

УДК 541.64:536.7:542.952

ДВУХФАЗНАЯ ФРОНТАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ¹

© 2006 г. Л. П. Холпанов, С. Е. Закиев, А. Д. Помогайло

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 25.01.2005 г.

Принята в печать 06.07.2005 г.

Предложена математическая модель двухфазной фронтальной полимеризации в движущемся слое превращения. С помощью дробного дифференциально-интегрального исчисления получено аналитическое решение для температур в окрестности раздела фаз (плавление–полимеризация) и зависимость температуры во фронте от скорости движения границы фазового перехода. Найдена формула для скорости движения фронта, согласующаяся с результатами эксперимента, и предложен метод оценки эффективной энергии активации фронтальной полимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

Фронтальная полимеризация как процесс превращения мономера в полимер в локализованной реакционной зоне и в послойном режиме, распространяющийся по всему объему, известна сравнительно давно. Осуществление полимеризационных превращений во фронтальном режиме в конденсированной фазе имеет целый ряд преимуществ по сравнению с традиционной полимеризацией в объеме, в основном связанных с низкими энергетическими затратами, однородностью формирующегося полимера, высокими скоростями процесса и с его экологической привлекательностью.

Известные системы, полимеризующиеся в автоволновом режиме, относятся к высокоэнергетическим процессам, при которых теплота реакции превосходит тепловые потери [1]. Особенно это относится к фронтальной полимеризации металлосодержащих мономеров, обнаруженной сравнительно недавно на примере акриламидных комплексов нитратов различных металлов [2–4].

С одной стороны, это первый пример чисто термического инициирования фронтальной полимеризации в конденсированной фазе, а с другой –

наиболее удобный способ получения макромолекулярных металлокомплексов и на их основе металлических нанокомпозитов, нашедших широкое применение в многочисленных областях практической деятельности [5].

До сих пор нет четких представлений о химизме процесса – механизме инициирования, особенностях стадий роста и обрыва цепей. Так, в основу кинетической схемы твердофазной полимеризации независимо от способа инициирования положены [6, 7] следующие предпосылки: пространственное перемещение растущих цепей и их столкновение с молекулами мономера происходит лишь в результате актов роста цепи (из-за почти полного отсутствия поступательной диффузии реагирующих частиц); неоднородности кристаллической решетки, после прохождения фронта реакции и остывания прореагировавшей массы (дислокации, трещины, вакансии т.п.), а также окклюзия растущих частиц являются местами обрыва растущих цепей; анизотропия реакционной способности макромолекул, растущих в кристаллической решетке, определяет их преимущественный рост вдоль одной из кристаллографических осей. На примере фронтальной полимеризации акриламидных комплексов нитрата Co(II) получен ряд экспериментальных доказательств [8] того, что инициирующими являются свободнорадикальные частицы NO_2 , образующиеся непосредственно в движущемся фронте расплава полимеризующейся системы (*in situ nascendi*).

¹Работа подготовлена к 70-летию Вадима Исааковича Иржака.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32634 и 05-03-32254).

E-mail: kholp@icp.ac.ru (Холпанов Леонид Петрович).

Практически не исследованы основополагающие проблемы, относящиеся к температурным характеристикам режима самораспространяющейся тепловой волны – временной зависимости распределения температуры и ее градиента на границе, во фронте и за фронтом полимеризации. Другими словами, нет представлений об изменении температуры в выбранной точке во времени, определяющей скорость движения фронта полимеризации.

В настоящей работе основное внимание уделено новому подходу к расчету математической модели фронтальной полимеризации твердого кристаллического мономера в движущемся слое превращения, а именно метода, использующего современные достижения в области двухфазного сопряженного теплообмена с фазовыми превращениями.

