

**ИССЛЕДОВАНИЕ УПРОЩЕННОЙ МОДЕЛИ
ГРАВИТАЦИОННОГО КОНВЕКТИВНОГО МАССОПЕРЕНОСА
ПРИ ФРОНТАЛЬНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ,
РАСПРОСТРАНЯЮЩЕЙСЯ СВЕРХУ ВНИЗ**

А. О. ТОНОЯН, А. Э. БАГДАСАРЯН, Д. С. ДАВТЯН* и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван,

* НП Международный институт корпорации, Москва

Поступило 10 III 1999

На примере радикальной фронтальной полимеризации виниловых мономеров теоретически исследовано влияние гравитационного конвективного массопереноса полимерного расплава, образованного в зоне реакции, в мономерную среду при распространении тепловых волн вертикально сверху вниз. Рассматриваемая модель учитывает как наличие, так и отсутствие гравитационного конвективного массопереноса при температурах тепловых волн соответственно выше и ниже температуры стеклования полимера, образованного в зоне реакции.

Показано, что форма и интенсивность проявления конвективного массопереноса зависят от радиального распределения температуры адиабатического разогрева тепловых волн. При этом обнаружена потеря устойчивости стационарного состояния в виде колебательных режимов с частотой 5-6 колебаний в минуту. Подобная потеря устойчивости объяснена не гидродинамическими явлениями (что достаточно широко обсуждается в литературе), а тепловыми потерями из зоны реакции вследствие конвективного массопереноса.

Рис. 6, библиограф. ссылки 7.

Фронтальная полимеризация, протекающая в горизонтальном положении реактора (или в вертикальном, когда волна распространяется снизу вверх), как правило, сопровождается

[1-3] конвекцией мономера, обусловленной наличием зоны прогрева. Устранить подобную конвекцию мономера не удастся даже при использовании высоких (до 4 кбар) давлений [4].

При проведении фронтальной полимеризации в вертикальном положении реактора, когда тепловая волна распространяется сверху вниз, возникает другой механизм конвективного массопереноса, обусловленный каплеобразным опусканием образовавшегося в зоне реакции более плотного по сравнению с мономером расплава полимера в незаполимеризованную массу мономера под воздействием гравитационного поля.

На конвективный массоперенос полимерного расплава из зоны реакции в мономерную среду впервые было обращено внимание [4] при исследовании фронтальной полимеризации метилметакрилата. Исследование влияния давления на структуру тепловых волн и скорость распространения фронта показало [4], что конвективный массоперенос прекращается лишь при давлениях 1,5 кбар и выше.

Механизм конвективного массопереноса полимерного расплава из реакционной зоны в мономерную среду при фронтальной полимеризации метакриловой кислоты под действием перекиси бензоила и метилэтилкетона при обычных давлениях подробно исследован в работах [5,6]. Используемая методика проведения фронтальной полимеризации позволила авторам визуально наблюдать за процессами, протекающими как в самой зоне реакции, так и в мономерной среде, находящейся непосредственно под ней. При распространении полимеризационной волны сверху вниз в системе наблюдается конвективный массоперенос [5] образованного в зоне реакции полимера в мономерную среду в виде капель, названный авторами "пальцеванием — *fingering*". При этом в зависимости от природы и концентрации инициатора, диаметра реактора массоперенос осуществляется как по всей поверхности фронта, так и только из ее центральной части. Интенсивность проявления массопереноса, как отмечают авторы, зависит от природы и концентрации инициатора, диаметра реактора и температуры мономера. Показано также [6], что конвективный массоперенос прекращается, если в ходе фронтальной

полимеризации метакриловой кислоты реактор вращается со скоростью 1300 оборотов в минуту и более.

