

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №4, 2006 Химический журнал Армении

УДК 549.3:541(64+46)

**КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ ПРОЦЕССА ФРОНТАЛЬНОГО
ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОТОКЕ**

**Ժ. Տ. ԴԱՎՅԱՆ, Ս. Ա. ՓԻՐՄՅԱՆ, Տ. Ջ. ԲԱԳՅԱՆ, Ա. Օ. ԶԱԿԱՐՅԱՆ, Ա. Օ. ԹՈՆՅԱՆ, ԹՄԱՏ
ՄԱԻՐ և Տ. Ս. ԴԱՎՅԱՆ**

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Магдебургский университет, Германия

Поступило 12 V 2006

В условиях фронтального отверждения эпоксидных соединений под действием ароматических аминов в проточных трубчатых реакторах исследованы причины одномерной потери устойчивости фронтальных тепловых автоволн. Показано, что появление избыточной энтальпии перед зоной реакции приводит к возникновению колебательных режимов фронтального отверждения. При этом структура колебаний (амплитуда и частота) определяются величиной избыточного тепла в прогревом слое. На основе анализа результатов численного счета показано, что граница, разделяющая область устойчивых и пульсирующих режимов для процессов СВС и фронтального отверждения, описывается одинаковыми выражениями.

Рис. 3, библиографических ссылок 27.

Неустойчивые режимы распространения тепловых волн химической природы для процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) достаточно полно исследованы [1–12]. В условиях фронтальной полимеризации одно-, двух- и трехзаходные спиновые режимы впервые экспериментально обнаружены в работе [13]. В дальнейшем для процессов фронтальной полимеризации различных мономеров колебательные и спиновые режимы экспериментально и теоретически изучены в ряде работ [14–23].

Цель данной работы – исследование причин одномерной потери устойчивости с появлением колебательных режимов для процессов

фронтального отверждения эпоксидных соединений в проточном трубчатом реакторе.

Постановка задачи. Фронтальное отверждение эпоксидных соединений ароматическими аминами осуществляется в трубчатом реакторе. С торца реактора инициируется фронт. Когда фронт отверждения достигает центральной части реактора, с противоположного торца включается поток исходных реагентов. Предполагается, что образовавшийся в зоне реакции твердофазный продукт превращения препятствует образованию градиентов течения по радиусу реактора и выводится из реактора со скоростью, равной скорости фронта. Предполагается также, что при реальных скоростях потока можно пренебречь как коэффициентом трения продуктов превращения со стенками реактора, так и диссипацией энергии.

Фронтальные режимы экзотермической реакции отверждения, распространяющейся в проточном реакторе с адиабатическими стенками, описываются уравнением теплопроводности и системой кинетических и балансных уравнений [24–27]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + QV_p; \quad V_p = \frac{\partial S}{\partial t} \quad (1)$$

$$\frac{\partial A_1}{\partial t} - u \frac{\partial A_1}{\partial x} = -K_1 A_1 \mathcal{E} - K_2 A_1 (\mathcal{E}C) \quad (2)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + u \frac{\partial S}{\partial x} = -K_1 A_1 \mathcal{E} - K_2 A_1 (\mathcal{E}C) - K_3 A_2 (\mathcal{E}C)$$

$$\begin{aligned} C + (\mathcal{E}C) &= \mathcal{E}_0 - S; \quad S = \mathcal{E} + (\mathcal{E}C) \\ (\mathcal{E}C) &= K_p \mathcal{E}C \\ 2A_1 + A_2 + (\mathcal{E}_0 - C) &= 2A_0 \end{aligned} \quad (3)$$

Начальными граничными условиями для (1), (2) являются:

$$T = T_0, A_1 = A_0, \mathcal{E} = \mathcal{E}_0, A_2 = A_3 = C = 0, \text{ для } t = 0, x < L \quad (4)$$

$$T = T_3 \text{ для } x = L, 0 < r < r_1 \text{ и при любых } t$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \text{ при любых } t \quad (5)$$

$$u = \begin{cases} 0, & \text{при любых } x > L/2 \\ V, & \text{при любых } x = L/2 \end{cases} \quad (6)$$

В уравнениях (1)–(5) a – коэффициент температуропроводности; u – скорость потока; Q – тепловой эффект раскрытия эпоксидных циклов; T – температура; t – время; x – координата по длине реактора; Ξ_1, A_1, A_2 – концентрации эпоксидных групп, первичных и вторичных аминов; Ξ_0, A_0 – их начальные концентрации; C – продукт превращения; (ΞC) – комплекс Ξ с C ; L – длина реактора; T_3 – температура внешнего источника тепла ($T_3 > T_0$), прилагаемая к торцу реактора ($x=L$) для инициирования фронта отверждения; r_1 – радиус реактора; V – скорость фронта.

