

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №3, 2007 Химический журнал Армении

УДК 549.3:541(64+46)

**ФРОНТАЛЬНОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ  
АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ В АДИАБАТИЧЕСКИХ ТРУБЧАТЫХ  
ПРОТОЧНЫХ РЕАКТОРАХ**

**Д. С. ДАВТЯН, П. А. ПИРУМЯН, А. О. ТОНОЯН и С. П. ДАВТЯН**

Государственный инженерный университет Армении, Ереван  
Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 V 2006

В одномерной постановке исследована динамика распространения фронта отверждения эпоксидных олигомеров в трубчатом реакторе при наличии потоков исходных веществ и продуктов превращения. Показано, что в определенном интервале значений отношения аминных к эпоксидным группам  $A_1/\Delta \leq 0,7$ , структуры профилей температуры и концентрации меняются. Появляется второй перегиб, обусловленный последовательно-параллельными реакциями процесса отверждения.

Исследовано влияние начальных условий – концентрации амина, начальной температуры, на оптимальные размеры и производительность реактора.

Рис. 7, библиографических ссылок 28.

В литературе достаточно много работ [1-16], посвященных исследованию процессов фронтальной полимеризации в трубчатых реакторах периодического действия. При фронтальной полимеризации в трубчатых реакторах непрерывного действия из-за образования градиента скорости течения по радиусу трубы в приосевой части реактора образуется сильно вытянутая струя жидкого мономера [17], которая, дойдя до конца реактора, покидает его, не прореагировав. Поэтому фронтальная полимеризация метилметакрилата исследовалась в реакторах с радиально-симметричными потоками [18-24]. В то же время результаты численного счета двумерной модели фронтальной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама с потоками показывают [25] отсутствие струи в условиях параллельного протекания полимеризации и кристаллизации. Поэтому можно полагать, что при образовании твердофазных продуктов превращения в ходе фронтальной полимеризации наличие потоков не приведет

к формированию струи. В подобных случаях принцип фронтальной полимеризации позволяет получать профилированные изделия в ходе превращения.

Цель данной работы – исследование численными методами закономерностей фронтального отверждения эпоксиановых олигомеров в трубчатых реакторах с потоками, определение температуры и скорости потока, начальных концентраций эпоксидных и аминных групп, приводящих к устойчивым режимам фронтального отверждения.

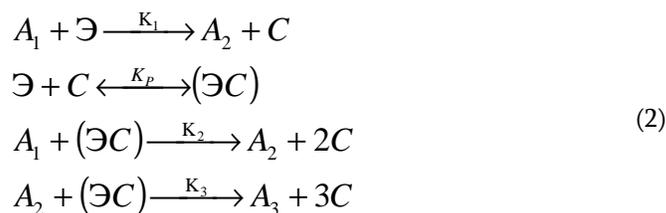
### Постановка задачи

Реакционноспособная смесь исходных реагентов вводится между коаксиально расположенными цилиндрами. Из торца реактора инициируется фронт, и когда фронт отверждения достигает центральной части реактора, с другого торца включается подача исходных реагентов. Твердофазный продукт превращения выводится из реактора со скоростью, равной скорости фронта.

Формирование фронтальных режимов экзотермической реакции отверждения эпоксиановых олигомеров ароматическими аминами в проточном реакторе с адиабатическими стенками описывается уравнением теплопроводности:

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

где скорость химического превращения ( $V_p$ ) определяется из кинетической схемы эпоксидно-аминного отверждения [26-28], которая после незначительных упрощений может быть записана в следующем виде:



