

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №1, 2008 Химический журнал Армении

УДК 549.3:541(64+46)

**ФРОНТАЛЬНОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ
В ПРОТОЧНЫХ ТРУБЧАТЫХ РЕАКТОРАХ
ПРИ НАЛИЧИИ ТЕПЛОПОТЕРЬ**

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

Для процессов отверждения эпоксидных олигомеров под действием аминов в двумерной постановке исследовано влияние потока исходных веществ на тепловые фронтальные режимы. Обнаружены колебательные режимы фронтального отверждения и определена геометрическая форма фронта. На основе анализа результатов численного счета создана лабораторная установка для получения армированных стекло- и углепластиков методом фронтального отверждения. В различных тепловых режимах фронтального отверждения получен ряд армированных образцов. Проведено сравнение результатов численного счета с экспериментальными данными и показано их удовлетворительное согласие.

Определены некоторые физико-механические свойства полученных стеклопластиков.

Рис. 4, табл. 2, библиографических ссылок 13.

Известные в литературе работы [1-6], за исключением [7], в основном относятся к процессам фронтальной полимеризации в трубчатых реакторах периодического действия. В работе [8] в одномерной постановке нами было исследовано фронтальное отверждение эпоксидных соединений под действием ароматических аминов в проточном трубчатом реакторе.

Цель данной работы – исследование закономерностей фронтального отверждения эпоксидных олигомеров ароматическими аминами в проточных трубчатых реакторах, экспериментальная проверка результатов численного счета и определение некоторых физико-механических свойств полученных образцов.

Постановка задачи и анализ результатов численного счета

При двумерной постановке задачи уравнение теплопроводности для отверждающейся среды имеет следующий вид:

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

При этом учитывается условие теплоотвода в окружающую среду.

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_0}^{r=r_1} = \alpha(T - T_0). \quad (2)$$

В уравнениях (1), (2) T – температура, t – время, x – координата, $u = u' / c \cdot \rho$ – скорость потока, a – коэффициент температуропроводности, $Q = Q' / c \cdot \rho$, Q' – тепловой эффект реакции, $c \cdot \rho$ – теплоемкость и плотность реакционной смеси, α – коэффициент теплообмена между стенками реактора и окружающей средой. Здесь для простоты предполагается симметричность теплоотвода на боковых поверхностях ($r=r_0$, $r=r_1$) реактора.

Уравнение теплопроводности (1) с условием (2) решалось численно с системой кинетических и балансных уравнений, характерных для процессов отверждения эпоксидных олигомеров под действием ароматических аминов [9-11].

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_1}{\partial t} + u \frac{\partial A_1}{\partial x} &= -K_1 A_1 \mathcal{E} - K_2 A_1 (\mathcal{E}C) \\ \frac{\partial S}{\partial t} + u \frac{\partial S}{\partial x} &= -K_1 A_1 \mathcal{E} - K_3 A_2 (\mathcal{E}C) - K_2 A_1 (\mathcal{E}C) \end{aligned} \quad (3)$$

$$C + (\mathcal{E}C) = \mathcal{E}_0 - S$$

$$(\mathcal{E}C) = K_p \mathcal{E}C$$

$$2A_1 + A_2 + (\mathcal{E}_0 - C) = 2A_0,$$

где A_1 , A_2 – первичные и вторичные амины, \mathcal{E} – концентрация эпоксидных групп, C – продукт превращения, $(\mathcal{E}C)$ – комплекс \mathcal{E} с C , K_1 , K_2 , K_3 – константы скоростей соответствующих реакции, K_p – константа равновесия, A_0 , \mathcal{E}_0 – начальные концентрации аминных и эпоксидных групп.

Начальными и граничными условиями для систем (1), (3) являются

$$t = 0, T = T_0; A_1 = A_0; \Theta = \Theta_0; A_2 = C_0 = 0; \text{ для } x < L, r_0 \leq r \leq r_1 \quad (4)$$

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

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; \text{ для } r_0 \leq r \leq r_1 \text{ и при любых } t \quad (5)$$

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

В условиях (4) и (5) L – длина трубчатого реактора, r_0 и r_1 – внутренний и внешний радиусы реактора, T_3 – температура зажигания, u и v – скорости потока и фронта, соответственно.