МОДЕЛЬ ДВУХФАЗНОГО СОПРЯЖЕННОГО ТЕПЛООБМЕНА

Фронтальная полимеризация реализуется при специфической комбинации теплофизических характеристик полимеризующейся среды. Температура фронта полимеризации определяется энталпией реакции, теплоемкостью и плотностью реакционной среды, тепловыми потерями, поэтому при анализе и оптимизации стационарного распространения фронта реакции кроме структурных факторов полимеризующегося мономера должны учитываться как кинетические, так и теплофизические параметры системы.

В свою очередь особенность сопряженного двухфазного теплообмена состоит в том, что уравнения сохранения энергии необходимо решать для каждой фазы при условии сопряжения на границе раздела фаз [9]. Иными словами, речь идет о теплопереносе через границу, разделяющую две фазы с разной температурой. Только такой подход позволяет учесть влияние каждой фазы на полимеризацию [10], хотя и в этом подходе имеются свои пробелы, например, не учитывается влияние концентрационных полей на температурные и т.д.

При полимеризации акриламидного комплекса нитрата кобальта Co(II) тепловая волна распространялась при внесении теплового возмущения на короткий (не более 10 с) период в концевую часть спрессованного из металломономера

образца в виде цилиндра [2–4, 8]. Реакция сопровождается изменением цвета, что позволяет контролировать ее ход визуально по перемещению границы окрашивания по образцу.

Кинетические кривые фронтальной полимеризации включают два участка, соответствующие неустановившемуся и стационарному режиму распространения волны [8]. Однако независимо от температуры инициирования (“зажигания”) наблюдается постоянная скорость процесса [3, 8]. Важно, что полимеризации предшествует фронт плавления металломономера, позади зоны максимальной температуры происходит интенсивное охлаждение сформированной металлополимерной матрицы, физико-химическая конверсия завершается образованием твердого полимера. Взрывное разложение предотвращается быстрым остыванием заполимеризованной матрицы после прохождения фронта расплава.

В литературе известны подходы к расчету фронтальной полимеризации [11–13], в том числе и в реакторах [14], но все они базируются на математических моделях фронтальной полимеризации с позиции однофазной задачи. Другими словами, в математической постановке задачи заранее предполагается, что обе фазы, разделенные фронтом, имеют одну и ту же температуру, хотя и принимается во внимание взаимное влияние концентрационных и тепловых полей. Основной недостаток такого подхода – не учитывается влияние разности температур фаз, разделенных фронтом, что в принципе исключает возможность определения скорости движения слоя полимеризации, которая, как показано в настоящей работе, может быть определена как разность тепловых потоков на границе двух фаз.

Математическая модель двухфазного сопряженного теплообмена, осложненного фазовыми переходами в движущемся узком слое, что имеет место при фронтальной полимеризации, сформулирована как одномерная сопряженная двухфазная задача для двух полупространств с источником тепловыделения на их движущейся границе сопряжения (задача Стефана). Инициация фронтального режима в ней моделируется температурной ступенькой на границе сопряжения в момент времени $t = 0$. Рассмотрен случай, когда реагирующий тонкий слой окружен расплавом, который движется вместе с ним с той же скоро-

стью. В первом приближении эту картину можно описать как вынос тепла жидкой фазой из каждого элементарного объема системы пропорционально градиенту и скорости фронта.

Таким образом, в данной модели рассматривается конвективный перенос тепла со скоростью dy/dt , изменяющейся со временем. В рамках данного подхода математическая формулировка модели имеет вид

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial T}{\partial t} - \alpha_1 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{dy}{dt} \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \\ \frac{\partial T}{\partial t} - \alpha_0 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{dy}{dt} \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \\ -\infty < x \leq y(t), \quad t > 0; \quad y(t) \leq x < \infty, \quad t > 0 \\ T(-\infty, t) = T_1 (\equiv \text{const}); \quad T(\infty, t) = T_0 (\equiv \text{const}) \\ T(x, 0) = \begin{cases} T_1, & -\infty < x < y(0); \\ T_0, & y(0) < x < \infty \end{cases}; \\ T(y(t) - 0, t) = T(y(t) + 0, t) \\ \alpha_1 \frac{\partial T}{\partial x} (y(t) - 0, t) = \frac{Q dy}{c dt} + \alpha_0 \frac{\partial T}{\partial x} (y(t) + 0, t) \end{array} \right\} (1)$$