По данным авторов [5], полимер, перешедший в мономерную среду вследствие "пальцевания", имеет средне-массовую молекулярную массу 10^6 , а полимер, оставшийся в зоне реакции, соответственно 10^5 . Подобное различие молекулярных масс объясняется тем, что в транспорте полимерных капель участвует и инициатор, концентрация которого в каплях такая же, как и в смеси мономера с инициатором. При этом, по представлениям авторов, распад инициатора и дальнейшая полимеризация метакриловой кислоты происходят уже в охлажденных каплях полимера при температурах, приводящих к усилению гель-эффекта. Поэтому новая порция метакриловой кислоты, образованная в полимерных каплях, имеет существенно более высокую молекулярную массу по сравнению с полимером, образованным при температурах адиабатического разогрева, но не участвующим в конвективном массопереносе.

Трудно согласиться с тем, что инициатор из области высоких температур (195°C), минуя стадию распада, транспортируется в холодные слои мономера и лишь практически при комнатных температурах происходит его распад и дальнейшая полимеризация. Действительно, в дальнейшем [7] на примере фронтальной радикальной полимеризации метилметакрилата был исследован механизм гравитационного конвективного массопереноса и было показано, что этот процесс включает в себя, по крайней мере, две последовательные стадии — образование клубковых агломератов из сверхвысокомолекулярной фракции полимера с дальнейшим их выделением из собственной среды вследствие более высокой локальной плотности по сравнению со средней плотностью общей массы в зоне реакции. И потом уже происходит конвективный массоперенос этих образований из зоны фронта в мономерную среду под воздействием естественной гравитации. При этом, как отмечают авторы [7], интенсивность проявления конвективного массопереноса определяется вязкостью непрореагировавшей реакционной массы, находящейся под фронтом.

Цель данной работы — теоретическое исследование гравитационного конвективного массопереноса из зоны реакции в мономерную среду и проверка численными методами некоторых результатов (возможность конвективного массопереноса инициатора, возникновение пульсирующих режимов и др.), полученных в работах [5,6].

Постановка задачи

Предполагается, что фронтальная полимеризация распространяется вертикально сверху вниз в трубчатом реакторе длиной l , начало которого определяется условием $x=0$, где x — координата по направлению фронта.

В математической постановке задачи сделаны следующие допущения. Изменение вязкости как в зоне реакции, так и под фронтом в мономерной среде не учитывается. Задается некоторая температура, условно принимаемая равной температуре стеклования полимера, которая характеризует агрегатное состояние полимерной массы и ниже которой конвективный массоперенос не происходит. Коэффициент конвективного массопереноса не зависит от глубины превращения и температуры.

В указанных предположениях уравнения теплопроводности и конвективного массопереноса полимера из зоны реакции в мономерную среду могут быть написаны следующим образом:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\chi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q}{cp} W_p - gh_1(T - T_0), \quad (1)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + \mu \frac{\partial V}{\partial x} = V \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + gh_1(P_1 - P_1'), \quad (2)$$

где T — температура; t — время; $\chi = \lambda / cp$; λ — коэффициент теплопроводности; c, p — теплоемкость и плотность; Q — тепловой эффект реакции; W_p — скорость полимеризации; g — гравитационная постоянная; V — скорость перемещения полимера за счет конвективного массопереноса; h_1 — коэффициент тепло- и массопереноса полимера из зоны реакции в мономерную среду; T_0 — температура исходной реакционной среды; μ — кинематическая вязкость; P_1 и P_1' — концентрации полимера в зоне

реакции и мономерной среде (куда он перешел вследствие конвективного массопереноса).

Уравнения, описывающие изменения концентрации мономера, инициатора, полимера с учетом конвективного массопереноса полимера и инициатора, могут быть записаны следующим образом :

$$W_p = - \frac{\partial M}{\partial t} = K_p RM$$

$$\frac{dI}{dt} + V \frac{\partial I}{\partial x} = 2K_i I - K_t R^2 - h_2(I - I'), \quad (3)$$

$$V \frac{\partial I'}{\partial x} = h_2(I - I'), \quad (4)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} + V \frac{\partial P}{\partial x} = K_p RM - h_1(P - P'), \quad (5)$$

$$V \frac{\partial P'}{\partial x} = h_1(P - P'), \quad (6)$$

здесь M — мономер, R — концентрация макрорадикалов; I, P, I', P' — концентрации инициатора и полимера в зоне реакции и соответственно перешедших в мономерную среду вследствие конвективного массопереноса; h_2 — коэффициент массопереноса инициатора; K_p, K_i, K_t — константы скоростей роста, иницирования и обрыва цепей.