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.

При численном решении системы уравнений (1), (3) с граничными и начальными условиями (2), (4), (5) варьировались три основных параметра: скорость потока (u), его температура (T_0) и коэффициент теплообмена с окружающей средой. Изменение скорости потока при фиксированных значениях T_0 и α выявило три характерных тепловых режима процесса отверждения. На рис. 1 представлено распределение продукта реакции по поперечному сечению реактора.

Рис. 1а иллюстрирует случай, когда скорость распространения тепловой волны выше скорости потока, поэтому фронт отверждения, движущийся от центра реактора к его входу, выносится из реактора, приводя к закупорке и остановке процесса. Когда скорость потока равна скорости распространения фронта, зона реакции стабилизируется в пределах реактора (рис. 1б) с образованием стационарного, устойчивого фронтального режима. В осевой части реактора фронт несколько опережает периферийную часть, что связано с более высокой скоростью отверждения реакционной смеси непосредственно в центре реактора. И наконец, если скорость потока превышает скорость распространения волны отверждения, исходные реагенты, подаваемые в реактор, не вступив в реакцию, выносятся, вызывая типичный случай "пробоя" (рис. 1в).

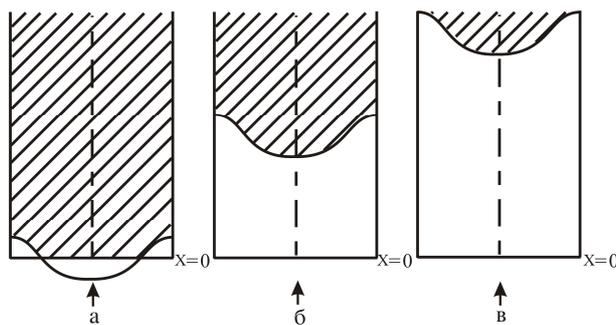


Рис. 1. Распределение продуктов превращения по поперечному сечению трубчатого реактора при различных скоростях потока. а- $v > u$; б- $v = u$; в- $v < u$.

Стационарный режим фронтального отверждения в значительной степени зависит от температуры потока и коэффициента теплоотдачи в окружающую среду. Увеличение температуры при постоянной величине скорости потока вызывает перемещение зоны реакции ко входу в реактор, т.е. стационарный фронтальный режим переходит в режим закупорки. Поэтому для установления стационарных устойчивых режимов с увеличением температуры необходимо увеличивать скорость потока. На рис. 2 показано влияние T_0 на скорость потока для стационарного состояния фронта отверждения. Оказалось, что при температурах выше некоторого порогового значения температуры потока наблюдается вырождение фронтальных тепловых волн. Так, при $T_0 \geq 500\text{K}$ практически при любых значениях скорости потока фронтальный режим отверждения переходит в режим спонтанной полимеризации по всему объему реактора.

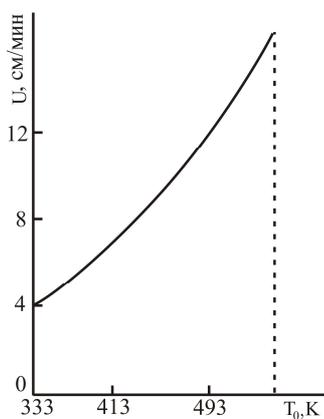


Рис. 2. Влияние температуры потока на его скорость.

Анализ результатов численного счета в условиях варьирования коэффициента температуропроводности показывает, что до значения $a = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ М}^2 \cdot \text{с}^{-1}$

стационарный фронтальный режим остается устойчивым. Дальнейшее увеличение величины a , так же как и $($, приводит к потере устойчивости стационарного фронтального режима с возникновением разнохарактерных колебательных и спиновых режимов [12, 13].

