгексилпероксиддикарбоната, пероксида динитрилизомасляной кислоты, пероксида бензоила, третбутила, кумила и их смесей показало, что при сложном иницировании выход полимера достигает 65-75% превращения.

Адиабатическая полимеризация представляет существенный методический интерес, поскольку информация, заложенная в кинетических кривых, намного больше, чем в изотермической полимеризации. Так, из одной кинетической кривой, полученной в условиях адиабатической полимеризации, возможно определение температурных зависимостей констант скоростей иницирования и эффективной константы полимеризации. На конечных стадиях полимеризации, после полного израсходования инициатора, в условиях пост-полимеризации возможно определение и элементарной константы бимолекулярной гибели цепей. Однако в этом случае необходима дополнительная информация о концентрации макрорадикалов, хотя бы в момент "выгорания" инициатора.

Адиабатическая полимеризация является эффективным способом для установления механизма полимеризации. Так, при термической полимеризации стирола [10] и н-бутилметакрилата [11] показан бимолекулярный механизм термического иницирования.

**1.3. Молекулярно-массовое распределение (ММР) при адиабатической полимеризации.** Показано [5], что в случае постоянной скорости иницирования до больших глубин превращения среднemasсовая ( $P_w$ ) и среднечисленная ( $P_n$ ) молекулярные массы растут линейно. Аналогичным образом меняется отношение  $P_w / P_n$ , являющееся мерой полидисперсности образовавшегося полимера. При термическом иницировании отношение  $P_w / P_n$  так же, как и  $P_z / P_w$  ( $P_z$  - средняя степень полимеризации) растет монотонно до конца процесса полимеризации.

В случае иницирования вещественным инициатором  $P_w$  и  $P_n$  падают в процессе реакции из-за увеличения скорости распада инициатора и уменьшения времени жизни макрорадикалов. В начале реакции  $P_n, P_w$  меняются симбатно, затем  $P_n$  падает сильнее, чем  $P_w$ . Это связано с тем, что образование полимера с низкомолекулярной массой вносит более существенный вклад в первый момент ММР. Поэтому в конце происходит некоторое расширение ММР образовавшегося полимера.

При сложном иницировании кривая изменения  $P_w / P_n$  от глубины превращения имеет несколько экстремумов, что связано с последовательным "выгоранием" инициаторов.

Исследование ММР характеристик при адиабатической полимеризации стирола [12] и н-бутилметакрилата и сравнение с теоретическими результатами показало их хорошее соответствие.

**1.4. Распространение тепловых волн.** При одномерной модели распространения фронта полимеризации в отсутствие потоков ( $u=0$ ) и теплопотерь ( $\alpha=0$ ) для плоской волны уравнение (1) запишется следующим образом:

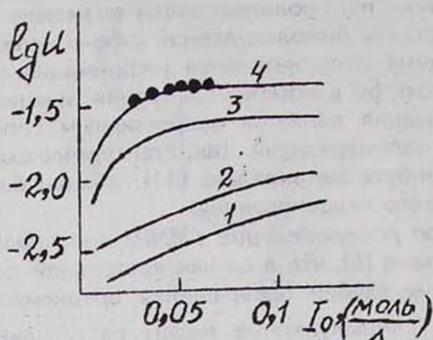
$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q \frac{\partial M}{\partial t} \quad (6)$$

Система (4), (6) решалась численно при следующих граничных и начальных условиях:

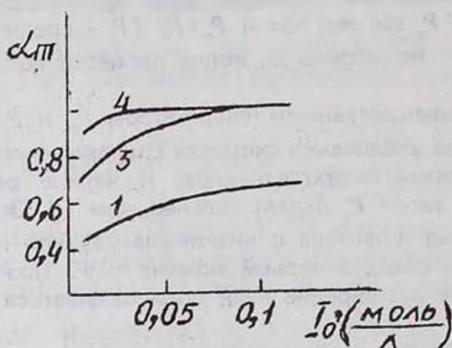
$$t=0, T(t=0, x=l) = T_0, T(t=0, x=0) = T_3, M = M_0, I = I_0, R = 0$$

$dT/dx = 0$  при любых  $t > 0$ , где  $l$  - длина сосуда.