В уравнениях (3), (4) специально выделен инициатор I , чтобы численным экспериментом проверить возможность участия инициатора в конвективном массопереносе для реальных значений констант скоростей $K_p(T)$; $K_i(T)$; $K_t(T)$ для радикальной полимеризации различных виниловых мономеров: метилметакрилат, стирол, акриловая кислота и др.

К системе дифференциальных уравнений (1)-(6) необходимо добавить начальные и граничные условия:

$$t = 0; T(t = 0; x > 0) = T_0; T(t, x = 0) = T_3;$$

$$M(t = 0, x) = M_0; I(t = 0, x) = I_0; I'(t = 0, x) = 0; \quad (7)$$

$$P(t = 0, x) = 0; P'(t = 0, x) = 0.$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=L} = 0; \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = k(T - T_{ok}); \quad (8)$$

$$h_1 = \begin{cases} 0 & T \leq T_g \\ h_1 & T > T_g \end{cases}; \quad h_2 = \begin{cases} 0 & T \leq T_g \\ h_2 & T > T_g \end{cases}; \quad (9)$$

где M_0 , I_0 — начальные концентрации мономера и инициатора; l , r — длина и радиус реактора, k — коэффициент теплоотдачи в окружающую среду; T_g — температура стеклования полимера.

Система (1)-(9) решалась численно, при этом варьировали константы скоростей, коэффициенты тепло- и массопереноса, коэффициент теплоотдачи в окружающую среду и концентрацию инициатора.

Необходимо отметить, что при сделанных допущениях в постановке задачи результаты решения не претендуют на количественное описание процесса, а носят лишь качественный характер.

Результаты численного анализа и их обсуждение

На рис.1,а-г приведены характерные стационарные профили для температуры (а), полимера (б) и концентрации инициатора (в) в зоне фронта, имеющего искривленную форму (г). На рис.1,г пунктирными линиями показан конвективный массоперенос. Количество образованного полимера (рис.1,б) соответствует глубине превращения 50%, что на 5-10% выше глубины превращения, достигаемой при высокотемпературной полимеризации метилметакрилата. Более высокая глубина превращения в данном случае связана с наличием конвективных теплопотерь из зоны реакции вследствие как массопереноса, так и теплоотдачи в окружающую среду. Некоторая искривленность фронта (рис.1,г) также связана с теплопотерями в окружающую среду, но в данном случае, поскольку предельная температура волны (по всей поверхности фронта) выше температуры стеклования полимера, то конвективный массоперенос осуществляется по всей поверхности фронта. Численный счет, проведенный для реальных значений предэкспоненциальных множителей и энергии активации констант скоростей полимеризации метилметакрилата под

действием инициаторов — дициклогексилпероксидкарбоната, пероксида бензоила, пероксида дитретбутила показал, что под фронтом полимеризационной волны отсутствует транспортирующий из зоны реакции в мономерную среду инициатор и что в конвективном массопереносе участвует лишь полимер. Неучастие инициатора в переходе из зоны реакции в мономерную среду обусловлено тем, что при температурах фронта инициатор расходуется за значительно меньшее время, чем сам процесс массопереноса.