В уравнениях (1), (2)  $T$  – температура,  $t$  – время,  $x$  – координата,  $u = u' / c \cdot \rho$  – скорость потока,  $c, \rho$  – теплоемкость и плотность реакционной смеси,  $a = \lambda / c \rho$  – коэффициент температуропроводности,  $Q = Q' / c \cdot \rho$ ,  $Q'$  – тепловой эффект реакции,  $A_1, A_2, A_3$  – соответственно первичные, вторичные и третичные амины,  $\text{Э}$  – эпоксид,  $(\text{Э}C)$  – промежуточный комплекс,  $C$  – продукт реакции. Кинетическая схема реакций (2) допускает следующие балансные соотношения (обозначения и концентрации веществ в дальнейшем обозначаются одними и теми же буквами):

$$\begin{aligned} A_1 + A_2 + A_3 &= A_0 \\ \mathcal{E} + 2(\mathcal{E}C) + C &= \mathcal{E}_0 \\ 2A_1 + A_2 + C + (\mathcal{E}C) &= 2A_0 \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $A_0$ ,  $\mathcal{E}_0$  – начальные концентрации  $A_1$  и  $\mathcal{E}$ . Детальное равновесие для быстрой обратимой реакции:

$$(\mathcal{E}C) = K_p \cdot \mathcal{E} \cdot C \quad (4)$$

Балансные соотношения (3) выписаны с учетом начальных значений концентраций  $C$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ . Обозначив  $S = \mathcal{E} + (\mathcal{E}C)$ , из кинетической схемы (2) и балансных уравнений (3) можно записать:

$$\frac{\partial A_1}{\partial t} + u \frac{\partial A_1}{\partial x} = -K_1 A_1 \mathcal{E} - K_2 A_1 (\mathcal{E}C) \quad (5)$$

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

$$\begin{aligned} C + (\mathcal{E}C) &= \mathcal{E}_0 - S \\ (\mathcal{E}C) &= K_p \mathcal{E} C \\ 2A_1 + A_2 + (\mathcal{E}_0 - C) &= 2A_0 \end{aligned} \quad (6)$$

При выполнении условия  $0 \leq S \leq \mathcal{E}_0$  можно показать, что алгебраическая часть системы имеет единственную положительную пару  $(\mathcal{E}; C)$  такую, что

$$\mathcal{E} = \frac{2S}{\left\{ (1 - K_p m) + \sqrt{((1 - K_p m) + 4K_p S)} \right\}}; \quad (m = 2S - \mathcal{E}_0)$$

$$C = \mathcal{E} - m$$

Зависимость констант скоростей реакций  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_p$  от температуры предполагается, как обычно, аррениусовской.

Характерной особенностью распространения фронта химической реакции является то, что при заданной температуре ( $T_0$ ) потока исходного вещества скорость реакции ничтожно мала и ею можно пренебречь. Обычно фронтальные режимы химического превращения формируются вследствие инициирования реакции с помощью внешнего источника тепла. Поэтому будем предполагать, что таким источником тепла является горячая стенка с температурой  $T_3$  ( $T_3 > T_0$ ), помещенная на расстоянии  $L$  от начала реактора. Предполагается также отсутствие теплотерь как с боковых поверхностей ( $r=r_0$ ,  $r=r_1$ ), так и на входе в реактор ( $x=0$ ). В соответствии со сделанными предположениями начальные и граничные условия для систем (1), (5) и (6) могут быть записаны следующим образом:

$$t = 0, T = T_0; A_1 = A_0; \Theta = \Theta_0; A_2 = A_3 = C = 0 \text{ для } x < L, r_0 \leq r \leq r_1 \quad (7)$$

$$T = T_3; \text{ для } x = L, r_0 \leq r \leq r_1 \text{ и при любых } t$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; \text{ для } r_0 \leq r \leq r_1 \text{ и при любых } t \quad (8)$$

$$u = \begin{cases} 0, \text{ при } x > L/2 \\ v, \text{ при } x = L/2 \end{cases}$$

В условиях (7), (8)  $T_0$  – температура потока,  $L$  – длина реактора,  $r_0, r_1$  – радиальные координаты внутренней и внешней поверхностей реактора,  $v$  – стационарная скорость фронта.

При численном решении уравнения теплопроводности (1) с кинетическими (5) и балансными уравнениями (6) особое внимание уделялось выбору величины переменного шага по пространству.

