

УДК 541(64 + 127).15

А. О. Закарян, А. О. Тоноян, член-корреспондент НАН РА С. П. Давтян

Особенности формирования стационарных фронтальных режимов при радикальной полимеризации виниловых мономеров

(Представлено 20/IV 2007)

Ключевые слова: фронтальная полимеризация, стационарное состояние, гелевый эффект, адиабатический разогрев

1. **Введение.** В литературе достаточно много экспериментальных и теоретических работ [1-8], посвященных исследованию влияния различных факторов на закономерности фронтальной полимеризации. Так, например, изучено влияние высоких [1] (до 5 кбар) и низких (до десятков атмосфер) давлений, типа полимеризации [1, 3, 4], природы мономера [1, 3, 6] и инициатора [1], тепловых режимов [5, 7-9] на скорость фронта [1, 3-4, 6], структуру тепловых автоволн [7], глубину превращения [4, 5], молекулярно-массовые характеристики [2] и устойчивость [7, 9] фронтальных режимов.

Важными вопросами формирования фронтальных режимов процессов полимеризации являются первоначальное инициирование тепловых автоволн, дальнейшее распространение нестационарного фронта до установления стационарного состояния. Известно, что инициирование процессов фронтальной полимеризации осуществляется под воздействием внешнего источника тепла на локальную часть поверхности реакционной среды. На практике: наибольшее распространение нашло прямое приложение накаливаемой поверхности на торец реакционной смеси.

В литературе нет работ, посвященных исследованию инициирования полимеризационных тепловых автоволн, их формированию и установлению стационарного состояния. Цель данной работы - теоретическое исследование закономерностей формирования стационарных режимов при радикальной полимеризации виниловых мономеров.

2. Постановка задачи. Рассмотрим радикальную полимеризацию, включающую реакции: инициирования путем распада инициатора, роста и бимолекулярной гибели цепей по механизму рекомбинации.

Уравнения, описывающие изменение температуры (T), концентрации инициатора (I), мономера (M) и макрорадикалов (R), в условиях распространения одномерного фронта полимеризации могут быть записаны следующим образом:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - Q \frac{\partial M}{\partial t}, \quad (1)$$

$$-\frac{\partial I}{\partial t} = f \cdot K_i \cdot I, \quad (2)$$

$$-\frac{\partial M}{\partial t} = K_p \cdot R \cdot M, \quad (3)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = f \cdot K_i \cdot I - K_t \cdot R^2, \quad (4)$$

где t, x - время и координата фронта, c, ρ, λ - теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности, Q - тепловой эффект реакции, f - эффективность инициирования, которая в дальнейшем для простоты принимается равной единице; $K_i = K_{i0} \cdot \exp(-E_i/R_r T)$, $K_p = K_{p0} \cdot \exp(-E_p/R_r T)$, $K_t = K_{t0} \cdot \exp(-E_t/R_r T)$ - температурные зависимости констант скоростей инициирования, роста и бимолекулярного обрыва цепей; $K_{i0}, K_{p0}, K_{t0}, E_i, E_p, E_t$ - предэкспоненциальные множители и энергии активации констант скоростей реакции инициирования, роста и бимолекулярной гибели цепей, соответственно.

Начальными и краевыми условиями являются:

$$\begin{aligned} t = 0, \quad T = T_0, \quad I = I_0, \quad M = M_0, \quad R = 0 \quad \text{при всех } x > 0, \\ x = 0, \quad T = T_u \quad \text{при всех } t > 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь T_0 - начальная температура реагирующей смеси, M_0, I_0 - начальные концентрации мономера и инициатора, T_u - температура инициирования.

Система дифференциальных уравнений (1)-(4) с условиями (5) решалась численно методом разностных схем, с использованием переменного шага. При этом для метилметакрилата были использованы следующие кинетические и теплофизические параметры [10,11]: $c = 0.49 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$, $\rho = 0.94 \text{ гр/см}^3$, $\lambda = 3.6 \cdot 10^{-3} \text{ кал/с} \cdot \text{град} \cdot \text{см}$, $Q = 170 \text{ Ккал/гр}$, $K_i = 3 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-30000/R_r T) \text{ с}^{-1}$, $K_p = 8.7 \cdot 10^5 \cdot \exp(-4700/R_r T) \text{ л/моль} \cdot \text{с}$, $K_t = 1.45 \cdot 10^7 \cdot \exp(-500/R_r T) \text{ л/моль} \cdot \text{с}$.