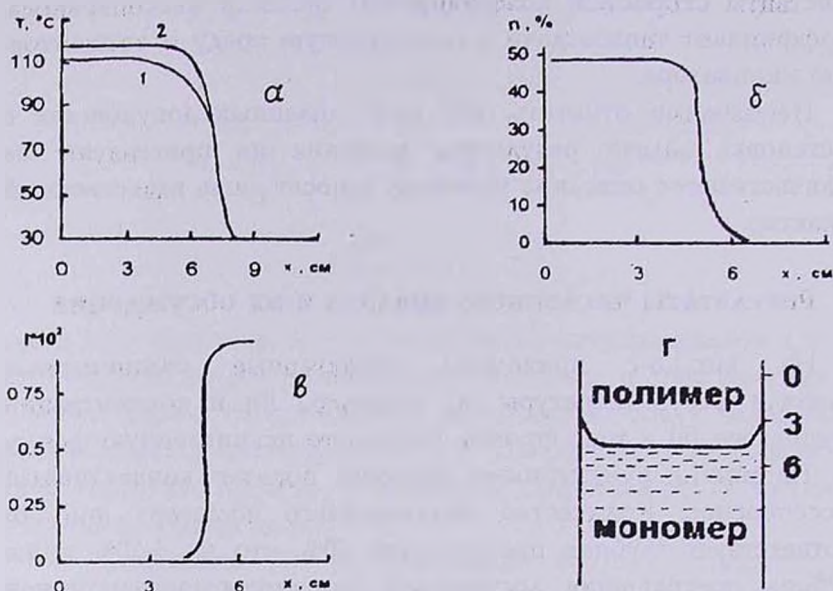


Рис.1. Стационарные профили температуры (а), полимера (б), инициатора (в) и геометрическая форма фронта (г) с конвективным массопереносом по всей поверхности волны: $I_0=0,01$ моль/л; $T_0=30^\circ\text{C}$; $T_{\text{окр}}=25^\circ\text{C}$; $k=0,3 \text{ см}^{-1}$; $h_1=10^{-3} \text{ дин}\cdot\text{см}^2/\text{г}^2\cdot\text{гр}$.

Конвективный массоперенос молекул инициатора не наблюдается также и для процессов фронтальной полимеризации стирола, акриловой кислоты и других мономеров. Эти данные качественно подтверждают ранее сделанное предположение [7] о том, что инициатор не может участвовать в конвективном массопереносе. Исходя из полученных результатов дальнейший численный счет проводился без учета конвективного массопереноса инициатора.

Увеличение коэффициента теплоотдачи в окружающую среду приводит к охлаждению периферийной части реактора, где, как видно из рис.2а, кр.2, предельная температура разогрева волны становится ниже температуры стеклования. В данном случае фронт искривляется еще больше, а конвективный массоперенос осуществляется только с центральной части поверхности фронта (рис.2,б). Приближение поверхности фронта (рис.2,б) к началу реактора является результатом уменьшения скорости распространения в периферийной части реактора из-за падения там температуры адиабатического разогрева.

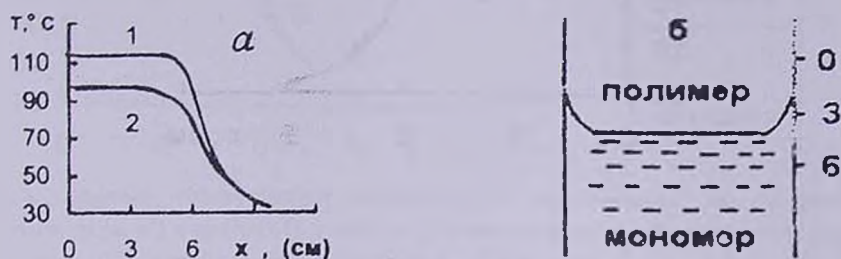


Рис.2. Стационарные профили температур (а), в центре (1) и у стенок (2) реактора и геометрическая форма фронта (б) с конвективным массопереносом из центральной части реактора: $I_0=0,01$ моль/л; $T_0=30^\circ\text{C}$; $T_{\text{окр}}=25^\circ\text{C}$; $k=0,5$ см¹; $h_1=10^{-3}$ дин см²/г²·гр.