На основе численного расчета была исследована [13] зависимость стационарной скорости распространения фронта, времени установления стационарного состояния, предельной степени превращения, ширины зоны реакции от различных кинетических параметров. После установления стационарного фронта в каждом слое реагирует одно и то же количество мономера. При этом степень превращения определяется так же, как и для адиабатической полимеризации "выгоранием" инициатора. Из сравнения профилей температуры и конверсии [13] можно сделать вывод, что основное превращение мономера в полимер происходит в малом температурном интервале, т.е. основная масса мономера реагирует при температурах, близких к адиабатическому разогреву. Узость реакционной зоны в дальнейшем позволила динамике распространения фронта полимеризационной волны исследовать аналитически. С использованием приближения [14] узости реакционной зоны при постоянной скорости инициирования [15], термическом инициировании [16], вещественном инициировании [17] изуче-



(a)



(б)

Рис.2. Зависимость величины скорости фронта (а) и  $\alpha_m$  (б) от концентрации инициатора.

Кр.1 - данные из работы [17],

кр.2 - учет давления,

кр.3 - учет гель-эффекта,

кр.4 - учет давления и гель-эффекта, точки - эксперимент [19]

ны зоны реакции от различных кинетических параметров. После установления стационарного фронта в каждом слое реагирует одно и то же количество мономера. При этом степень превращения определяется так же, как и для адиабатической полимеризации "выгоранием" инициатора. Из сравнения профилей температуры и конверсии [13] можно сделать вывод, что основное превращение мономера в полимер происходит в малом температурном интервале, т.е. основная масса мономера реагирует при температурах, близких к адиабатическому разогреву. Узость реакционной зоны в дальнейшем позволила динамике распространения фронта полимеризационной волны исследовать аналитически. С использованием приближения [14] узости реакционной зоны при постоянной скорости инициирования [15], термическом инициировании [16], вещественном инициировании [17] изуче-

но влияние различных кинетических и теплофизических факторов на скорость распространения и предельную глубину превращения. Сравнение теоретических результатов [13, 15-17] с экспериментальными данными по полимеризации метилметакрилата в условиях распространения фронта [18,19] показывает, что наблюдается явное несоответствие как в значениях стационарной скорости (рис.2а точки и кр.1), так и в выходе образовавшегося полимера (рис.2б, кр.4 и 1). В эксперименте выход соответствует практически полному расходованию мономера (рис.2б, кр.4), а в теории - лишь глубине превращения, равной 0,4-0,5. Анализ показывает, что подобное несоответствие экспериментальных и теоретических данных связано с высокими давлениями и весьма сильно выраженным гель-эффектом, что не учитывалось в теории. Учет [20] в теории отдельных факторов, давления (рис.2а, кр.2) или гель-эффекта (рис.2а, кр.3) не приводит к описанию эксперимента. Лишь при одновременном учете [20] как давления, так и гель-эффекта (рис.2а, кр.4, рис.1б, кр.4) теория хорошо согласуется с экспериментом.

Анализ ММР характеристик для фронтальной полимеризации виниловых мономеров показывает [13,16], что полидисперсность ( $P_w/P_n$ ) полимера зависит от условий проведения реакции, но всегда больше двух. Наличие передачи цепи на мономер, либо низкомолекулярные агенты приводит к сужению ширины ММР.

В последние годы в литературе появился ряд работ [21-23], где впервые показано наличие конвективного массообмена в ходе распространения тепловых волн при полимеризации метилметакрилата. Этот факт является чрезвычайно важным, т.к. роль конвективного массообмена для фронтальных режимов не исследована не только для полимеризации, но и для процессов горения и СВС (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза).

**1.5. Фронтальные режимы протекания экзотермической реакции при радиально-симметричной подаче реагентов.** Исследование процессов полимеризации в адиабатических условиях или в режиме распространения тепловых волн в периодических системах, за исключением отдельных случаев, не представляет особой практической ценности. Практическая значимость фронтальной полимеризации становится реальной при организации этого принципа в реакторах непрерывного действия, т.е. при наличии потоков исходных веществ и продуктов реакции. Казалось бы, что подобный процесс легко осуществить в трубчатых реакторах, направив поток исходных веществ в противоположном по направлению фронта реакции. Однако для жидких и вязкотекучих сред из-за градиента скорости течения по радиусу трубы возникает струйное течение [24] непрореагировавшего мономера, длина которого может достигнуть десяти метров. Поэтому для жидких - исходных и вязко - текучих продуктов полимеризации - трубчатые реактора фронтального действия не представляют практического интереса. Практический интерес сразу же появляется, если химическую тепловую волну рассмотреть в цилиндрических и сферических координатах. В первом случае химически активная зона реактора расположена между двумя перфорированными концентрическими сферами. Благодаря радиальной симметрии рассматриваемая задача становится одномерной

