

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №1, 2007** Химический журнал Армении

УДК 549.3:541(64+46)

**ДВУМЕРНЫЕ РЕЖИМЫ ПРИ ФРОНТАЛЬНОМ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ В ПОТОКЕ**

**Դ. Տ. ԴԱՎԴՅԱՆ, Ս. Ա. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, Տ. Ջ. ԲԱԳՅԱՆ, Ա. Օ. ՅԱԿԱՐՅԱՆ,
Ա. Օ. ԹՈՆՅԱՆ, ԹՈՄԱՏ ՄԱԻՐ և Տ. Ս. ԴԱՎԴՅԱՆ**

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

Численными методами исследованы двумерные режимы фронтального отверждения эпоксидных олигомеров под действием ароматических аминов. На основе анализа результатов численного счета показано, что при наличии теплопотерь увеличение радиуса реактора приводит к появлению одно-, двух-, трех- и многозаходных спиновых режимов. Две, три и многозаходные очаги спиновых режимов имеют осевую или угловую симметрию. Динамика изменения двумерных режимов фронтального отверждения в условиях постепенного увеличения теплопотерь, а также уменьшения начальной температуры потока или теплового эффекта реакции аналогична результатам, полученным при варьировании радиуса реактора.

Рис. 1, библиографических ссылок 24.

Спиновые режимы распространения фронта отверждения экзотермической реакции для конденсированных сред впервые обнаружены для процессов самораспространяющегося высокомолекулярного синтеза (СВС) [1-3] и теоретически исследованы достаточно полно [4-7]. Спиновые режимы фронтальной полимеризации впервые экспериментально обнаружены при фронтальной анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама [8].

В дальнейшем одно-, двух-, трех- и многозаходные спиновые режимы обнаружены в [9-13] в условиях распространения фронта реакции. Известные в литературе теоретические работы [14-18] относятся к фронтальной полимеризации в периодических реакторах. В предыдущей работе [19] нами исследованы колебательные режимы в трубчатых реакторах в потоке.

Цель данной работы – исследование причин двумерной потери устойчивости с появлением одно-, двух-, трех- и многозаходных спиновых режимов в процессах фронтального отверждения эпоксидных соединений при наличии потоков исходных реагентов и продуктов превращения.

Постановка двумерной задачи и анализ результатов численного счета

Для исследования фронтальных режимов отверждения необходимо решить уравнение теплопроводности

$$c \cdot \rho \frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + QV_p \quad (1)$$

с условием:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_1} = \alpha(T - T_0) \quad (2)$$

и с кинетическими уравнениями [20-22], характерными для процесса отверждения эпоксидных соединений под действием ароматических аминов.

В уравнениях (1), (2) T – температура; x , r , y – соответственно продольная, радиальная и угловая координаты; c , ρ – теплоемкость, плотность реакционной среды; u – скорость потока; λ , Q – коэффициент теплопроводности и тепловой эффект реакции; α – коэффициент теплоотдачи в окружающую реактор среду; r_1 – радиус реактора.

При численном счете уравнений (1), (2) с системой кинетических уравнений, описывающих процесс отверждения эпоксидных соединений под действием ароматических аминов с соответствующими граничными и начальными условиями [19], основное внимание было уделено влиянию величины r_1 , коэффициента теплоотдачи, а также температуры среды, теплового эффекта реакции и энергии активации E_1 , константы скорости K_1 взаимодействия первичных аминов с эпоксидными группами на тепловые режимы фронтального отверждения.

В зависимости от значений указанных параметров в рассматриваемом реакторе устанавливаются либо одномерные (стационарный или пульсирующий), либо двумерные (спиновый) режимы фронтального отверждения.

Счет двумерных режимов фронтального отверждения проводился для следующих параметров [18, 20-22]: $a = \lambda / c\rho = 0,55 \text{ см}^2/\text{мин}$, $T_0 = 300\text{К}$, $Q = 10,8 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$; $r_1 = 10 \text{ см}$, $E_1 = 5,4 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$. В процессе счета варьировали r , a , T_0 , Q и E_1 . При варьировании E_1 предэкспоненциальный множитель подбирался в каждом счете так, чтобы нормальная скорость фронта отверждения оставалась неизменной.