Из балансных уравнений (3) могут быть определены Ξ и C :

$$\Xi = \frac{2S}{\left[(1 - K_p m) + \sqrt{(1 - K_p m)^2 + 4K_p S} \right]}$$

$$C = \Xi - m; m = 2S - \Xi_0$$

При численном решении задачи (1)–(6) были введены безразмерные время $\tau = t \cdot K_2 \cdot (T_3) \cdot \Xi_0$ и концентрации $\eta = \frac{\Xi_0 - S}{\Xi_0}$, A_1/Ξ_0 ; A_2/Ξ_0 ; C/Ξ_0 . В качестве

температурных зависимостей констант скоростей K_1, K_2, K_3, K_p и значений параметров C, ρ, λ, Q использованы данные, приведенные в работах [24–27].

Необходимо также добавить, что скорость потока подбиралась таким образом, чтобы фронт стабилизировался в середине реактора. При этом за координату фронта принималась точка, где $\eta=0,5$. Для пульсирующих режимов фронтального отверждения соотношение (6) позволяет более точно определить скорость потока.

Обсуждение результатов численного счета. Численный счет системы (1)–(6), проведенный при варьировании начальных, граничных условий, а также ряда кинетических и теплофизических параметров, и их анализ показывают, что существуют два качественно различных фронтальных режима процесса отверждения.

Первый режим соответствует установлению стационарного фронта (рис. 1а, 1б) процесса отверждения, во втором скорость фронта совершает пульсации около своего стационарного значения (рис. 1в). Установление пульсирующих фронтальных режимов зависит от температуры потока, энергии активации (E_1), константы скорости (K_1), теплового эффекта реакции, теплоемкости и плотности. Для анализа причин возникновения колебательных режимов (рис. 1в, 1г) рассмотрим динамику изменения распределения температуры и глубины превращения по координате фронта. На рис. 2 изображено изменение продольных профилей температуры (а) и глубины превращения (б) за время, соответствующее одному периоду колебаний.

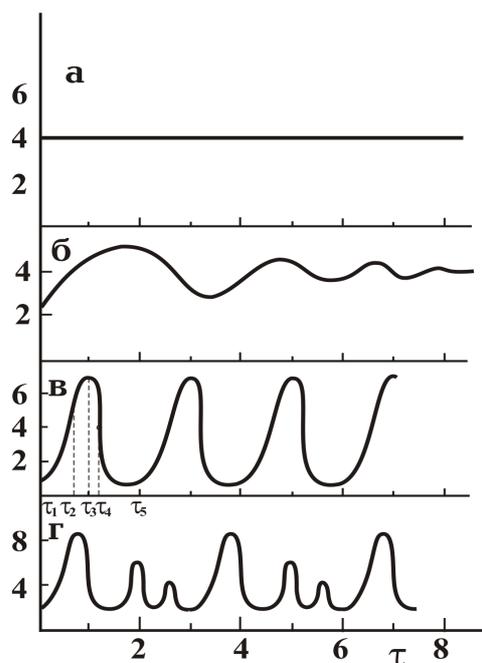


Рис. 1. Зависимость скорости фронта отверждения от времени при различных значениях S : а – 2,8; б – 3,43; в – 4,2; г – 5,1.

Рассмотрение периодического процесса имеет смысл начать с момента наибольшей депрессии, когда скорость фронта имеет минимальное значение (кр. 1 рис. 2). Здесь перед зоной реакции существует достаточно прогретый слой непрореагировавших исходных реагентов, при этом приток тепла из зоны реакции компенсируется отводом тепла в сторону потока исходных веществ. Таким образом, достаточно высокая температура перед зоной реакции благоприятствует увеличению скорости превращения, приводящей в конечном итоге к резкому повышению температуры (кр. 2, 3). Повышение температуры в свою очередь приводит к увеличению скорости фронта (точки τ_2 , τ_3 на кривой рис. 1в) и, как следствие, приводит к возрастанию градиентов профилей температуры и конверсии (кр. 2, 3, рис. 2). Увеличение скорости фронта может привести к смещению фронта отверждения из центра к началу реактора. Поэтому в нестационарном режиме скорость потока меняется синхронно скорости фронта.