и постановка (1), (2) для стационарного режима может быть записана следующим образом:

$$\frac{ur_0}{r^n} \cdot \frac{dT}{dr} - a \frac{1}{r^n} \cdot \frac{d}{dr} \left( r^n \frac{dT}{dr} \right) - q\varphi(b, T) = 0 \quad (7)$$

$$\frac{ur_0}{r^n} \cdot \frac{db}{dr} + \varphi(b, T) = 0 \quad (8)$$

Как и прежде, для цилиндрического реактора  $n=1$ , для сферического -  $n=2$ .

В работах [25-27] для различных источников тепловыделения (уравнение первого порядка, радикальная полимеризация) исследованы стационарные режимы работы цилиндрического и сферического реакторов при разных граничных условиях.

$$T(r=r_0) = T_H; \quad \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_1} = 0 \quad \text{без теплотерь} \quad (9)$$

$$T(r=r_0) = T_H; \quad \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_1} = \alpha(T - T_H) \quad \text{с теплотериями на} \quad )$$

внешней границе (10)

Показано [27,28], что при  $\varphi(b, T) = bk_0 e^{\frac{E}{RT}}$  в приближении узости реакционной зоны как условиями (9), так и (10), в аналитическом виде можно определить: распределение температуры по радиусу ( $T(r)$ ) реактора, предельную температуру полимеризации ( $T_r$ ) (горения) и координату фронта полимеризации ( $R$ ) (горения) которые для цилиндрического реактора с внутренней подачей соответственно равны:

$$T(r) = \begin{cases} T_r - q + q \left( \frac{r}{R} \right)^{\frac{ur_0}{a}} & r_0 < r < R \\ T_r & R < r < r_1 \end{cases}$$

$$T_r = T_H + q - q \left( \frac{r_0}{R} \right)^{\frac{ur_0}{a}} \quad (11)$$

$$\left( \frac{ur_0}{R} \right)^2 = \frac{2a}{q} k_0 \int_{T_r}^{T_H} e^{\frac{E}{RT}} dT$$

Уравнение (11) имеет простой физический смысл: зона реакции расположена таким образом, чтобы скорость поступления к ней реагентов равнялась скорости их расходования вследствие химической реакции. Учет теплотерь на внешней границе приводит [27] к потере устойчивости тепловых волн с появлением колебательных [28] и спиновых [29,30] режимов распространения.

Численное решение уравнения (7) с системой (4) для радикальной

полимеризации в сферическом реакторе показало [31], что в зависимости от числа Пекле ( $Pe = ur_0 c_p / \lambda$ ) наблюдаются три режима полимеризации: фронтальный-высокотемпературный (рис.3, кр.1), промежуточный-неустойчивый (рис.3, кр.2) и низкотемпературный. Низкотемпературный режим полимеризации осуществляется при очень малых ( $Pe < 0,02$ )

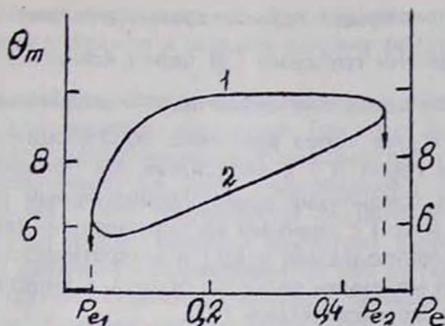


Рис.3. Влияние величины потока на температуру для высокотемпературного устойчивого (1) и промежуточного неустойчивого (2) режимов.

и больших ( $Pe > 0,48$ ) скоростях подачи реагентов в реактор. Это означает, что в обоих случаях фронтальные режимы полимеризации вытесняются из реактора.