Если в условиях пульсирующего фронта отверждения в структуру тепловых волн в момент депрессии ввести возмущение в виде локального повышения температуры, то на фоне пульсирующего фронта появляется новая структура. Здесь непосредственно на волне превращения возникает локализованная зона с повышенной температурой, которая распространяется под определенным углом относительно первоначального направления пульсирующего фронта.

Интересно, что при одних условиях возмущения наблюдается сглаживание с восстановлением пульсирующего фронта отверждения, при других нестационарное состояние переходит в двумерный режим с высокотемпературным очагом. Четко определить условия установления указанных режимов практически оказалось невозможным.

Появление очага соответствует спиновому – двумерному режиму фронтального отверждения. При этом структурное построение спиновых режимов определяется перечисленными выше параметрами.

Рассмотрим влияние величины r_1 на тепловые режимы фронтального отверждения. При малых значениях r_1 температура и концентрации на волне фронта успевают усредниться, поэтому наблюдается одномерный фронт. С увеличением радиуса реактора тепловые режимы фронтального отверждения усложняются. До определенных значений r_1 (13,6 см) фронт отверждения одномерно пульсирующий. Далее появляется двумерный – однозаходный спиновый режим с относительно малой интенсивностью очага. Амплитуда очага, т.е. размер выпуклости фронта составляет 1,4 см. Пример одноочагового спинового режима представлен на рис. а, б.

По мере увеличения радиуса реактора очаг становится более выраженным – выпуклость фронта достигает 1,52 см. Дальнейшее увеличение r_1 приводит к появлению двухзаходного спинового режима с симметрично расположенными (по углу) очагами (рис. в, г), но с меньшей интенсивностью, чем развитый одноочаговый. В дальнейшем интенсивность их растет до определенной величины и опять же наблюдается увеличение числа очагов до трехзаходного спинового режима (рис. д, е). Необходимо отметить, что очаги расположены симметрично (по углу) и вращаются в одном направлении при их любом количестве. При этом направление вращения имеет случайный характер и определяется несимметричностью первоначального возмущения.

Возникновение спиновых режимов связано с потерей устойчивости одномерного теплового режима под воздействием двумерных возмущений. В то же время при тех же условиях фронтального отверждения одномерные возмущения не вызывают потери устойчивости. Действительно, из численного счета одномерной задачи следует, что при идентичных условиях появляются лишь автоколебания, тогда как при счете двумерной задачи спиновые режимы не сопровождаются автопульсациями. Подобная ситуация позволяет предполагать, что одномерные пульсации не устойчивы к двумерным возмущениям. Сделанный вывод подтверждается также результатами численного счета по влиянию коэффициента теплоотдачи на тепловые режимы фронтального отверждения.

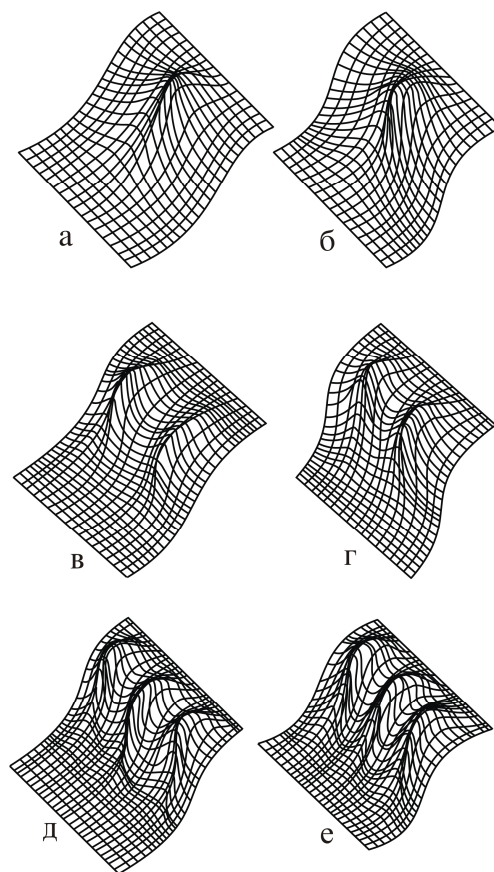


Рис. Распределение температуры (а, в, д) и глубины превращения (б, г, е) для одного (а, б), двух (в, г) и трехочаговых (д, е) спиновых режимов фронтального отверждения.