При решении задачи были введены безразмерные время

$$\tau = t \cdot K_2(T^*)\Theta_0$$

и координата

$$Z = \frac{x}{L} [K_2(T^*)\Theta_0]^{1/2},$$

где  $T^*$  – некоторая характерная для процесса (фиксированная) температура. Режим работы реактора существенно зависит от скорости потока. При больших скоростях фронт может выноситься за пределы реактора, а при малых может произойти закупорка реактора. Поэтому скорость потока нужно задавать таким образом, чтобы фронт стабилизировался в средней части реактора. За координату фронта принималась точка, где  $\Theta=0,5$ . За перемещением этой точки наблюдали по скорости потока подаваемых в реактор исходных веществ.

При численном решении уравнений теплопроводности с уравнениями (5), (6) использованы температурные зависимости констант скоростей и значение теплотехнических параметров, полученных в работах [26-28].

### Обсуждение результатов численного счета

Типичные профили температуры (а), концентрации эпоксидных (б) групп, первичных (в), вторичных (г) аминогрупп и продуктов (д) для стационарного (кр.1) и нестационарного (кр.2) режимов фронтального отверждения показаны на рис. 1. Как видно, максимальная температура в неустановившемся режиме (кр.1) выше, чем в установившемся (кр.2), что связано с влиянием внешнего источника тепла.

Важными технологическими характеристиками процесса являются производительность и длина реактора. Производительность определяется величиной потока, тогда как длина реактора должна выбираться из условия полного превращения исходных реагентов в продукты реакции. Поэтому

рассмотрим влияние ряда кинетических и технологических факторов на указанные характеристики.

Влияние начальной температуры потока исходных веществ на стационарную скорость фронта, полученное численным решением систем (1), (5), (6) с условиями (7) и (8), показано на рис. 2.

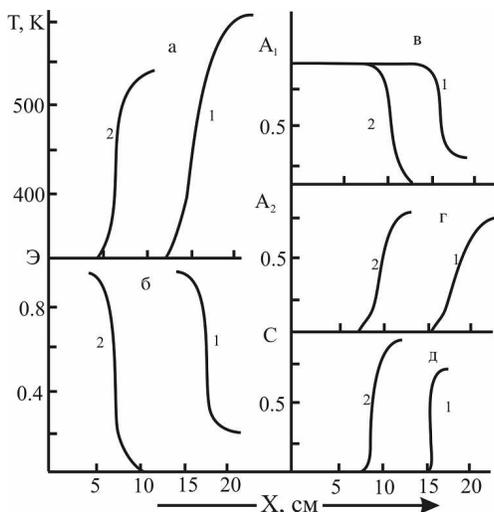


Рис. 1. Пространственно-временное распределение температуры (а), концентрации эпоксидных групп (б), первичных (в), вторичных (г) аминов и продуктов превращения (д).  $T_0=300$  К,  $T_3=400$  К,  $A_0=\mathcal{E}_0=5.5$  моль·л<sup>-1</sup>, 1 – нестационарный режим, 2 – стационарный режим.

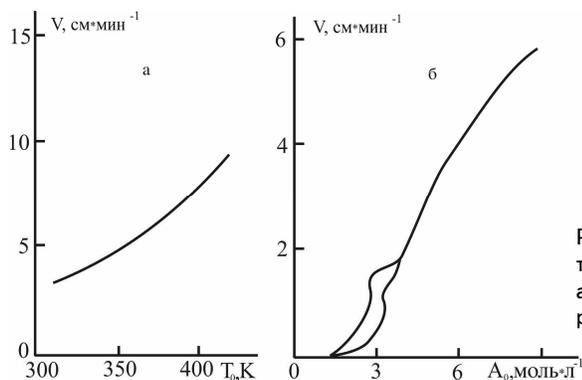


Рис. 2. Влияние начальной температуры (а) и концентрации первичных аминов (б) на стационарную скорость фронта при  $T_3=400$ К.