Дальнейшее увеличение температуры приостанавливается из-за того, что увеличение скорости потока приводит к возрастанию теплопотерь. Более того, наличие интенсивных теплопотерь приводит к “остыванию” фронта превращения. Поэтому скорость фронта падает (точка τ_4, τ_5 на рис. 1в) и происходит возврат профилей температуры и конверсии в исходное состояние (кр. 6, рис. 2). Именно это состояние, как уже было отмечено, характеризуется наибольшей депрессией, имеющей наименьшую скорость фронта и наибольший избыток тепла. Начиная с этого момента заканчивается первый период колебаний и описанная картина повторяется.

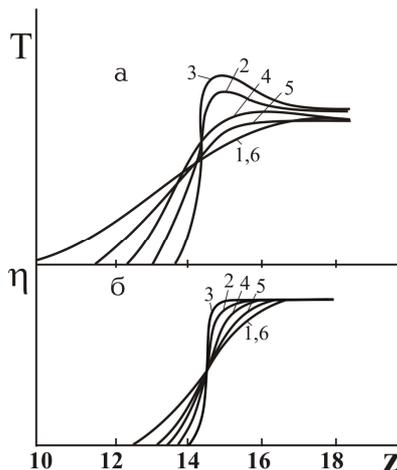


Рис. 2. Динамика изменений пространственно-временного распространения температуры и глубины превращения во фронте отверждения за один период колебания. $T_0=300\text{K}$, $Q=10,8 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $a=4,8 \text{ см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$; время (t) скорость (u) фронта: 1- $\tau=0$; $u=1,6 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$; 2- $\tau=0,75$; $u=3,1 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$; 3- $\tau=1$; $u=4,2 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$; 4- $\tau=1,4$; $u=2,3 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$; 5- $\tau=1,8$; $u=1,3 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$; 6- $\tau=2$; $u=1,6 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Необходимо отметить, что количество всплесков скорости фронта за один период колебаний, в общем случае, зависит от избытка тепла в прогретом слое. Пример трех всплесков скорости фронта за один период колебаний приведен на рис. 1г.

Избыток тепла, рассчитанный на единицу объема реактора (фронтального отверждения), равен разности энтальпий в данной точке фронта отверждения и удельной энтальпии исходной смеси при температуре потока, т.е.

$$\rho \Delta H = \rho H(T, \eta) - \rho H_1(T_0) = \rho c(T - T_0) - \rho Q \eta \quad (7)$$

$$\text{где } H(T, \eta) = H_1(T)(1 - \eta) + H_2(T)\eta$$

$H_1(T)$, $H_2(T)$ – удельные теплоемкости исходных веществ и продуктов превращения, $H_1(T) = H_1(T_0) + c\rho(T - T_0)$, $Q = H_1(T) - H_2(T)$.

Полный избыток тепла (избыток энтальпии), отнесенный к единице поверхности фронта, равен интегралу от величины $(\rho \Delta H)$. Величина этого интеграла пропорциональна разности площадей интегралов профилей температуры (модифицированной к виду $c \cdot \rho(T - T_0)/Q$) и глубины превращения (рис.3).

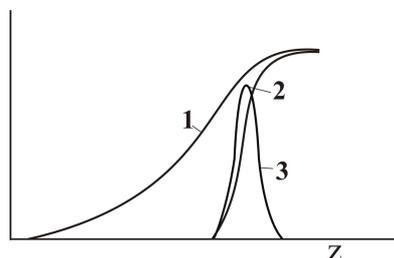


Рис. 3. Структура фронта отверждения в устойчивом стационарном состоянии. 1 – $c \cdot \rho(T - T_0)/Q$; 2 – η ; 3 – скорость тепловыделения.

Эта разность тем больше, чем меньше скорость стационарного фронта отверждения. Достаточное различие в характерных масштабах (рис. 3) изменения температуры и глубины отверждения является причиной возникновения избытка тепла в ходе фронтального отверждения. Необходимо также отметить, что избыток тепла в режиме стационарного отверждения первоначально образуется при инициировании фронтального отверждения внешним источником тепла. Таким образом, в условиях фронтальной полимеризации в реакторе с адиабатическими стенками, по аналогии с процессами СВС [1], появление колебательных режимов и их структура определяются величиной избыточного тепла.