Из теории горения известно [23], что увеличение теплопотерь приводит к уменьшению скорости горения до некоторого критического значения, после которого происходит срыв процесса горения. При этом вблизи границы устойчивости вначале происходит потеря устойчивости стационарного горения, и лишь в неустойчивом состоянии происходит срыв фронта горения [24].

Численный счет двумерной задачи показывает полную аналогию фронтального отверждения с процессами горения. Так, в условиях теплоотвода, срыв одномерных фронтальных режимов происходит в условиях наибольшей “депрессии”, когда скорость тепловыделения в зоне реакции наиболее низкая. При этом, по сравнению со спиновыми, пульсирующие режимы намного чувствительны к теплопотерям. Подобная ситуация объясняется тем, что в случае спиновых режимов высокотемпературные очаги оказывают стабилизирующее действие на фронт отверждения. В качестве примера можно указать спиновый режим фронтального отверждения при следующих значениях параметров: $T_0=300\text{K}$; $Q=10,5 \cdot 10^4$; Дж/моль ; $a=0,45 \text{ см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$; $r_1=15 \text{ см}$; $E_1=5,4 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$, тогда как при этих же значениях пульсирующий режим неосуществим. Несмотря на то, что спиновые режимы могут существовать при более высоких скоростях теплопотерь, их трудно осуществить лишь

начальными условиями фронтального отверждения. Выход на спиновые режимы фронтального отверждения осуществляется медленным увеличением коэффициента теплоотдачи.

Динамика изменения тепловых режимов в условиях постепенного увеличения теплопотерь примерно такая же, как и при варьировании радиуса реактора. Вначале при значении $a=0,39 \text{ см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$ наблюдается одномерная потеря устойчивости. Затем по мере увеличения a , возникают одно- ($a=0,54 \text{ см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$), двух- ($a=0,82 \text{ см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$), трех- ($a=1,26 \text{ см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$) и многоочаговые спиновые режимы. В дальнейшем при $a=1,7 \text{ см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$ происходит срыв фронтальных режимов процесса отверждения.

Численный счет, проведенный в условиях уменьшения T_0 , Q , а также при увеличении E_1 , и анализ полученных результатов показывают, что изменение тепловых режимов фронтального отверждения эпоксидных соединений происходит аналогично рассмотренным выше случаям, поэтому здесь они не обсуждаются.

В заключение отметим следующее. Нелинейные режимы определяются начальными и граничными условиями уравнения теплопроводности, что является общим для процессов фронтальной полимеризации различных мономеров. Поэтому здесь укажем результаты различных работ [8-10, 12], полученные независимо от типа самого процесса полимеризации (ионная, радикальная или поликонденсация).

Так, в условиях фронтальной анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама было показано [8], что варьирование радиуса образца (от 2 до 6 см) приводит к образованию одно-, двух- и трехочаговых спиновых режимов.

Фронтальная радикальная полимеризация [9, 10] в условиях уменьшения температуры реагентов перед зоной реакции приводит к образованию до восьмизачодных спиновых режимов.

При фронтальной полимеризации многофункциональных акрилатов [12] под действием 1,1-ди(т-бутилпероксид)-3,3,5-триметилциклогексана в условиях разбавления среды инертными разбавителями обнаружены пульсирующие и спиновые режимы.

И наконец, влияние скорости теплоотвода на тепловые режимы было исследовано [13] в условиях фронтальной полимеризации металлокомплексных мономеров акриламида с нитратами переходных металлов. Были обнаружены одно-, двух-, трех- и многоочаговые спиновые режимы.

Работа выполнена при содействии фонда CRDF-NFSAT (проект BRAU 01-05).

ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՐԿԶՈՓ ՌԵԺԻՄՆԵՐԸ ՀՈՍՔՈՒՄ ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՆԴԵՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

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

Թվային մեթոդներով ուսումնասիրվել են ամիների ազդեցությամբ էպօքսիդային օլիգոմերների ֆրոնտալ պնդեցման երկչափ ռեժիմները: Հիմնվելով թվային հաշվարկների արդյունքների վերլուծության վրա ցույց է տրվել, որ ջերմային կորուստների առկայության պայմաններում ռեակտորի շառավղի մեծացումը բերում է մի-, երկ-, եռ- և բազմանգամյա սպինային ռեժիմների առաջացման: Երկ-, եռ- և բազմանգամյա սպինային ռեժիմների օջախներն ունեն առանցքային կամ անկյունային սիմետրիա: Ֆրոնտալ պնդեցման երկչափ ռեժիմների փոփոխությունների դինամիկան՝ ջերմային կորուստների աստիճանական բարձրացման, ինչպես նաև էլային հոսքի

ջերմաստիճանի իջեցման կամ ռեակցիայի ջերմային էֆեկտի փոքրացման պայմաններում, համանման է ռեակտորի շառավղի փոփոխման արդյունքում ստացված արդյունքներին:

TWO-DIMENSIONAL MODES AT FRONTAL HARDENING OF EPOXY COMBINATIONS IN THE FLOW

**D. S. DAVTYAN, P. H. PIRUMYAN, S. H. BAGYAN, H.H. ZAKARYAN,
A. O. TONROYAN, TOMAS MAIR and S. P. DAVTYAN**

Two-dimensional modes of frontal hardening of epoxy oligomers under the influence of aromatic amines by numeric methods have been observed. On the bases of result of analysis of numeric solution it has been shown, that at loss of heat the increase in radius of the reactor brings to the appearance of one-, two-, three- and multi-thread spin regimes. Two-, three- and multi-thread hearths of spin regimes have axial and angular symmetries. The dynamics of change of two-dimensional regimes of frontal hardening under the conditions of the gradual increase of loss of heat and also decrease of initial temperature of the flow or thermal effects of the reaction is analogical towards results received at varying the radius of the reactor.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мержанов А.Г., Филоненко А.К., Боровинская И.Б. // ДАН СССР, 1973, т. 208, №4, с. 892.
- [2] Филоненко А.К., Веринников В.И. // Физика горения и взрыва, 1975, №3, с. 353.
- [3] Филоненко А.К. // Archiwum Termodynamiki i Spalania, 1975, v. 6, №1, p. 23.
- [4] Алдушин А.П., Зельдович Я.Б., Магомед Б.А. // ДАН СССР, 1980, т. 251, №5, с. 1102.
- [5] Ивлева Т.П., Мержанов А.Г., Шкадинский К.Г. // Физика горения и взрыва, 1980, №2, с. 3.
- [6] Вольперт В.А., Вольперт А.И., Мержанов А.Г. // ДАН СССР, 1982, т. 262, №3, с. 642.
- [7] Дворянkin А.В., Струнина А.Г. // Физика горения и взрыва, 1991, №2, с. 41.
- [8] Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я. // ДАН СССР, 1985, т. 279, №4, с. 1075.
- [9] Pojman J.A., Pyashenko V.M., Khan A.M. // Physica D, 1995, №84, p. 260.
- [10] Pyashenko V.M., Pojman J.A. // CHAOS, 1998, v. 8, p. 285.
- [11] Epstain I.R., Pojman J.A. // CHAOS, 1999, v. 9, p. 255.
- [12] Pojman J.A. // Macromolecular Symposia, 2000, №160, p. 207.
- [13] Davtyan S.P., Hambardzumyan A.F., Davtyan D.S., Tonoyan A.O., Hayrapetyan S., Bagyan S.H., Manukyan L.S. // European Polymer J., 2002, v. 38, p. 2423.
- [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] McCaughey B., Pojman J.A., Simmons C., Volpert V.A. // CHAOS, 1998, v. 8, p. 520.
- [18] Давтян С.П., Арутюнян Х.А., Шкадинский К.Г., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 29А, №12, с. 2726.
- [19] Давтян Д.С., Пирумян П.А., Багян С.Э., Закарян А.О., Тоноян А.О., Томас Маир, Давтян С.П. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №4, с. 22.
- [20] Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолекулярные соединения, 1974, т. 16А, №9, с. 2115.
- [21] Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолекулярные соединения, 1975, т. 17А, №2, с. 289.
- [22] Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолекулярные соединения, 1975, т. 17А, №8, с. 1647.
- [23] Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ, 1941, №2, с. 1.
- [24] Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И. // В. сб. "Горение и взрыв". М., Наука, 1972, с. 104.