Таким образом, предполагается, что на поверхности $x = 0$ задана постоянная температура $T(x = 0) = T_u$ и $T_u > T_0$, а в полупространстве $0 < x < +\infty$ находится реакционная среда. В результате воздействия высокой температуры происходит возбуждение приповерхностных слоев смеси мономера с инициатором. Эти слои разогреваются, инициатор разлагается и начинается экзотермическая полимеризация. Часть выделившегося тепла передается в соседние слои, где опять же в результате разогрева начинается полимеризация и таким образом происходит формирование теплых автоволн.

3. Анализ результатов численного счета. Известно, что инициирование фронтальных режимов внешним источником тепла протекает качественно неодинаково при различных значениях T_u [12, 13]. Поэтому температуру инициирования, следуя работе [14], можно охарактеризовать величиной безразмерного параметра $\sigma = (T_u - T_0)/(T_{ад} - T_0)$, где $T_{ад}$ - наибольшее значение температуры в стационарной адиабатической волне. Очевидно, что для инициирования фронтальных режимов полимеризации необходимо, чтобы $\sigma > 0$. При этом значения σ могут быть как меньше, так и больше единицы. Если $\sigma < 1$, то согласно теории горения принято говорить о режиме индукционного зажигания, а если $\sigma > 1$, то - о режиме сжигания [12, 13].