Данные, приведенные на рис.1г и 2б, объясняют результаты авторов [5] и свидетельствуют о том, что форма конвективного массопереноса определяется соотношением скоростей тепловыделения в зоне реакции к теплопотерям, осуществляемым как по теплоотдаче в окружающую среду, так и вследствие конвективного массопереноса горячего полимера в мономерную среду. Отметим, что авторы [5] изменение формы конвективного массопереноса наблюдали при варьировании концентрации инициатора и изменении диаметра реактора.

В условиях осуществления конвективного массопереноса лишь из центральной части реактора численный счет проводился при варьировании коэффициента конвективного массопереноса. Полученные результаты представлены на рис.3 а, а', б, б'. Увеличение коэффициента массопереноса приводит к уменьшению предельной температуры фронта (рис.3а,б') в осевой части реактора, в результате скорость распространения

волны в этой части реактора уменьшается, поэтому постепенно уменьшается искривленность фронта (рис.3а,б). Тепловой режим фронтальной полимеризации, приведенный на рис.4, отличается от представленного на рис.3 тем, что при значениях коэффициента массопереноса $6 \times 10^{-3} \text{ дин}\cdot\text{см}^2/\text{г}^2\cdot\text{гр}$ и выше происходит потеря устойчивости стационарных тепловых волн.

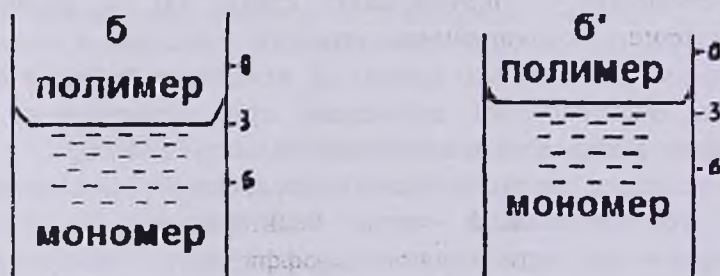
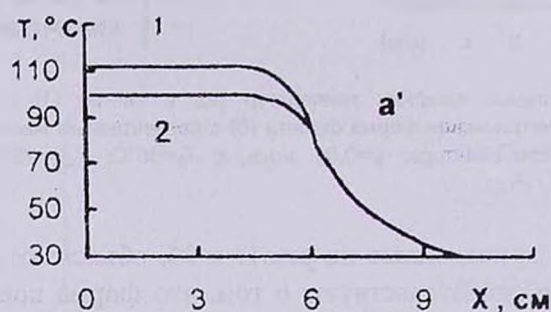
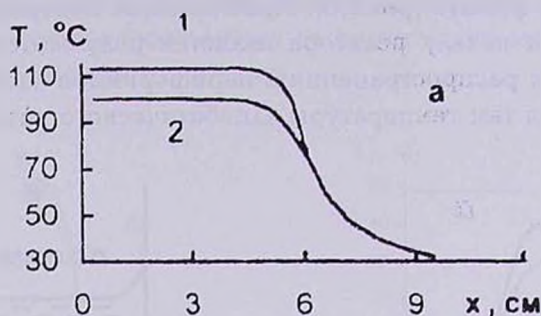


Рис.3. а, а' - профили температур в центре (1) и у стенок (2) реактора; б, б' - геометрическая форма фронта; $l_0=0,01 \text{ моль/л}$, $T_0=30^\circ\text{C}$; $T_{\text{окр}}=25^\circ\text{C}$; $k=0,5 \text{ см}^3$; а, б - $h=1 \cdot 10^{-3} \text{ дин}\cdot\text{см}^2/\text{г}^2\cdot\text{гр}$; а', б' - $h=3 \cdot 10^{-3} \text{ дин}\cdot\text{см}^2/\text{г}^2\cdot\text{гр}$.