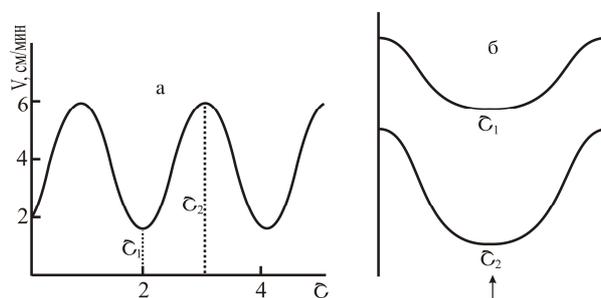


Рис. 3. Колебательный режим (а) и изменение геометрической формы фронта (б) в соответствии с безразмерными временами τ_1 и τ_2 .

В качестве примера на рис. 3 представлен колебательный режим фронтального отверждения, где динамика изменения геометрической формы фронта (рис. 3б) соответствует моментам наибольшей и наименьшей скоростей фронта (рис. 3а).

Экспериментальная проверка некоторых результатов численного счета

На основании описанной выше модели была создана лабораторная установка для получения полых армированных образцов из стекло- и углепластиков. Упрощенная схема этой установки представлена на рис. 4. Между нагретыми коаксиально расположенными цилиндрами (1 и 2) помещали стекло- или углеволокна, заранее пропитанные связующим (эпоксидная смола ЭД-20 + М-фенилендиамин). Неотвержденные образцы с помощью элементов (3) заранее закреплялись к вытягивающему устройству (4). После достижения на стенках реактора заданной температуры с помощью нагревательных элементов (5) образцы (6) вытягивались с определенной скоростью. Подобная процедура полностью соответствовала рассмотренной выше модели фронтального отверждения, поскольку в процессе вытягивания соблюдалось параллельное перемещение любых двух точек образца в течение всего процесса. Для более четкого соответствия между экспериментом и численным анализом в счете учитывали 30% пропитку стекло- и углеволокон. Плотность, теплоемкость, теплопроводность и другие теплофизические параметры были усреднены по аддитивному вкладу связующего и армирующего материала.

Для сравнения результатов численного счета с экспериментальными данными эксперимент был осуществлен в двух режимах фронтального отверждения. В первом

случае образцы вытягивались со скоростью, равной скорости распространения фронта реакции, тогда как во втором скорость вытягивания была в три и пять раз выше скорости фронта.

Для предотвращения возможности дальнейшего отверждения полученные образцы сразу же после вытягивания охлаждались до криогенных температур. Из охлажденных образцов вырезались столбики высотой в 5 мм, которые помещались в ацетон для растворения неотвержденной части связующего. При равенстве скоростей потока и фронта отверждения в растворителе не обнаружено следов эпоксидных групп. Микроскопический анализ поверхности поперечного сечения образцов показал однородную текстуру.

Из этих данных можно заключить, что по всей длине и радиусу образцов достигнута одинаковая степень химического превращения и однородность физико-механических свойств образцов. Иная картина в случае различия скоростей потока (u) и скорости распространения фронта реакции (v). После обработки столбиков ацетоном в срединной части образцов обнаружено наличие более рыхлой структуры, а в растворителе – наличие эпоксидных групп.

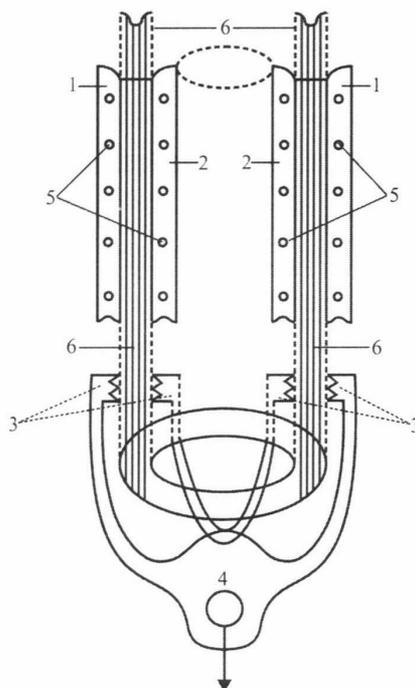


Рис. 4. Схематическое изображение лабораторной установки.