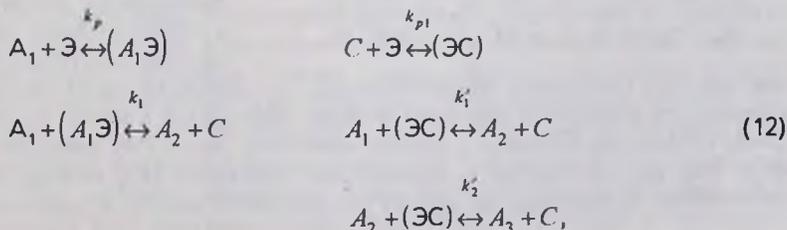
Зависимость глубины превращения и координаты фронта от величины потока показывает, что глубина реакции, как и при адиабатической полимеризации, достигает 40-45% превращения. С практической точки зрения важно увеличение выхода полимера. Вопросы регулирования как выхода, так и молекулярно-массовых характеристик освещены в работе [32]. Здесь выход полимера достигает до 90-95% при полидисперсности полимера 2-2,3.

В сферических и цилиндрических реакторах фронтального действия исследованы также стационарные тепловые режимы при изменении вязкости реагента в зоне реакции [33-36].

## 2. Реакции эпоксидных соединений с аминами

2.1. Адиабатический режим. Элементарный, тепловой эффект раскрытия эпоксидных циклов в 1,5-2 раза выше теплового эффекта полимеризации виниловых мономеров. Поэтому температура адиабатического разогрева для этих систем существенно выше.

Исследование [37-43] кинетики и механизма реакции эпоксидных соединений (Э) с ароматическими и алифатическими аминами показало, что имеет место как прямое-некаталитическое [37], так и каталитическое [38] их взаимодействие. При этом кинетика адиабатической реакции [39,40] количественно хорошо описывается кинетической схемой:



учитывающей прямое взаимодействие первичных ( $A_1$ ) аминов с эпоксидными группами (Э) через комплекс ( $A_1Э$ ), а также каталитическое взаимодействие первичных и вторичных ( $A_2$ ) аминов с эпоксидными группами через комплекс образующихся в ходе реакции гидроксильных групп (С) с эпоксидом. На примере реакций различных эпоксидных соединений (фенилглицидиновый эфир, эпоксидиеновые олигомеры и др.) с разными ароматическими (анилин, м-фенилендиамин, полиэтилен-полиамин и др.) и алифатическими аминами показано, что данный механизм является общим, а кинетика превращения количественно описывается схемой (12).

**2.2. Отверждение эпоксидиановых олигомеров в режиме распространения фронта реакции.** На рис.4 а,б представлены [41] стационарные температурные профили при взаимодействии ЭД-20 с м-фенилендиаминном (а) и полиэтиленполиамином (б). В стационарном режиме как скорость фронта, так и предельная температура разогрева остаются постоянными. Специальные измерения профиля температур, проведенные помещением трех термопар по радиусу образца, показали, что температура остается неизменной. Этот факт свидетельствует о плоском фронте реакции отверждения. На основе экспериментальных данных показано, что порядок скорости распространения фронта отверждения по амину и эпоксидным группам

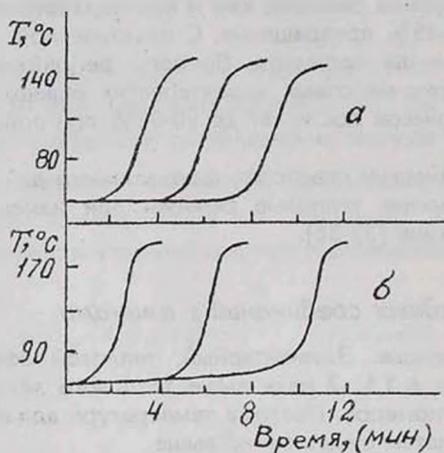


Рис.4. Профиль изменения температуры от времени.

$$A_{11} = 2 \text{ моль/л, } Э_0 = 3 \text{ моль/л,}$$

$$T_0 = 60^\circ, T_3 = 200^\circ \text{ (а), } A_0 = 2,3 \text{ моль/л,}$$

$$Э_0 = 3 \text{ моль/л, } T_0 = 30^\circ, T_3 = 200^\circ \text{ (б).}$$

соответствует 0,62 и 0,73. Этот вывод хорошо согласуется с результатами [42] численного решения одномерного уравнения теплопроводности с кинетической схемой (12). Изучено также влияние начальных концентраций эпоксидных групп, амина, гидроксильных групп, кинетических и термодинамических величин на динамику фронта отверждения. Существенный вывод, который следует из результатов работы [42], заключается в том, что в стационарном режиме температурный профиль намного опережает конверсионный, т.е. основная масса продукта в режиме стационарного распространения образуется в узком температурном интервале, близком к адиабатическому разогреву реакционной смеси. Это обстоятельство в дальнейшем позволило [43] использовать приближение Зельдовича об узости реакционной зоны и в аналитичес-

ком виде найти выражения: стационарной скорости фронта реакции, условия установления стационарного фронта и оценить ширину реакционной зоны.