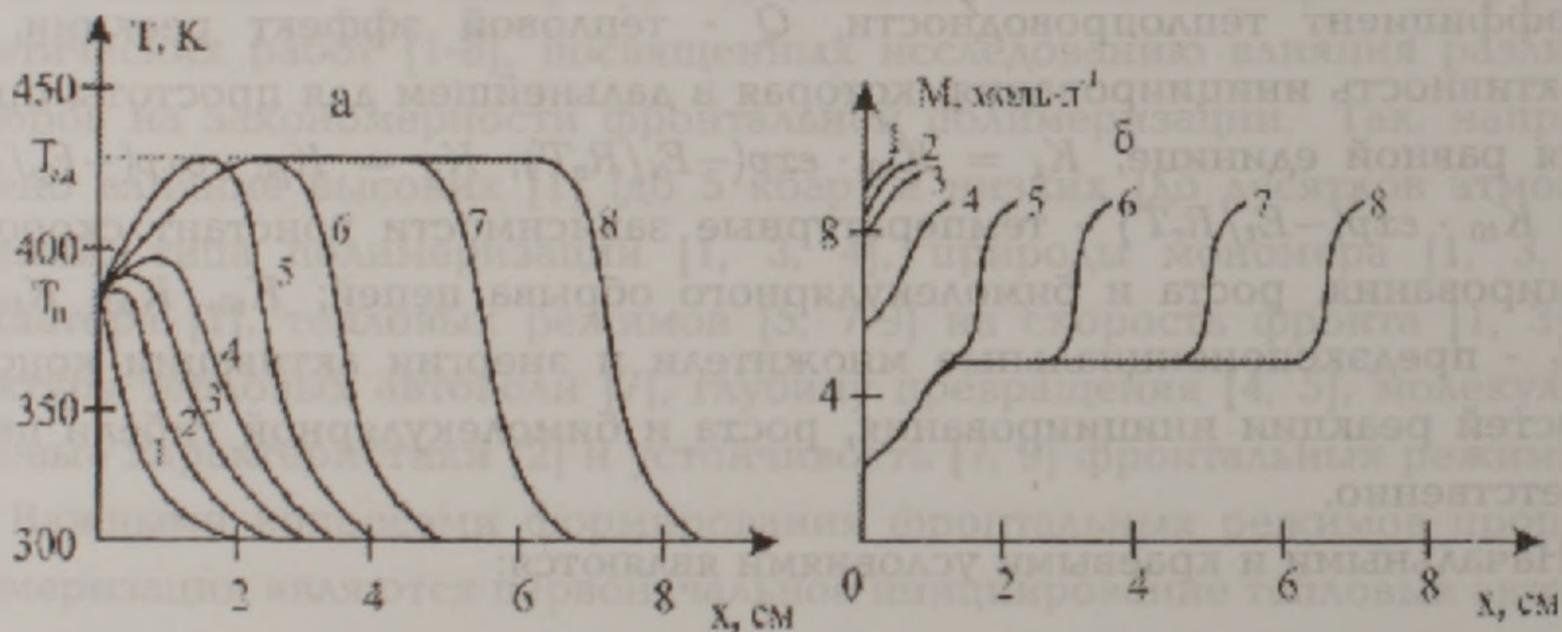


Рис. 1. Пространственно-временное распределение температуры (а) и концентрации мономера (б). t , мин: 1(1); 3(2); 13(3); 27(4); 40(5); 50(6); 56(7); 61(8); $T_0 = 300$ К, $I_0 = 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$; $M_0 = 10$ моль \cdot л $^{-1}$.

В соответствии со значениями величины σ : $\sigma > 1$, $\sigma < 1$ и $\sigma \approx 1$, рассмотрим особенности формирования нестационарных фронтальных режимов за период индукции ($t_{ин}$), соответствующий отрезку времени начиная с $t = 0$ до установления стационарного состояния. Пример формирования фронтальных режимов с установлением стационарного состояния при $\sigma < 1$ представлен на рис. 1. Здесь изображены нестационарные (кривые 1-4) и стационарные (кривые 5-8) профили температуры (рис. 1,а) и концентрации

мономера (рис. 1,б). Как видно из кривых на рис. 1,а,б, стадия инициирования полимеризационного фронта имеет индукционный характер. При этом время формирования стационарного автоволнового режима при $\sigma < 1$ зависит от значения температуры внешнего источника тепла и скорости тепловыделения за счет полимеризации. Характерной особенностью этих кривых является то, что на нестационарном участке глубина превращения (рис. 1,б) существенно больше, чем в установившемся стационарном режиме, где конверсия составляет ~ 0.45 . Подобная ситуация связана с тем, что на участке стационарного фронта высокие значения предельной температуры тепловых автоволи приводят к быстрому "выгоранию" инициатора к уменьшению времени жизни макрорадикалов и, следовательно, к снижению глубины превращения.

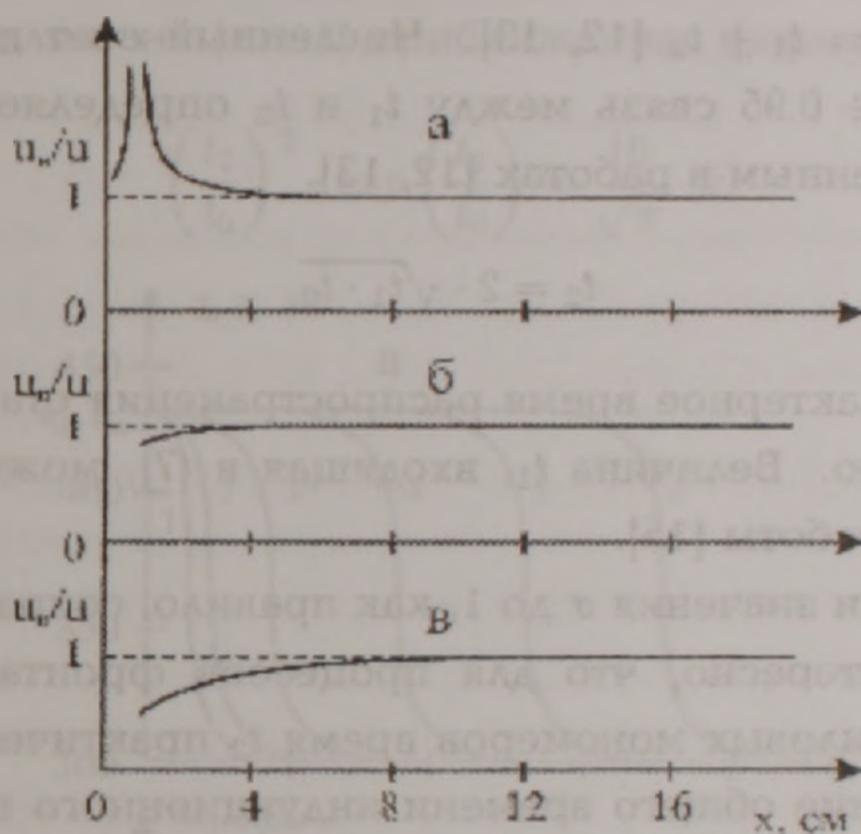


Рис. 2. Изменение отношения нестационарной скорости фронта (u_n) к стационарной u_n/u ; при значениях σ : а - $\sigma = 0,6$; б - $\sigma \approx 1$; в - $\sigma = 1,6$.