Зависимость стационарной скорости от начальной температуры имеет экспоненциальный характер (рис. 2а). При этом с увеличением начальной концентрации первичных аминов (рис. 2б) стационарная скорость фронта возрастает. Однако при значениях отношения начальной концентрации первичных аминов к эпоксидным группам  $A_0/\mathcal{E}_0 \leq 0,7$  структура профилей температуры и концентрации претерпевает качественное изменение.

Для полного понимания данных рис. 2б были исследованы профили концентраций и температуры, соответствующие попадающие в интервал значений  $A_0/\mathcal{E}_0 \leq 0,7$ . Из рис. 3 видно, что структура температурного и концентрационных профилей меняется. Появляется второй перегиб на всех кривых, как стационарных, так и нестационарных. Наблюдаемый характер температурных и концентрационных профилей связан с тем, что кинетическая схема

представляет собой ряд последовательно-параллельных реакций. Первый, более крутой участок повышения температуры связан с реакцией первичных аминов с эпоксидными группами. В результате этого происходит накопление вторичных аминов, являющихся промежуточными активными веществами. Далее после полного израсходования первичных аминов начинается реакция эпоксидных групп со вторичными аминами. После окончания этой реакции наблюдается полное израсходование эпоксидных групп.

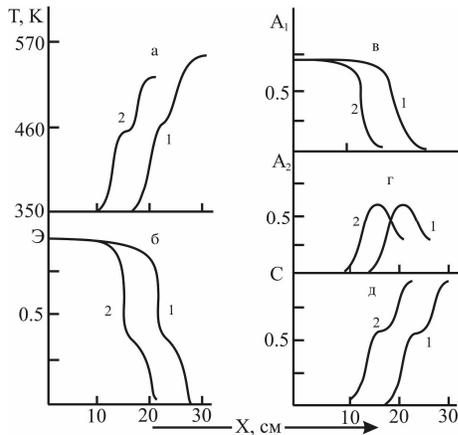


Рис. 3. Пространственно-временное распределение температуры (а), концентрации эпоксидных групп (б), первичных (в), вторичных (г) аминов и продуктов превращения (д).  $T_0=350\text{K}$ ,  $T_3=400\text{K}$ ,  $A_0=3,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $\mathcal{E}_0=5,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , 1-нестационарный режим, 2-стационарный режим.

Значения отношения  $A_0/\mathcal{E}_0 \leq 0,7$ , приводящие к разделению тепловых волн на две составляющие, зависят от температуры потока. Как видно из рис. 4, увеличение  $T_0$  приводит к постепенному возрастанию отношения  $A_0/\mathcal{E}_0$ , при котором профили температур и концентрации разделяются на две составляющие. Область значений  $A_0/\mathcal{E}_0$ , попадающих выше кр. 1, соответствует слиянию тепловых волн, а ниже кр. 2 – разделению. Область между кривыми 1 и 2 является переходной.

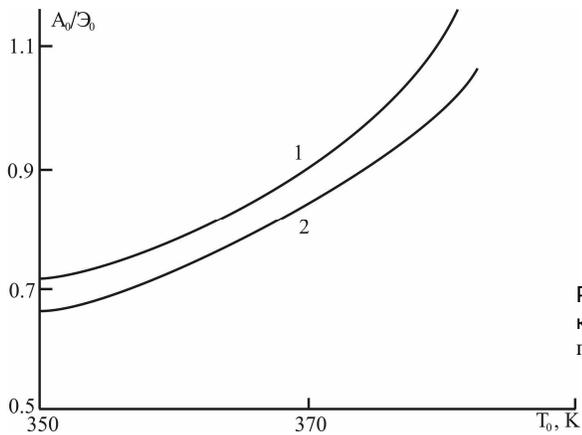


Рис. 4. Влияние температуры потока на значения отношение  $A_0/\mathcal{E}_0$ , при  $T_3=400\text{K}$ .