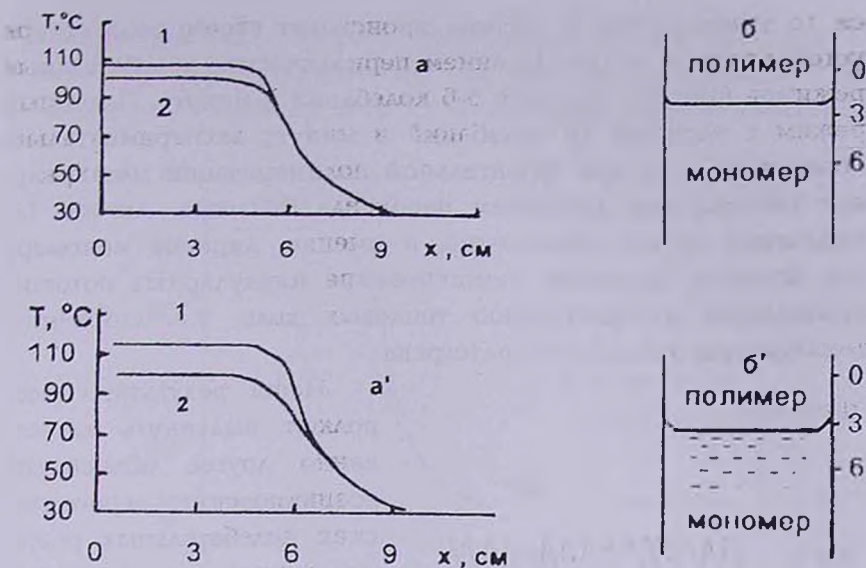


Рис.4. Влияние коэффициента конвективного массопереноса на профили температур (а, а') в центре (1), у стенок (2) реактора и на геометрическую форму фронта (б, б'); $I_0=0,01$ моль/л; $T_0=30^\circ\text{C}$; $T_{\text{окр}}=25^\circ\text{C}$; $k=0,5$ см¹; а, б, а', б' - $h = 6,5 \cdot 10^{-3}$ дин·см²/г²·гр.

Механизм потери устойчивости заключается в следующем: в какой-то момент времени, как это видно из рис.4а, в осевой части реактора температура также снижается и становится меньше температуры стеклования полимера. В итоге, в этой части реактора на какой-то небольшой отрезок времени, порядка 4-6 с, прекращается конвективный массоперенос (рис.4а), уменьшается скорость распространения, а форма фронта становится практически плоской (рис.4б). Далее, из-за прекращения массопереноса предельная температура разогрева в осевой части реактора растет (рис.4а'), что приводит к увеличению скорости фронта. Когда температура в этой части реактора становится выше температуры стеклования, начинается конвективный массоперенос (рис.4б), усиление которого приводит к теплопотерям и уменьшению температуры волны в осевой части фронта. Чередование двух режимов, когда конвективный массоперенос то прекращается, то возобновляется, приводит к увеличению и уменьшению температуры фронта, поэтому скорость фронта то увеличивает-

ся, то уменьшается. В системе происходит своего рода потеря устойчивости с возникновением периодических колебательных режимов (рис.5) с частотой 5-6 колебаний в минуту. Подобный режим с частотой 10 колебаний в минуту экспериментально обнаружен в [5] при фронтальной полимеризации метакриловой кислоты под действием пероксида бензоила. Авторы [5] выдвигают другое объяснение, а именно, кипение мономера под фронтом вызывает возникновение циркулярных потоков, приводящих к охлаждению тепловых волн, т.е. снижению температуры предельного разогрева.

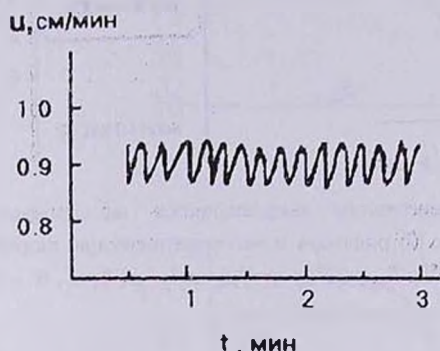


Рис.5. Колебательный режим фронтальной полимеризации.