В условиях $\sigma < 1$ формированию и распространению нестационарных тепловых автоволи благоприятствуют как наличие избыточного тепла перед нестационарным фронтом (рис. 1,а), так и относительно высокие глубины превращения. Именно этими факторами можно объяснить немонотонную зависимость отношения неустановившейся скорости фронта (u_n) к стационарной (u) от x , представленную на рис. 2,а.

Рассмотрено также влияние начальных концентраций инициатора и мономера на величину индукционного периода в отсутствие и при наличии гель-эффекта.

Влияние гель-эффекта на фронтальную радикальную полимеризацию учитывали по зависимости

$$K_t^r = K_t \cdot \exp[-a(\alpha - \alpha_r)], \quad (6)$$

полученной в работах [14]. В выражении (6) K_i^r , K_i - константы скоростей бимолекулярной реакции обрыва цепей при наличии и в отсутствие гелевого эффекта, соответственно, a - параметр гелевого эффекта, α_r - глубина превращения, при которой наступает гелевый эффект.

Анализ полученных данных показывает, что гелевый эффект не влияет на сам характер зависимостей, но приводит к существенному уменьшению величины индукционного периода. Действительно, как показывает численный счет, при $\alpha_r = 0.1$ величина $t_{ин}$ составляет ~ 1.6 мин, тогда как при $\alpha_r = 0.5$ возрастает до ~ 6 мин.

Величина индукционного периода складывается из двух составляющих¹: времени формирования нестационарного фронта (t_1) и времени распространения нестационарных тепловых автоволн (t_2) до установления стационарного состояния, т.е. $t_{ин} = t_1 + t_2$ [12, 13]. Численный счет показывает, что при значениях $\sigma \approx 0.4 \div 0.95$ связь между t_1 и t_2 определяется приближенным выражением, полученным в работах [12, 13].

$$t_2 = 2 \cdot \sqrt{t_1 \cdot t_0}, \quad (7)$$

где $t_0 = \lambda\rho/cu^2$ - характерное время распространения стационарного фронта по разогретому слою. Величина t_1 , входящая в (7), может быть оценена на основании данных работы [15].

При увеличении значения σ до 1, как правило, сохраняется неравенство $t_1 > t_2 > t_0$. Интересно, что для процессов фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров время t_2 практически остается постоянным. А уменьшение общего времени индукционного периода происходит за счет уменьшения t_1 . Практическая независимость величины t_2 от σ также связана с увеличением скорости распада инициатора и его выгоранием в условиях увеличения σ .

При значениях $\sigma > 0.95$ выражение (7) неприменимо для оценки t_1 и t_2 , а при изменении σ в интервале $0.97 \leq \sigma < 1.20$ время t_1 становится равным t_2 и эти режимы характеризуются наименьшим значением индукционного периода. Профили температур и концентрации мономера при значении $\sigma \approx 1.0$ представлены на рис. 3. Из данных рис. 3,а,б следует, что действительно при $\sigma \approx 1.0$ стационарное состояние устанавливается быстрее, чем в случае $\sigma = 0.6$ (рис. 1). Зависимость $u_{ин}/u$ от x при $\sigma \approx 1.0$ представлена на рис. 2,б.

Режим инициирования, когда температура стенки (T_w) заметно превышает температуру стационарного фронта радикальной полимеризации ($\sigma =$

¹Необходимо отметить, что подобное разделение является условным, поскольку зависимость $t_{ин}$ от x имеет асимптотический характер. Поэтому в данной работе для определения t_1 и t_2 использованы принятые в работе [13] определения.