2.3. *Фронтальные режимы отверждения эпоксидных соединений в трубчатом реакторе при наличии потоков.* Процесс осуществляется следующим образом: реакционно-способный реагент подается в трубчатый реактор, состоящий из двух коаксиальных цилиндров. С торца реактора или же с его поверхности инициируется фронтальная полимеризация. Когда фронт реакции достигает центра реактора, включается поток, под давлением выдавливается или вытягивается готовое твердофазное изделие. Подобный процесс технологически осуществим, поскольку при образовании твердофазного продукта исключается образование струи. В работах [44,45] этот процесс исследован в одно и двухмерной постановках. В случае двухмерной постановки уравнение теплопроводности (1) имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} = a \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + qW_p \quad (13)$$

где, как и прежде,  $a$  - коэффициент температуропроводности,  $x, r$  - поперечная и радиальная координаты,  $W_p$  - скорость химической реакции, которая определяется из кинетической схемы (12).

Начальными и граничными условиями для рассматриваемой задачи являются:

$$t = 0; A_1(x) = A_0; \quad \Xi(x) = \Xi_0; \quad A_2 = (\Xi C) = (A_1 C) = 0 \quad (14)$$

$$T(t = 0, r_0 < r < r_1) = T_0; \quad \begin{cases} W_p \neq 0 & \text{при } x < x_1 \\ W_p = 0 & \text{при } x \geq x_1 \end{cases} \quad r_0 < r < r_1;$$

$$\begin{cases} T(r = r_0, x_0 < x < x_1) = T_m; \\ T(r = r_1, x_0 < x < x_1) = T_m \end{cases}; \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_0, r=r_1} = \alpha(T - T_m); \quad \left. \frac{\partial T}{\partial n} \right|_{s, r > r_1} = h(T_m - T_{0k})$$

Здесь  $x_0, x_1$  - начало и конец реактора,  $r_0, r_1$  - радиусы внутренней и внешней стенок,  $T_0, T_m, T_{0k}$  - температуры потока, стенок реактора и окружающей среды, соответственно,  $\alpha, h$  - коэффициенты теплопередачи от реакционной среды к стенке реактора и в окружающую среду.

Анализ задачи проведен на основе результатов численного счета в зависимости от скорости ( $u$ ) и температуры ( $T_0$ ) потока, а также температуры стенок реактора ( $T_m$ ). Показано, что существуют три режима: высокотемпературный и низкотемпературный устойчивые и промежуточный неустойчивый. Низкотемпературный и промежуточный режимы не представляют интереса, поэтому кратко обсудим некоторые результаты для высокотемпературного режима. В высокотемпературном режиме для  $A_0 / \Xi_0 \leq 0.7$  обнаружено качественное изменение структуры температурных и конверсионных профилей, т.е. появляется второй перегиб. Это явление объяснено тем, что кинетическая схема (12) представляет ряд последовательно-параллельных реакций и по анало-

гии [46,47] с процессом стадийного горения, в зоне реакции происходит стадийное превращение. Вопрос слияния и разделения тепловых волн при наличии потоков исследован в [44].

При увеличении теплотеря происходит потеря устойчивости стационарного фронта и появляются колебательные режимы, имеющие как затухающий характер, так и колебания с постоянной и возрастающей амплитудами. Учет всех особенностей процесса позволил определить оптимальные размеры и условия работы реактора в стационарном режиме. На основе теоретических результатов была создана лабораторная установка фронтального действия. В таблице приведено сравнение некоторых результатов численного счета с экспериментальными данными:

Таблица

расстояние от начала образца, мм	распределение непрореагировавших эпоксидных групп по радиусу образца			
	теория		эксперимент	
10	4	4	3,7	4,3
70	8,5	8,5	8,0	8,3
140	9	9	9,1	9,2

### 3. Анионная активированная полимеризация лактамов.

**3.1. Адиабатический режим.** Для процессов анионной активированной полимеризации лактамов тепловыделение происходит как за счет полимеризации, так и кристаллизации образовавшегося полимера. При этом, несмотря на то, что тепловые эффекты полимеризации (16.2 кДж/моль) и кристаллизации (25.4 кДж/моль) невелики, полимеризация часто сопровождается разогревом реакционной смеси [48]. Исследование [49] полимеризации  $\epsilon$ -капролактама показало, что в зависимости от условий (начальная температура, концентрация мономера и катализатора) проведения реакции полимеризация и кристаллизация могут быть как совмещены, так и разделены. Именно этот фактор позволил [49,50] получить полную информацию о процессах, протекающих с соизмеримыми тепловыми эффектами, и исследовать [51,52] кинетику и механизм полимеризации и кристаллизации.