Отметим, что тепловыделение в системе (1) учитывается только во фронте волны и составляет тепловое соотношение для градиентов на границе сопряжения. Тепловыделение связано непосредственно со скоростью фронта, тем самым его связь с температурой и другими термодинамическими потенциалами требует введения соотношений, которые находятся из эксперимента или из макрокинетических уравнений. Независимо от этого такой подход в сочетании с результатами исследований модели позволяет провести также и оценку энергии активации процесса (построив зависимость логарифма скорости тепловыделения от обратной температуры во фронте), изменяющейся от времени.

Введем специальное обозначение β для скорости фронта, определяемое непосредственно из условия

$$y(t) = \int_0^t \beta(\tau) d\tau,$$

а также безразмерную температуру (сохраняя за ней прежнее обозначение T) и безразмерную константу F

$$T \rightarrow \frac{T - T_0}{(Q/c)}, \quad F = \frac{(T_1 - T_0)c}{Q}$$

Система (1) примет вид

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial T}{\partial t} - \alpha_1 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \beta \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \\ \frac{\partial T}{\partial t} - \alpha_0 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \beta \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \\ -\infty < x \leq y(t), \quad t > 0; \quad y(t) \leq x < \infty, \quad t > 0 \\ T(-\infty, t) = F (\equiv \text{const}); \quad T(\infty, t) = 0 \\ T(x, 0) = \begin{cases} F, & -\infty < x < 0 \\ 0, & 0 < x < \infty \end{cases}; \\ T(y(t) - 0, t) = T(y(t) + 0, t) \\ \alpha_1 \frac{\partial T}{\partial x} (y(t) - 0, t) = \beta(t) + \alpha_0 \frac{\partial T}{\partial x} (y(t) + 0, t) \end{array} \right\} (2)$$

Рассмотрим теперь коммутирующие с функцией $y = y(t)$ и оператором $\partial/\partial x$ операторы для проведения таких преобразований:

$$e^{y \frac{\partial}{\partial x}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} y^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(y \frac{\partial}{\partial x} \right)^n,$$

$$e^{-y \frac{\partial}{\partial x}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} y^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(y \frac{\partial}{\partial x} \right)^n$$

Как видно

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} e^{y \frac{\partial}{\partial x}} T &= \sum_{n=0}^{\infty} \beta \frac{y^n}{n!} \frac{\partial^{n+1} T}{\partial x^{n+1}} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{y^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \\ &= e^{y \frac{\partial}{\partial x}} \left(\beta \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t} \right) T \end{aligned}$$

Используя метод, изложенный в работе [15], систему (2) приведем к виду

$$\left. \begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} - \alpha_1 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) e^{y(t) \frac{\partial}{\partial x}} T = 0; \\ & \left(\frac{\partial}{\partial t} - \alpha_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) e^{y(t) \frac{\partial}{\partial x}} T = 0 \\ & -\infty < x \leq y(t), \quad t > 0; \quad y(t) \leq x < \infty, \quad t > 0 \\ & T(-\infty, t) = F(\text{const}); \quad T(\infty, t) = 0 \\ & T(x, 0) = \begin{cases} F, & -\infty < x < 0 \\ 0, & 0 < x < \infty \end{cases}; \\ & T(y(t) - 0, t) = T(y(t) + 0, t) \\ & \alpha_1 \frac{\partial T}{\partial x}(y(t) - 0, t) = \beta(t) + \alpha_0 \frac{\partial T}{\partial x}(y(t) + 0, t) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Будем искать функцию T :

$$T(x, t) = \theta(x - y(t), t) = e^{-y(t) \frac{\partial}{\partial x}} \theta(x, t)$$