1.6), существенно отличается от процессов горения [12, 13]. Дело в том, что в данном случае из-за высоких температур инициирования (рис. 4,а) происходит мгновенное "выгорание" инициатора, приводящее к резкому увеличению скорости квадратичного обрыва радикалов и, следовательно, к незначительным глубинам превращения (рис. 4,б). Из рис 4 видно, что лишь на определенном расстоянии от горячего источника тепла, где температура существенно ниже, наблюдается ощутимое тепловыделение за счет химического источника тепла, приводящее к формированию нестационарных режимов фронтальной полимеризации. Стационарные режимы фронтальной полимеризации в данном случае устанавливаются на таком расстоянии от внешнего источника тепла, где тепловой поток намного меньше тепла, выделившегося за счет химической реакции. Для вычисления величины t_2 в работе [13] предложена ($\sigma > 1$) приближенная формула

$$\left(\frac{t_2}{t_0}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{t_2}{t_0}\right) = \frac{10}{\sqrt{\pi}} \cdot \sigma. \quad (8)$$

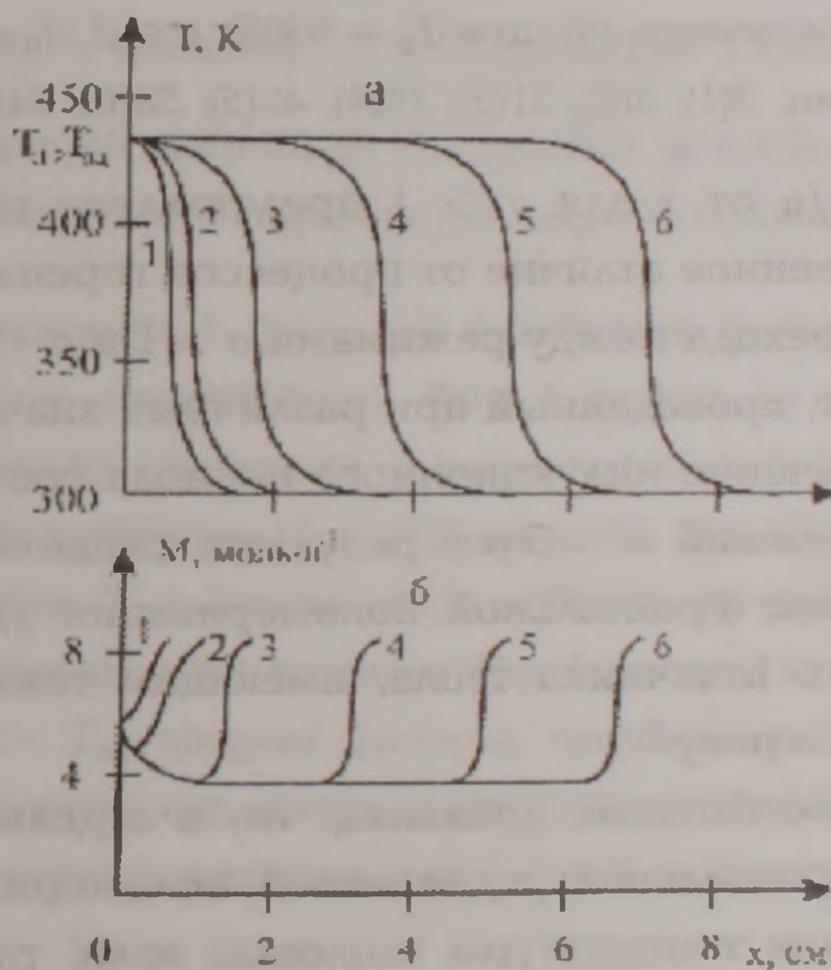


Рис. 3. Пространственно-временное распределение температуры (а) и концентрации мономера (б), при $T_0 = 300\text{K}$, $\sigma \approx 1$, и $I_0 = 10^{-2}\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $M_0 = 9\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$. t , мин: 0,5(1); 1(2); 7(3); 15(4); 21(5); 26(6).

Численный счет, проведенный в условиях варьирования σ ($\sigma > 1$), показывает, что равенство (8) для процессов фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров не выполняется.

Непригодность выражения (8) для определения величины t_2 объясняется тем, что в отличие от фронтальной радикальной полимеризации в условиях $\sigma >$

I формирование фронтальных режимов горения происходит непосредственно после включения температуры зажигания [13].