Наши результаты позволяют выдвинуть качественно другое объяснение возникновению периодических колебательных режимов в процессах фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров при наличии конвективного массопереноса полимерного расплава из зоны реакции в мономерную среду.

Дальнейшее увеличение коэффициента массопереноса приводит к вырождению фронтальных режимов.

Колебательные режимы достаточно "чувствительны" к начальной концентрации инициатора. При увеличении концентрации инициатора в 1,5 раза происходит полное "гашение" колебательных режимов с установлением стационарного фронтального режима (рис.6) и возобновлением в осевой части фронта постоянно действующего конвективного массопереноса. Подобное изменение теплового режима фронтальной полимеризации, как это видно из рис.6а, связано с увеличением скорости тепловыделения и, следовательно, с повышением температуры фронта. Еще большее увеличение концентрации инициатора приводит к расширению поверхности фронта, откуда осуществляется конвективный массоперенос, а при концентрациях инициатора 0,035 моль/л и более в конвективном массопереносе участвует практически вся поверхность

фронта (рис.2а,б). Площадь поверхности фронта, имеющая температуру выше стеклования, как уже было отмечено, определяется соотношением скоростей тепловыделение — теплопотери.

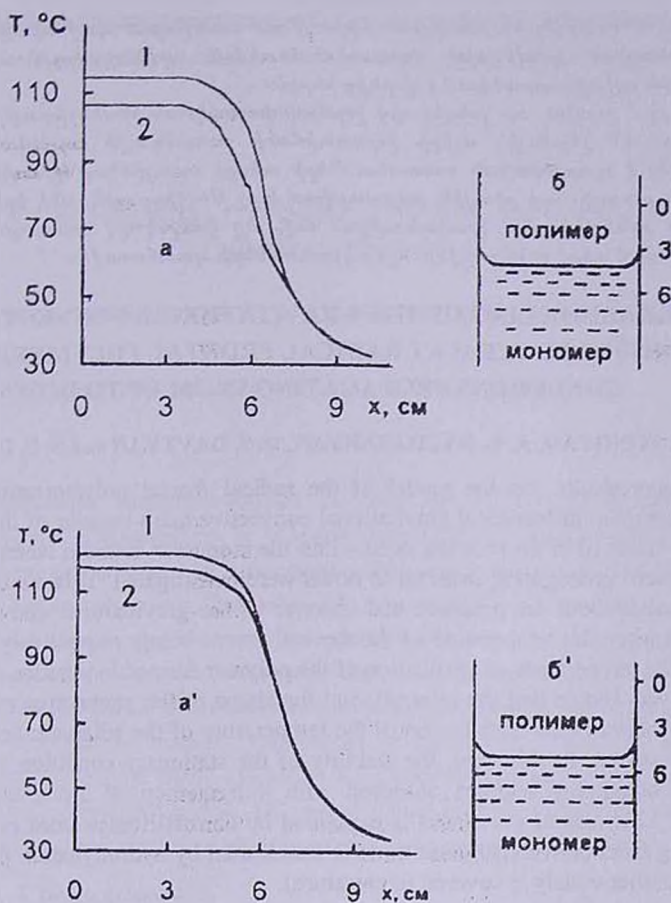


Рис.6. Влияние начальной концентрации инициатора на профили температур (а, а') и на конвективный массоперенос (б, б'): $T_0=30^\circ\text{C}$; $T_{\text{окр}}=25^\circ\text{C}$; $k=0,5 \text{ см}^{-1}$; $h=6,5 \cdot 10^{-3} \text{ дин} \cdot \text{см}^2 / \text{г}^2 \cdot \text{гр}$; а, б - $I_0=0,02 \text{ моль/л}$, а', б' - $I_0=0,035 \text{ моль/л}$; $h=6,5 \cdot 10^{-3} \text{ дин} \cdot \text{см}^2 / \text{г}^2 \cdot \text{гр}$.