**3.2. Фронтальная полимеризация.** Существование и единственность волн исследованы в работах [53,55]. Эти работы позволили определить условия для экспериментального изучения [56] фронтальной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама, где впервые для систем с низкими тепловыми эффектами были обнаружены спиновые режимы распространения с одно-, двух- и трехзаходными спинами. Для этих систем экспериментально были определены [57] структура волн и скорость распространения фронта реакции. Сопоставление экспериментальных данных [56] с теоретическими [57] показало удовлетворительное согласие между ними.

**3.3. Фронтальная полимеризация  $\epsilon$ -капролактама в трубчатых реакторах непрерывного действия.** Двухмерная постановка задачи сводится к уравнению (13) с граничными условиями (14). В ка-

честве кинетических уравнений, описывающих тепловыделение за счет полимеризации и кристаллизации, использованы [58,59]:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + u \frac{\partial \eta}{\partial x} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\eta)(\eta + \varepsilon_1)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} + u \frac{\partial \beta}{\partial x} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [\eta \beta_p(T) - \beta] (\beta + \varepsilon_2)$$

где  $\eta, \beta$  - глубина полимеризации и кристаллизации,  $k_0, E$  - предэкспоненциальный множитель и энергия активации,  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  - кинетические параметры,  $\beta_p(T)$  - равновесная степень кристаллизации, которая определяется выражением :

$$\beta_p(T) = 0,54 \left( 1 - \frac{\eta(1 + \alpha_1 T) - 1}{\eta(1 + \alpha_1 T_m) - 1} \right)^2 \quad (16)$$

$T_m$  - температура плавления кристаллического полимера. .

На основе численного анализа уравнений (13)-(16) показано [60], что в высокотемпературном устойчивом стационарном режиме структуры тепловых волн и конверсионных профилей соответствуют либо совмещенному, либо разделенному процессам полимеризации и кристаллизации. Типичная структура температуры и конверсии для разделенных режимов приведена на рис.5. Здесь в отличие от стадийных процессов горения, один из источников тепловыделения (кристаллизация) имеет физическую природу.

В разделенном процессе полимеризации-кристаллизации обнаружены два различных по природе колебательных режима. В первом случае, когда температура колебательной волны доходит до температуры плавления кристаллического полимера или становится выше ( $T_m = 483K$ ), часть тепла расходуется на процесс плавления, вследствие этого наблюдается снижение температуры. Уменьшение температуры ниже  $T_m$ , в свою очередь, приводит к возобновлению экзотермической кристаллизации, что опять увеличивает температуру и таким образом приводит к чередованию этих процессов.

В других случаях наблюдаются колебания с постоянной и возрастающей амплитудой.

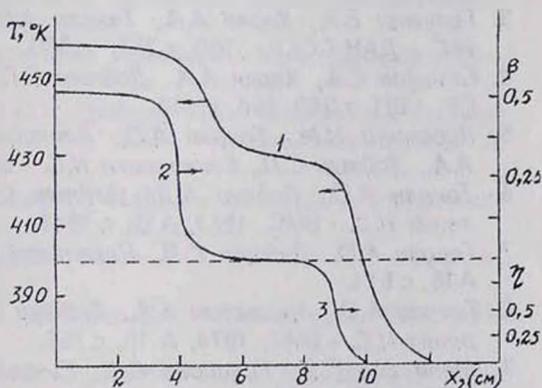


Рис.5. Распределение температуры (1), глубины превращения (2) и степени кристаллизации (3).  
 $T_0 = 370K, T_3 = 430K$ .

дами. На основе анализа по влиянию различных факторов на характеристики стационарных тепловых волн определены условия работы трубчатого непрерывного реактора для процессов полимеризации, сопровождающихся кристаллизацией полимера. Работа подобного реактора экспериментально не исследована.