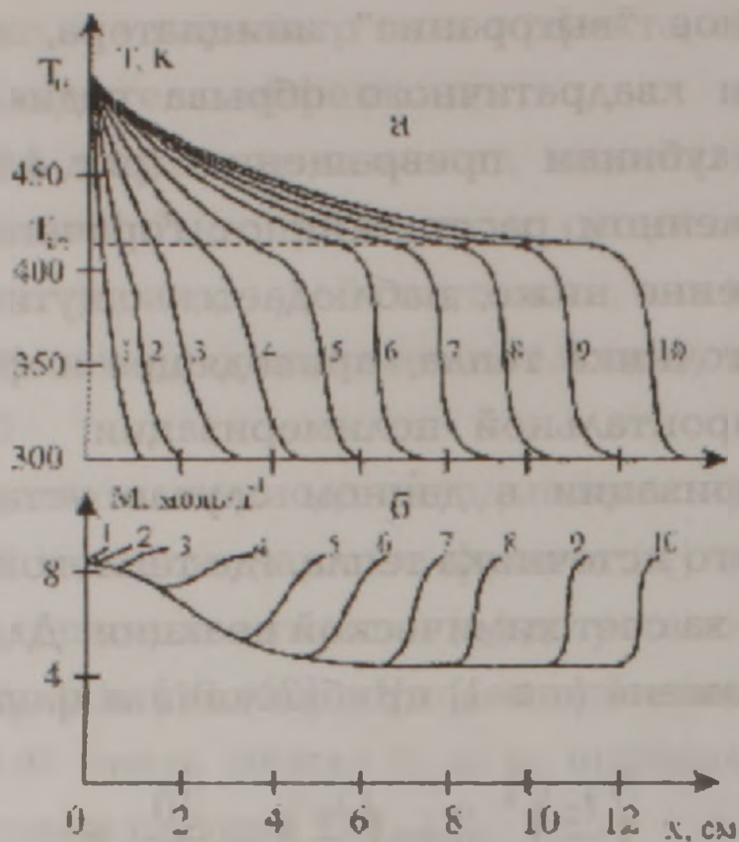


Рис. 4. Пространственно-временное распределение температуры (а) и концентрации мономера (б), при $T_0 = 330K$, $\sigma \approx 1$, $I_0 = 10^{-2} \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $M_0 = 9 \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot t$, мин: 2(1); 6(2); 21(3); 36(4); 48(5); 58(6); 64(7); 72(8); 78(9); 84(10).

Зависимость u_n/u от x для $\sigma > 1$ представлена на рис. 2,в, где также наблюдается существенное отличие от процессов горения [12, 13]. Как видно из рис. 2, резкого перехода между режимами $\sigma > 1$ и $\sigma < 1$ не существует.

Численный счет, проведенный при различных значениях σ , показывает, что минимальное значение индукционного периода соответствует интервалу $0,97 \leq \sigma \leq 1,2$ значений σ . Этот результат свидетельствует о том, что стационарные режимы фронтальной полимеризации удобнее осуществлять с помощью внешнего источника тепла, имеющим температуру, близкую к адиабатическому разогреву.

В заключение необходимо добавить, что в отдельных случаях стационарным режимам фронтальной радикальной полимеризации предшествуют затухающие колебания температуры тепловых волн, глубины превращения и скорости фронта. Причины, вызывающие кратковременную потерю устойчивости или возникновение одномерных и двумерных режимов фронтальной полимеризации, подробнее обсуждены в нашей предыдущей работе [9].

Авторы выражают благодарность фонду NFSAT-CRDF (BRAU 01.05) за финансовую поддержку в проведении данной работы.

Государственный инженерный университет Армении

А. О Закарян, А. О. Тоноян, член-корреспондент НАН РА С. П. Давтян

Особенности формирования стационарных фронтальных режимов при радикальной полимеризации виниловых мономеров

Теоретически исследована фронтальная радикальная полимеризация виниловых мономеров в нестационарной постановке. Показано, что формирование и время установления стационарного состояния полимеризационных тепловых автоволн существенно зависят от температуры инициирования (T_i). При значениях T_i меньших, чем температура адиабатического разогрева (T_{ad}), формированию фронтальных режимов благоприятствуют наличие избыточного тепла перед нестационарным фронтом и относительно высокие глубины превращения, в то время как при $T_i > T_{ad}$ стационарные режимы фронтальной полимеризации устанавливаются тогда, когда тепловой поток от внешнего источника становится существенно меньше, чем тепло, выделившееся за счет химической реакции.