Следует отметить, что увеличение температуры потока (область ниже кр. 2 рис. 4) при постоянном значении отношения  $A_0/\Delta_0$  приводит к увеличению расстояния между точками перегибов, разделенных по пространству профилей температур и концентрации. Подобное удаление друг от друга разделенных тепловых волн может объясняться значительной разницей [26-28] между энергиями активации некаталитической и каталитической реакций эпоксидных групп с первичными и вторичными аминами ( $\Delta E = 29-34$  кДж/моль). Действительно, как видно из данных рис. 5, при  $A_0/\Delta_0 < 0,7$  и  $T_0 = 370$ К высокотемпературные составляющие профилей как температуры (рис. 5а), так и концентрации эпоксидных групп (рис. 5б) и спиртов (рис. 5д) гораздо сильнее сдвинуты по пространству, чем соответствующие низкотемпературные составляющие. Подобное влияние температуры потока не является неожиданным, поскольку повышение температуры оказывает более сильное влияние на реакцию с более высокой энергией активации.

С практической точки зрения представляет интерес исследовать зависимость длины реактора от температуры потока и начальной концентрации реагентов. Эта зависимость показана на рис. 6. Как и следовало ожидать, длина реактора  $L$  монотонно уменьшается с увеличением  $A_0$ . При низких значениях  $A_0$ , соответствующих  $A_0/\Delta_0 < 0,7$ , величина  $L$  уменьшается быстрее вследствие того, что расстояние между пространственно-разделенными волнами сокращается.

Увеличение температуры потока до 350 К сначала приводит к уменьшению длины реактора (рис. 6б), а затем из-за разделения тепловых волн на две составляющие, величина  $L$  несколько растет. Поэтому зависимость  $L$  от  $T_0$  имеет немонотонный характер. Анализ результатов численного счета систем (1), (5), (6) с начальными и граничными условиями (7), (8) показывает, что существуют два качественно различных режима фронтального отверждения. Первый режим соответствует установившемуся стационарному фронту процесса отверждения (профили температуры и концентрации так же, как и скорость фронта, остаются неизменными во времени).

Во втором режиме скорость фронта совершает пульсации (рис. 7) около своего стационарного значения.

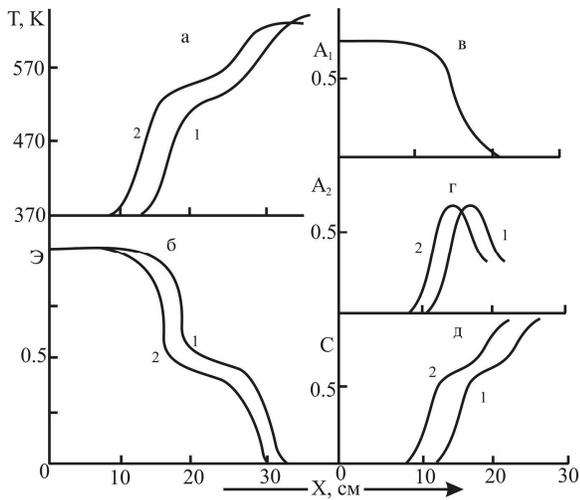


Рис. 5. Пространственно-временное распределение температуры (а), концентрации эпоксидных групп (б), первичных (в), вторичных (г) аминов и продуктов превращения (д).

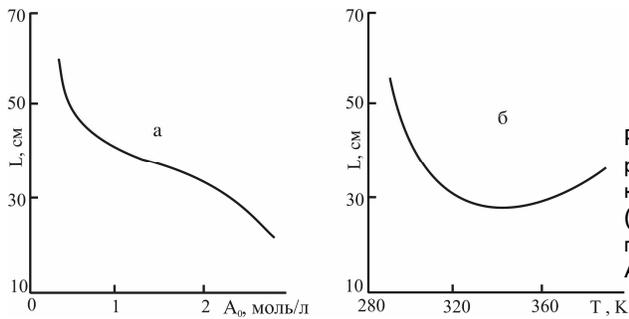


Рис. 6. Зависимость длины реактора  $L$  от начальной концентрации первичных аминов (а) и начальной температуры потока  $T_0$  (б),  $T_0=370$ К,  $T_3=420$ К,  $A_0=3$  моль·л<sup>-1</sup>,  $\mathcal{E}_0=4,5$  моль·л<sup>-1</sup>.