Таким образом, простейшая модель гравитационного конвективного массопереноса, рассмотренная на основе экспериментальных данных [7], с одной стороны, во многом подтверждает представления, развиваемые в [7], а с другой — качественно объясняет ряд результатов, полученных в работе [5].

**ԳՐԱՎԻՏԱՑԻՈՆ ԿՈՆՎԵԿՏԻՎ ՄԱՍՍԱՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ՊԱՐԶԵՑՐԱԾ
ՄՈԴԵԼԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒՄԸ ՎԵՐԵՎԻՑ ՆԵՐՔԵՎ ՏԱՐԱԾՎՈՂ
ՃԱԿԱՏԱՅԻՆ ՌԱԳԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Ա. Է. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Դ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ռեակցիոն տիրույթում առաջացած պոլիմերային հալույթի գրավիտացիոն կոնվեկտիվ մասսափոխանակման օրինաչափությունները, երբ ջերմային ալիքը տարածվում է վերևից ներքև:

Ցույց է տրված, որ կոնվեկտիվ ջերմափոխանակման ինտենսիվությունը և ձևը որոշվում են ջերմային ալիքի ջերմատիճանի շառավղային բաշխվածությունից: Նկատվել է պարբերական տատանումների տեսքի ստացիոնար վիճակի կայունության կորուստը, որի բնույթը բացատրվում է ոչ թե հիդրոդինամիկ երևույթներով, ինչպես քննարկվում է գրականության մեջ, այլ կոնվեկտիվ մասսափոխանակման հետևանքով տեղի ունեցող ջերմային կորուստների պատճառով:

**SIMPLE MODELLING OF THE GRAVITATIONAL CONVECTIVE MASS
TRANSFER PROCESS AT RADICAL FRONTAL POLYMERISATION
CONDITIONS PROPAGATING FROM UP TO DOWN**

A. O. TONoyAN, A. E. BAGDASARYAN, D. S. DAVTYAN and S. P. DAVTYAN

Theoretically, on the model of the radical frontal polymerisation of vinyl monomers, the influence of gravitational convective mass transfer of the polymeric fluid – obtained in the reaction zone – into the monomer medium when the thermal waves were propagating from up to down were investigated. This simulation takes into account both the presence and absence of the gravitational convective mass transfer when the temperature of the thermal waves being, respectively, above and below the temperature of vitrification of the polymer formed in reaction zone.

It was shown that the intensity and the shape of the convective mass transfer depends upon radial distribution of the temperature of the adiabatic heating of the thermal waves. In this case, the stability of the stationary condition is disrupted, instead oscillating regimes observed with a frequency of 5-6 oscillations per minute. This loss of steadiness is explained by thermal losses from reaction zone resulting from convective mass transfer rather than by hydrodynamic phenomenon (which rather widely is covered in literature).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чечило Н.М., Хвеливицкий Р.Я., Ениколопан Н.С. // ДАН СССР, 1972, т.204, №4, с.1180.
- [2] Малкин А.Я., Бегишев В.П., Гусева А.Р., Костерев К.Г. // ВМС, 1993, т.36А, с.759.
- [3] Bowden G., Garbey M., Iliashenko V.M., Pojman J.A., Solovyov S.F., Taik A., Volpert V. A. // J. Phys. Chem., B, 1997, v.101, p.678.
- [4] Чечило Н. М., Ениколопан Н. С. // ДАН СССР, 1976, т.260, с.160.
- [5] Pojman J.A., Greven R., Khan A., West W. // J. Phys. Chem., 1992, v.96, p.7466.
- [6] Nagy P., Pojman J.A. // J. Phys. Chem., 1996, v.100, p.3299.
- [7] Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Карапетян З.А., Давтян С.П. Препринт ГИУА, Черноголовка, 1999.