Относительная величина избыточного тепла, вызывающая одномерную потерю устойчивости стационарного фронта, может быть представлена в виде

$$S = \frac{\int_0^L \rho \Delta H dx}{Q V_0 t_r}, \quad (8)$$

где $\int_0^L \rho \Delta H dx$ – полный избыток тепла в ходе фронта реакции; $Q V_0 t_r$ – тепло, выделяющееся в условиях стационарного распространения фронта реакции; V_0 – массовая скорость, а t_r – характерное время реакции при температуре фронта. Величина t_r для реакции первого порядка [1] определяется (СВС) как $t_r = K^{-1} \exp(E/RT)$.

Для процессов фронтального отверждения эпоксидных олигомеров под действием ароматических аминов в качестве величины t_r может быть выбрана $1/K_1 \Theta_0 + 1/K_2 \Theta_0$, где K_1 и K_2 – наименьшие значения констант скоростей каталитического и некаталитического взаимодействий [24–27] первичных и вторичных аминов с эпоксидными группами.

Для процессов СВС граница, разделяющая область устойчивости от пульсирующего горения, представлена [1] зависимостью:

$$\alpha(\gamma_r; \beta_r) = 9.1 \gamma_r - 2.5 \beta_r, \quad (9)$$

где $\gamma_r = \gamma [1 + \beta(\Theta_0 + 1/\gamma)]^2$, $\beta_r = \beta [1 + \beta(\Theta_0 + 1/\gamma)]$, а γ, β, Θ_0 – принятые в теории горения безразмерные параметры $\gamma = cRT_*^2/QE$, $\beta = RT_*/E$, $\Theta = (T_0 - T_*)E/RT_*^2$. При этом, если $\alpha(\gamma_r, \beta_r) > 1$, то стационарное состояние устойчиво, если же $\alpha(\gamma_r, \beta_r) < 1$, то фронт реакции распространяется в колебательном режиме.

Численный счет системы (1)–(6) показывает, что для достаточно широкого диапазона значений параметров $T_0, Q, c, \rho, \lambda, E_1, E_2$ произведение $S \cdot \alpha(\gamma_r, \beta_r)$ практически остается постоянным, т. е.

$$S = 3.42h^{-1} \quad (10)$$

В выражении (10) значение h определяет границу устойчивости стационарных тепловых волн отверждения и степень удаленности от этой границы. Действительно, как видно из рис.1, при $h > 1$ фронт отверждения является устойчивым (рис. 1а). При $h \approx 1$ выход на стационарное устойчивое состояние происходит через затухающие колебания (рис. 1б), а при значениях $h < 1$ наблюдается одномерная потеря устойчивости с появлением разнохарактерных колебаний (рис. 1в, 1г).

**ԷՊՕՔՄԻԴԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՖՐՈՆՏԱՅԻՆ ՊՆԴԵՑՄԱՆ
ՏԱՏԱՆՈՂԱԿԱՆ ՌԵԺԻՄՆԵՐԸ ՀՈՍՔԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՆ
ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

**Դ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ, Պ. Հ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, Ս. Հ. ԲԱԳՅԱՆ, Հ.Հ. ԶԱՔԱՐՅԱՆ,
Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, ԹՈՄԱՍ ՄԱԻՐ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է էպօքսիդային միացությունների պնդեցումն արժամատիկ ամիններով ֆրոնտային պայմաններում հոսքերի առկայությամբ: Հետազոտվել են ֆրոնտալ ջերմային ալիքների կայունության միաչափ կորուստների պատճառները: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի փոխարկման տիրույթի առջև էնթալպիայի ավելցուկը հանգեցնում է ֆրոնտալ պնդեցման տատանողական ռեժիմների առաջացման: Տատանումների կառուցվածքը որոշում են տաքացված շերտում առկա ավելցուկային ջերմության մեծությամբ:

Թվային հաշվարկների արդյունքների վերլուծության հիման վրա ցույց է տրվել, որ կայուն տիրույթի և տատանողական ռեժիմները բաժանող սահմանը՝ ԻԲՄ և ֆրոնտալ պնդեցման պրոցեսների համար, նկարագրվում է միանման արտահայտություններով: Որոշվել է կայուն տիրույթի և տատանողական ռեժիմների բաժանող սահմանը:

OSSCILLATORY MODES AT FRONTAL HARDENING OF EPOXY COMBINATIONS IN THE FLOW

D. S. DAVTYAN, P. H. PIRUMYAN, S. H. BAGYAN, H.H.ZAKARYAN, A. H. TONOYAN,
TOMAS MAIR and S. P. DAVTYAN

Causes of one-dimensional losses of stability of frontal thermal auto waves have been observed in the conditions of frontal hardening of epoxy compounds under the influence of aromatic amines in tube reactors in flow.