Граница непрореагировавших эпоксидных групп на поперечных срезах была определена микрометром визуально по переходу от плотной к более рыхлой структуре. Полученные таким образом экспериментальные измерения сопоставлены с результатами численного счета (табл. 1).

Таблица 1

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных результатов

| Расстояние от начала образца, мм | Размеры плотной текстуры, определяемые расстоянием от внешней и внутренней поверхностей до перехода к рыхлой текстуре, мм | | | |
|---|---|-----|---------------|-----|
| | <i>эксперимент</i> | | <i>теория</i> | |
| Общая длина образца 150 мм, $r_1=2,5$ мм, $r_2=12,5$ мм, $V=5u$ | | | | |
| 10 | 1,5 | 1,3 | 1,5 | 1,5 |
| 30 | 2,5 | 2,6 | 2,4 | 2,4 |
| 70 | 3,0 | 2,8 | 3,0 | 3,1 |
| 90 | 3,4 | 3,6 | 3,5 | 3,5 |
| 110 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 |
| 140 | 3,4 | 3,6 | 3,5 | 3,5 |
| Общая длина образца 150 мм, $r_1=10$ мм, $r_2=30$ мм, $V=3u$ | | | | |
| 10 | 3,7 | 4,3 | 4,0 | 4,0 |
| 30 | 5,8 | 6,2 | 6,0 | 6,0 |
| 70 | 8,0 | 8,3 | 8,5 | 8,5 |
| 90 | 8,7 | 9,0 | 9,0 | 9,0 |
| 110 | 9,1 | 9,2 | 9,0 | 9,0 |
| 140 | 8,7 | 9,1 | 9,0 | 9,0 |

Как видно из данных табл. 1, для двух образцов трубок, имеющих толщины стенок 10 и 20 мм, при обеих скоростях потока экспериментально определенные размеры непрореагировавшей части связующего удовлетворительно согласуются с теоретически вычисленными в течение всего процесса фронтального отверждения.

Часть армированных трубок, полученных в условиях равенства скоростей фронта отверждения и величины потока, использовалась для приготовления образцов и определения некоторых физико-механических (прочность при изгибе (σ), модуль упругости при растяжении (E)) свойств. Полученные результаты приведены в табл. 2.

**Зависимость σ и E от температуры стенок реактора (T_w),
угла армирования (β) и натяжения армирующего материала (f)**

| T_w, K | β | f (% от раз. наг.) | $\sigma \cdot 10^{-2}, MPa$ | $E \cdot 10^{-4}, MPa$ |
|----------|---------|--------------------|-----------------------------|------------------------|
| 463 | 0 | 35 | 8,73 | 3,80 |
| 463 | 30 | 35 | 6,17 | 3,18 |
| 463 | 60 | 35 | 1,94 | 1,07 |
| 463 | 30 | 50 | 6,08 | 3,24 |
| 463 | 30 | 15 | 3,58 | 1,78 |
| 458 | 30 | 35 | 6,03 | 2,07 |
| 433 | 30 | 35 | 5,21 | 2,45 |

Из данных табл. 2 следует, что существуют пороговые значения как температуры стенок реактора, так и некоторое значение угла армирования, выше которых происходит ухудшение физико-механических свойств образцов. При температуре стенок реактора 190°C и выше, по всей вероятности, происходит термическая деструкция поверхностных слоев связующего, поэтому значения σ и E падают, а угол армирования при фронтальной пультрузии не должен превышать 30-40°C.