Разделы 2,3 и 3,3 выполнены при поддержке международного научного фонда Сороса в рамках гранта №MVQ000, за что авторы выражают свою благодарность.

**Պոլիմերային նյութի սրագման գործնական հնարավորությունների քննարկումը պոլիմերացման ոչ իզոթերմիկ պայմանների դեպքում**

**Ա.Տ.Տոնոյան, Ս.Պ.Դավթյան**

Ավարկվում է վինիլային մոնոմերների ռադիկալային պոլիմերացման առանձնահատկությունների վերաբերյալ ադիաբատիկ կամ ջերմային ալիքի տարածման պայմաններում:

Քննարկվում են ֆրոնտալ պոլիմերացման գործնական կիրառությունների հնարավորությունները անընդհար գործող ռեակտորներում տարբեր հոսքերի առկայությամբ:

**PRACTICAL ASPECTS OF THE POLYMERIC MATERIALS FORMATION AT NON-ISOTHERMIC CONDITIONS OF POLYMERIZATION,**

**A.O. Tonoyan and S.P. Davtyan**

Peculates of the radical polymerization of vinyl monomers at the adiabatic or thermal wave propagation conditions. Consideration of the possible usage of frontal polymerization process in the continuous working reactors at the flux presence conditions.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Франк-Каменецкий Д.А.- Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967, с.491.
2. Журков П.В., Давтян С.П., Карян А.А. - ВМС, 1984, т.А26, №7, с.1405.
3. Гельман Е.А., Карян А.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Ениколопян Н.С. - ДАН СССР, 1980, т.253, с.380.
4. Гельман Е.А., Карян А.А., Давтян С.П., Вольперт А.И. - ДАН СССР, 1981, т.260, №6, с.439.
5. Куварица И.М., Тоноян А.О., Алексанян Г.Г., Прут Э.В., Жаров А.А., Давтян С.П., Ениколопян Н.С. - ВМС, 1974, А 16, с.1005.
6. Тоноян А.О., Лейкин А.Д., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ВМС, 1973, А15, с.1847.
7. Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. 1974, А16, с.611.
8. Тоноян А.О., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ВМС, 1974, А 16, с.768.
9. Макарова С.Б., Гукасова Е.А., Егоров Е.В., Давтян С.П. - ВМС, 1977, Б 19, с.726.
10. Тоноян А.О., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ВМС, 1974, Б16, с.799.
11. Гукасова Е.А., Давтян С.П., Ениколопян Н.С. - ДАН СССР, 1976, т.231, с.1392.
12. Тоноян А.О., Давтян С.П., Прихоженко А.И., Мильман В.Д. -

- ДАН СССР, 1973, т.211, с.389.
13. *Александрян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боденова В.Л., Давтян С.П.* - ВМС, 1975, А17, с.913.
  14. *Зельдович В.Б., Франк-Каменецкий Д.А.* - ДАН СССР, 1938, т.19, с.693.
  15. *Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С., Чечило М.И.* - ФГВ, 1974, т.10, с.22.
  16. *Бабаджанян А.С., Сурков Н.Ф., Давтян С.П., Жижин Г.В.* - Хим. физика, 1986, т.5, №10, с.1421.
  17. *Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С.* - ДАН СССР, 1974, т.214, с.625.
  18. *Чечило Н.М., Хваливицкий Р.Я., Ениколопян Н.С.* - ДАН СССР, 1972, т.204, с.1180.
  19. *Чечило Н.М., Ениколопян Н.С.* - ДАН СССР, 1974, т.214, с.1131.
  20. *Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* - ДАН СССР, 1977, т.232, с.379.
  21. *Rojman J.A., Graven R., Khen A., West W.* - J.of Physical Chemistry, 1992, v.96, No18, p.7466.
  22. *Nagy J.P., Sike L., Rojman J.A.* - J.Am.Chem.Soc., 1995, v.117, No12, p.3611.
  23. *Rojman J.A., Willes J., Fortenberry D., Ilyasenko V., Khan A.M.* - J.of Polymer Sci., 1995, v.33, p.643.
  24. *Бостанджян С.А., Боярченко В.Л., Журков П.В., Зинченко Ж.А.* - Ж. прикл.мех. и техн. физики, 1979, No 1, с.130.
  25. *Бабаджанян А.С., Вольперт В.Л., Вольперт Вл.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.* - ФГВ, 1988, №6, с.77.
  26. *Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.* - Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1986.
  27. *Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.* - ФГВ, 1989, №1, с.27.
  28. *Меграбова И.Н., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.Б.* - ДАН СССР, 1989, т.307, №4, с.898.
  29. *Меграбова И.Н., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П.* - ФГВ, 1990, №4, с.45.
  30. *Вольперт В.А., Соловьев С.Е., Давтян С.П.* - Юбилейный сборник "30 лет отдела ПИКМ" ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1991, т.II, с.157.
  31. *Бостанджян С.А., Шуликовская М.В., Давтян С.П.* - Теоретические основы хим. технологии, 1989, т.23, с.340.
  32. *Хачатрян А.Р., Давтян Д.С., Тоноян А.О., Давтян С.П.* - Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №1-3, с.3.
  33. *Жижин Г.В., Сегаль А.С., Давтян С.П.* - Кин. и кат., 1986, т.27, №5, с.1310.
  34. *Соловьев С.Е., Вольперт В.А., Давтян С.П.* - Инж.физ.ж., 1990, т.59, №6, с.85.
  35. *Соловьев С.Е., Вольперт В.А., Сурков Н.Ф., Давтян С.П.* - Хим. физика, 1991, т.10, №10, с.1348.
  36. *Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Соловьев С.Е., Сурков Н.Ф., Давтян С.П.* - SIAM, J.Appl.Math., 1992, v.52, p.368.

37. Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ДАН СССР, 1974, т.214, с.832.
38. Тоноян А.О., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ДАН СССР, 1973, т.212, с.1128.
39. Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.Б., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ВМС, 1974, т. А 16, с.2116.
40. Арутюнян Х.А., Джавадян Э.А., Тоноян А.О., Давтян С.Г., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ЖФХ, 1976, № 50, с.2016.
41. Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ВМС, 1977, т.А 19, с. 2726.
42. Арутюнян Х.А., Шкадинский К.Г., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ВМС, 1977, т. Б19, с.726.
43. Сурков Н.Ф., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ДАН СССР, 1976, т. 228, с.141.
44. Давтян Д.С., Давтян С.П., Вольперт В.А., Панов Н.В, Худяев С.И. - Препринт, Черноголовка, 1990.
45. Тоноян А.О., Давтян Д.С., Давтян С.П. - 3-rd International Symposium of Self Propagation, Hing-Temperature Suntesing, 1995, p.106, Wuhan.
46. Хайкин Б.И., Филоленко А.К., Худяев С.И. - ФГВ, 1968, №4, с.591. с.591,
47. Мерджанов А.Г., Руманов Э.Н., Хайкин Б.А. - Ж. прикл.мех. и техн. физики, 1972, №6, с.99.
48. Коршак В.В., Фрунзе Т.М., Давтян С.Д., Курашев В.В. - ВМС, 1979, т. А 21, №9, с.1960.
49. Фрунзе Т.М., Давтян С.П., Котельников В.А., Волкова Т.В. - J.Polym.Sci., 1980, №78, p.1523.
50. Фрунзе Т.М., Давтян С.П., Шлейфман Р.Б., Годовский Ю.Н. - ВМС, 1981, т. Б 23, №5, с.383.
51. Фрунзе Т.М., Давтян С.П., Шлейфман Б.Б., Волкова Т.В. - Acta Polymerica, 1981, v.32, p.439.
52. Фрунзе Т.М., Давтян С.П., Котельников В.А., Волкова Т.И. - ДАН СССР, 1980, т. 225, с.612.
53. Вольперт В.А., Давтян С.П. - ДАН СССР, 1983, т.268, с 62 .
54. Вольперт В.А., Давтян С.П. - ДАН СССР, 1983, т.273, с.115.
55. Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П. - ФГВ, 1985, №2, с.8.
56. Бегишев В.П., Меграбова И.Н., Вольперт В.А., Давтян С.П. - ДАН СССР, 1984, т.283, с.306.
57. Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П. - ФГВ, 1985, №4, с.46.
58. Бегишев В.П., Кипин И.А., Андрианова З.С., Малкин А.Я. - ВМС, 1983, т.46, с.343.
59. Малкин А.Я., Кипин И.А., Болгов С.А., Бегишев В.П. - Инж.физ. ж., 1984, т. 46, с.124.
60. Тоноян А.О., Давтян Д.С., Давтян С.П. - 3-rd International Symposium of Self Propagating, Hing-Temperature Syntesis, Wuhan, 1995, p.107.