It is shown, that the appearance of excess of enthalpy before the reaction zone brings to occurrence of oscillatory modes of frontal hardening. At the same time the oscillatory structure (amplitude and frequency) are determined by the volume of excess heat in warmed-up layer.

On the bases of result analysis of numeric solution it has been shown, that the border separating stability field and pulsating modes for processes of SHS and frontal hardening are described by the same expression. A border separating stability field from pulsating modes has been determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва, 1971, №1, с.19.
- [2] Алдушин А.П., Мартемянова Т.М., Мержанов А.Г., Хайкин Б.И., Шкадинский К.Г. // Физика горения и взрыва, 1973, №5, с. 613.
- [3] Мержанов А.Г., Филоненко А.К., Боровинская И.Б. // ДАН СССР, 1973, т. 208, №4, с. 892.
- [4] Филоненко А.К., Веринников В.И. // Физика горения и взрыва, 1975, №3, с. 353.
- [5] Алдушин А.П., Зельдович Я.Б., Магомед Б.А. // ДАН СССР, 1980, т. 251, №5, с. 1102.
- [6] Ивлева Т.П., Мержанов А.Г., Шкадинский К.Г. // Физика горения и взрыва, 1980, №2, с. 3.
- [7] Ивлева Т.П., Шкадинский К.Г. // Физика горения и взрыва, 1981, №1, с. 138.
- [8] Вольперт В.А., Вольперт А.И., Мержанов А.Г. // ДАН СССР, 1982, т. 262, №3, с. 642.
- [9] Дворянкин А.В., Струнина А.Г. // Физика горения и взрыва, 1991, №2, с. 41.
- [10] Volpert Vit.A., Volpert Vl.A., Davtyan S.P., Megrabova I.N., Surkov N.S. // SIAM J. Appl Math., 1992, v. 52, №2, p. 368.
- [11] Barzikin V.V., Merzhanov A.G. Unstable combustion in heterogeneous system with condensed reaction products // Int. J. SHS, 1997, v. 6, №4, p. 377.
- [12] Aldushin A.P., Matkovsky B.I. // Appl. Math. Lett., 1998, v. 11, №6, p. 57.
- [13] Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я. // ДАН СССР, 1985, т. 279, №4, с. 1075.
- [14] Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н. // Физика горения и взрыва, 1989, №1, с. 27.
- [15] Меграбова И.Н., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П. // ДАН СССР, 1989, т. 307, №4, с. 899.
- [16] Меграбова И.Н., Вольперт Вит.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П. // Физика горения и взрыва, 1990, №4, с. 45.
- [17] Pojman J.A., Pyashenko V.M. // Physica D, 1995, №84, p. 260.
- [18] Pyashenko V.M., Pojman J.A. // CHAOS, 1998, v. 8, p. 285.
- [19] Epstein I.R., Pojman J.A. // CHAOS, 1999, v. 9, p. 255.
- [20] Masere J., Stewart F., Meehan T., Pojman J.A. // CHAOS, 1999, v. 9, №2, p. 315.

- [21] *Davtyan D.S., Bagdasaryan A.E., Tonoyan A.O., Davtyan S.P.* // Chem. Phys. Reports, 2001, v. 19, №8, p. 1537.
- [22] *Davtyan S.P., Hambardzumyan A.F., Davtyan D.S., Tonoyan A.O., Haugapetyan S.A., Bagan S.H., Manukyan L.S.* // European Polymer Journal, 2002, v. 38, p. 2423.
- [23] *Bidali S., Ducrot A., Marian A., Rustici M.* // e-Polymers, 2005, № 044.
- [24] *Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1974, т. 16А, №9, с. 2115.
- [25] *Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1975, т. 17А, №2, с. 289.
- [26] *Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1975, т. 17А, №8, с. 1647.
- [27] *Давтян С.П., Арутюнян Х.А., Шкадинский К.Г., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 29А, №12, с. 2726.