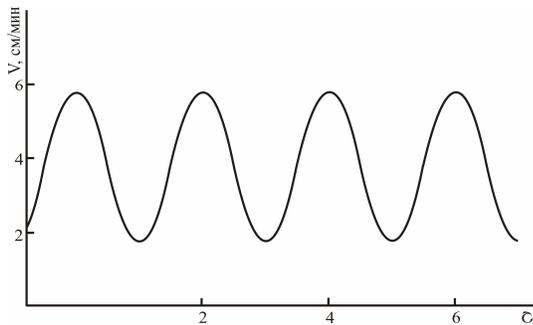


Рис. 7. Пульсирующий режим фронтального отверждения.

Возникновение пульсирующих режимов зависит от температуры потока, энергии активации взаимодействия первичных аминов с эпоксидными группами и теплового эффекта реакции раскрытия эпоксидных циклов.

Из указанных тепловых режимов первый режим соответствует области параметров, где стационарное фронтальное отверждение устойчиво. Во втором режиме стационарный фронтальный режим не устойчив. Здесь устойчивым является колебательный режим.

Необходимо отметить, что одномерная постановка задачи не позволяет ответить на ряд вопросов: а) какова геометрическая форма фронта и

распределение температуры, глубины превращения по длине и радиусу реактора; б) каково влияние теплообмена с окружающей средой на тепловые режимы фронтального отверждения. В последующих наших работах будут исследованы эти вопросы.

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

**ԱՂԻԱԲԱՏԻԿ ԽՈՂՈՎԱԿԱՅԻՆ ՀՈՍՔԱՅԻՆ ՌԵԱԿՏՈՐՆԵՐՈՒՄ  
ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՕԼԻԳՈՄԵՐՆԵՐԻ ՖՐՈՆՏԱԼ ՊԵՐՎՈՐՏՈՒՄՆ ԱՐՈՄԱՏԻԿ  
ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ**

**Դ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ, Պ. Հ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, Ա. Օ. ՏՈՆՈՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

Խնդրի միաչափ հարցադրման ժամանակ ուսումնասիրվել է խողովակային ռեակտորներում էպօքսիդային օլիգոմերների պնդեցման ֆրոնտի տարածման դինամիկան՝ էլանյութերի և վերջանյութերի հոսքերի առկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ ամինային և էպօքսիդային խմբերի կոնցենտրացիաների հարաբերության արժեքների որոշակի միջակայքում՝  $A_1/E \leq 0.7$ , ջերմաստիճանային պրոֆիլների տեսքը և կոնցենտրացիաները փոփոխվում են: Ի հայտ է գալիս երկրորդ շրջման կետը, որը բացատրվում է պնդեցման պրոցեսի հաջորդական-գուգափոխ ռեակցիաներով:

Ուսումնասիրվել է սկզբնական պայմանների՝ ամինի կոնցենտրացիայի և ջերմաստիճանի ազդեցությունը ռեակտորի օպտիմալ չափսերի և արտադրողականության վրա:

**FRONTAL HARDENING OF EPOXY OLIGOMERS WITH AROMATIC  
AMINES IN ADIABATIC TUBULAR FLOWING REACTORS**

**D. S. DAVTYAN, P. H. PIRUMYAN, A. O. TONROYAN and S. P. DAVTYAN**

The dynamics of spreading frontal hardening of epoxy oligomers in tubular reactor at the presence of initial flowing substances and products of transformation has been observed in one-dimensional task. It has been shown, that in a certain interval, the ratio of amines to epoxy groups  $A_1/E \leq 0.7$ , profile structures of temperature and concentration have been changed. The second bent appears, which is explained by serial-parallel reactions of hardening process.