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

**ՋԵՐՄԱԿՈՐՈՒՍՏՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԷՊՕՔՄԻԴԱՅԻՆ
ՕԼԻԳՈՄԵՐՆԵՐԻ ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՆԴԵՑՈՒՄԸ ՀՈՍՔԱՅԻՆ
ԽՈՂՈՎԱԿԱՅԻՆ ՌԵԱԿՏՈՐՆԵՐՈՒՄ**

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

Ամիսների ազդեցության ներքո էպօքսիդային օլիգոմերների ֆրոնտալ պնդեցման պրոցեսի երկչափ հարցադրման ժամանակ ուսումնասիրվել է էլանյութերի հոսքի ազդեցությունը ֆրոնտալ պնդեցման ջերմային ռեժիմների փոփոխության վրա: Հայտնաբերվել են ֆրոնտալ պնդեցման տատանողական ռեժիմներ և որոշվել է ֆրոնտի երկրաչափական տեսքը: Հիմնվելով թվային հաշվարկների արդյունքների վերլուծության վրա, ստեղծվել է լաբորատոր սարքավորում՝ ֆրոնտալ պնդեցման մեթոդով ամրակալված ապակե և ածխե պլաստիկներ ստանալու համար: Ֆրոնտալ պնդեցման տարբեր ռեժիմների պայմաններում ստացվել են մի շարք ամրակալված նմուշներ: Կատարվել է թվային հաշվարկի արդյունքների և փորձնական տվյալների համեմատություն և ցույց տրվել վերջիններիս բավարար համապատասխանությունը: Ստացված ածխե պլաստիկների համար որոշվել են մի շարք ֆիզիկամեխանիկական հատկություններ:

FRONTAL HARDENING OF EPOXY OLIGOMERS IN TUBULAR FLOWING REACTORS AT PRESENCE OF HEAT LOSSES

D. S. DAVTYAN, P. H. PIRUMYAN, A. O. TONOYAN and S. P. DAVTYAN

For hardening processes of epoxy oligomers under the influence of amines in two-dimensional task, the flow influence of initial substances on thermal frontal modes has been studied. Oscillatory modes of frontal hardening have been found, and geometrical form of the front has been determined. On the bases of result analysis of numeric solution a laboratory setup of getting armored glass- and black-reinforced plastics with frontal hardening method has been developed. The series of armored samples have been received in different thermal modes of frontal hardening. Comparison of results of numeric solution with experimental data has been carried out and a satisfactory agreement has been achieved. Some physical mechanical peculiarities of received glass-reinforced plastics have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С. // Физика горения и взрыва, 1974, т.10, №5, с. 643.
- [2] Алексанян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Давтян С.П. // Высокомолекулярные соединения, 1975, т.17А, №4, с. 913.
- [3] Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1977, т.232, №2, с. 379.
- [4] Давтян С.П., Жирков П.В., Вольфсон С.А. // Успехи химии, 1984, т.53, №2, с. 251.
- [5] Volpert Vit.A., Volpert Vl.A., Pyashenko V.M., Pojman J. //Chemical Engineering Sci., 1998, №53, p. 1655.
- [6] Pujari Narahan S., Vishwakarma Avinash R., Kelkar Mayuresh K., Sttrendra Ponrathnam //e-Polymers, 2004, №049, p. 1.
- [7] Бостанджиян С.А., Боярченко В.И., Жирков П.В., Зиненко Ж.А. // Ж. прикладной механики и техн. физики, 1979, №1, с. 130.
- [8] Давтян Д.С., Пирумян П.А., Тоноян А.О., Давтян С.П. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №1, с. 405.
- [9] Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолекулярные соединения, 1974, т. 16А, №9, с. 2115.
- [10] Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолекулярные соединения, 1975, т. 17А, №2, с. 289.
- [11] Давтян С.П., Арутюнян Х.А., Шкадинский К.Г., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 29А, №12, с. 2726.
- [12] 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.
- [13] Давтян Д.С., Пирумян П.А., Багян С.Э., Закарян А.О., Тоноян А.О., Томас Маир, Давтян С.П. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №1, с. 12.