Ն. Ն. Չարարյան, Ա. Ն. Տոնոյան, ՆՆ ԳԱԱ թղթակից անդամ Ս. Պ. Դավթյան

Սպացիոնար ֆրոնտային ռեժիմների ձևավորման առանձնահատկությունները վինիլային մոնոմերների օադիկալային պոլիմերացման պայմաններում

Տեսականորեն հետազոտվել է վինիլային մոնոմերների ֆրոնտային օադիկալային պոլիմերացումը ոչ սպացիոնար պայմաններում: Ցույց է տրված, որ պոլիմերացման ջերմային ալիքների սպացիոնար վիճակի ձևավորումն ու հաստատման ժամանակը էապես կախված են ֆրոնտի հարուցման ջերմաստիճանից (T_i): Այն դեպքում, երբ (T_i)-ն փոքր է սոդիաբադիկ պարագման ջերմաստիճանից (T_{ad}), ֆրոնտի առջև ավելցուկային ջերմության առկայությունն ու համեմատաբար բարձր փոխակերպման խորությունները նպաստում են ոչ սպացիոնար ռեժիմների ձևավորմանը: Իսկ $T_i > T_{ad}$ դեպքում ֆրոնտալ պոլիմերացման սպացիոնար ռեժիմները հաստատվում են այն ժամանակ, երբ արտաքին աղբյուրից ջերմային հոսքը դառնում է էապես փոքր, քան քիմիական ռեակցիայի արդյունքում անջատված ջերմությունը:

H. H. Zakaryan, A. O. Tonoyan, corresponding member of NAS RA S. P. Davtyan

Peculiarities of Forming Steady-State Frontal Regimes during Radical Polymerization of Vinyl Monomers

In this article frontal radical polymerization of vinyl monomers in non-stationary statement was theoretically analyzed. It's shown, that the formation and the time of establishment of the steady state of the polymerization heat auto wave essentially depends on the initiating temperature (T_i). If T_i is less than the temperature of adiabatic heating

(T_{ad}), the existence of excess heat ahead of non steady front and relatively high depth of conversion are favourable for the formation of frontal regimes. Whereas, at $T_i > T_{ad}$ steady states of frontal polymerization are established when the heat flow from the external source gets much less, than the heat evolved during the chemical reaction.

Литература

1. Чечило Н. М., Ениколопян Н.С. - ДАН СССР. 1974. Т.214. N 5. С. 1180.
2. Ениколопян Н.С., Кожушнер М.А., Ханукаев Б.Б. - ДАН СССР. 1974. Т.217. N 3. С. 612.
3. Сурков Н.Ф., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ДАН СССР. 1976. Т.228. N 1. С. 141.
4. Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - ДАН СССР. 1977. Т.232. N 2. С. 379.
5. Давтян С.П., Жирков В.П., Вольфсон С.А. - Успехи химии. 1984. N 2. С. 251.
6. Rojman J.A. - J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 6285.
7. Davtyan S.P., Hambartsumyan A.F., Davtyan D.S., Tonoyan A.O. et all - European Polym. J. 2002. V.38. P.2423.
8. Pujari N.S., Vishwararma A.R., Kelkar M.K., Ponrathnam S. - e-Polymers. 2004. N 049.
9. Давтян Д.С., Пирумян П.А., Багян С.Э., Закарян А.О., Тоноян А.О., Маир Томас, Давтян С.П. - Хим. журн. Армении. 2006. Т. 59. N 4. С. 22.
10. Багдасарян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М. Изд. АН СССР. 1966.
11. Давтян С.П. Неизотермические методы синтеза полимеров. I. Теория и практика процессов адиабатической полимеризации, Ереван. Асогик. 2004.
12. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И., Шкадинский К.Г. - Журн. прикл. механики и техн. физики. 1969. N 5. С. 42.
13. Шкадинский К.Г. - Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7. N 3. С. 332.
14. Мержанов А. Г. Тепловые волны в химии. Препринт ОИХФ АН СССР. 1978.
15. Аверсон А.Э., Барзикин В.В., Мержанов А.Г. - Инж. -физ. журн. 1965. Т. 9. N 2. С. 37.