The influence of initial conditions - concentration of amines and initial temperature, on optimal dimensions and productivity of the reactor have been observed.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Чечило Н.М., Хвиливицкий Р.Я., Ениколопан Н.С.* // ДАН СССР, 1972, т.204, №5, с. 1180.
- [2] *Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопан Н.С.* // Физика горения и взрыва, 1974, т.10, №5, с. 643.
- [3] *Александрян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Давтян С.П.* // Высокомолекулярные соединения, 1975, т.17А, №4, с. 913.
- [4] *Чечило Н.М., Ениколопан Н.С.* // ДАН СССР, 1976, т.230, №1, с. 160.
- [5] *Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.* // ДАН СССР, 1977, т.232, №2, с. 379.

- [6] *Давтян С.П., Жирков П.В., Вольфсон С.А.* // Успехи химии, 1984, т.53, №2, с. 251.
- [7] *Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я.* // ДАН СССР, 1985, т.279, №4, с. 909.
- [8] *Pojman J.A.* // J. of the American Chem. Soc., 1991, №113, p. 5655.
- [9] *Savostyanov V.S., Kristkaya D.A., Ponomarev A.N., Potogailo A.D.* // J. Polym. Sci., Part A; Polym. Chem., 1994, v.32, p. 1201.
- [10] *Pojman J.A., Willis J.* // J. of Polymer. Sci., Part A; Polym. Chem., 1995, №33, p. 643.
- [11] *Pojman J.A., Pyashenko V.M., Khan A.M.* // J. of the American Chem. Soc., Faraday Transactions 1996, №92, p. 2824.
- [12] *Volpert Vit., Volpert Vl., Pyashenko V.M., Pojman J.* // Chemical Engineering Sci., 1998, №53, p. 1655.
- [13] *Fortenberry D.I., Pojman J.A.* // J. of Polymer Sci., Part A; Polym. Chem., 2000, №3, p. 1129.
- [14] *Davtyan S.P., Hambartsumyan A.F., Davtyan D.S., Tonoyan A.O.* // European Polymer Journal, 2002, №38, p. 2423.
- [15] *Narahan S.Pujari, Avinash R.Vishwakarma, Mayuresh K.Kelkar, Sttendra Ponrathnam* // e-Polymers, 2004, №049, p. 1.
- [16] *Bidali S., Ducrot A., Mariani A., Rustici M.* // e-Polymers, 2005, №044.
- [17] *Бостанджиян С.А., Боярченко В.И., Жирков П.В., Зиненко Ж.А.* // Ж. прикладной механики и техн. физики, 1979, №1, с. 130.
- [18] *Бабаджаниян А.С., Вольперт В.А., Давтян С.П.* // ДАН СССР, 1987, т.293, №5, с. 1155.
- [19] *Бабаджаниян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н.* // Физика горения и взрыва, 1988, №6, с. 77.
- [20] *Бабаджаниян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н.* // Физика горения и взрыва, 1989, №1, с. 27.
- [21] *Бостанджиян С.А., Шуликовская М.В., Давтян С.П.* // Теоретические основы химической технологии, 1989, т.307, №4, с. 340.
- [22] *Davtyan S.P., Davtyan D.S., Tonoyan A.O., Radugina A.A., Savchenko V.I., Abrosimov A.F.* // Polymer. Sci., 1999, Part A, v.41, №2, p. 138.
- [23] *Davtyan S.P., Davtyan D.S., Tonoyan A.O., Radugina A.A.* // Polymer. Sci., 1999, Part A, v.41, №2, p. 147.
- [24] *Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Davtyan D.S., Savchenko V.I.* // Polymer. Sci., 1999, Part A, v.41, №2, p. 153.
- [25] *Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1999, т.52, №3, с. 72.
- [26] *Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С.* // Высокомолекулярные соединения, 1974, т. 16А, №9, с. 2115.
- [27] *Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С.* // Высокомолекулярные соединения, 1975, т. 17А, №2, с. 289.
- [28] *Давтян С.П., Арутюнян Х.А., Шкадинский К.Г., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 29А, №12, с. 2726.