Тогда система (3) будет выглядеть так:

$$\left. \begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} - \alpha_1 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \theta = 0; \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} - \alpha_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \theta = 0 \\ & -\infty < x \leq y(t), \quad t > 0; \quad y(t) \leq x < \infty, \quad t > 0 \\ & \theta(-\infty, t) = F(\text{const}); \quad \theta(\infty, t) = 0 \\ & \theta(x, 0) = \begin{cases} F, & -\infty < x < 0 \\ 0, & 0 < x < \infty \end{cases}; \\ & \theta(0-, t) = \theta(0+, t) \\ & \alpha_1 \frac{\partial \theta}{\partial x}(0-, t) = \beta(t) + \alpha_0 \frac{\partial \theta}{\partial x}(0+, t) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Отметим, что вспомогательная задача к системе (4)

$$\left. \begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} - \alpha_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \theta = 0, \quad 0 \leq x < \infty, \quad t > 0 \\ & \theta(x, 0) = \theta(\infty, t) = 0; \quad \theta(0, t) = h(t) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

имеет известное решение, представляющее в виде функции вероятности (erfc) [15]

$$\left. \begin{aligned} & \theta(x, t) = \\ & = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_0(t-\tau)}} \right) h(\tau) d\tau \equiv e^{-\frac{x}{\sqrt{\alpha_0} \partial t^{1/2}}} h(t) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

(пояснение функции $h(t)$ будет приведено ниже, см. уравнение 18)), а для определения $\frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}}$ согласно работе [16], введен интеграл дробного порядка α :

$$J^\alpha f(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^t \frac{f(\tau)}{(t-\tau)^{1-\alpha}} d\tau, \quad t > 0, \quad \alpha > 0,$$

где Γ – гамма-функция по переменной α , а дробная производная Римана–Лиувилля произвольного неотрицательного порядка $m-1 < \alpha < m$ (m – натуральное число) представлена в виде

$$\frac{d^\alpha}{dt^\alpha} = \frac{d^m}{dt^m} J^{m-\alpha}$$

Легко проверить, например, воспользовавшись преобразованием Лапласа–Карсона [17], что оператор, введенный в правой части (6), коммутирует с оператором $\partial/\partial t$ и обладает свойством

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{-\frac{x}{\sqrt{\alpha_0} \partial t^{1/2}}} h(t) = -\frac{1}{\sqrt{\alpha_0} \partial t^{1/2}} \frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} e^{-\frac{x}{\sqrt{\alpha_0} \partial t^{1/2}}} h(t) \quad (7)$$

Из соотношения (7) непосредственно следует, что выражение (6) является решением системы (5). При $x \rightarrow 0$ от уравнения (7) приходим к выражению

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial \theta}{\partial x}(0+, t) = -\frac{1}{\sqrt{\alpha_0} \sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{dt}} \int_0^t \frac{h(\tau) d\tau}{\sqrt{t-\tau}} = \\ & = -\frac{1}{\sqrt{\alpha_0} \partial t^{1/2}} h(t) = -\frac{1}{\sqrt{\alpha_0} \partial t^{1/2}} \theta(0, t) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Таким образом, решение задачи с ненулевыми граничными условиями

$$\left. \begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} - \alpha_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \theta = 0, \quad -\infty \leq x < 0, \quad t > 0 \\ & \theta(x, 0) = \theta(\infty, t) = F; \quad \theta(0, t) = h(t) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

имеет вид

$$\theta(x, t) = F \operatorname{erf}\left(\frac{-x}{2\sqrt{\alpha_1}t}\right) + e^{-\frac{x}{\sqrt{\alpha_1}t^{1/2}}} h(t), \quad (10)$$

и, значит

$$\frac{\partial}{\partial x} \theta(x, t) = -F \frac{e^{-\frac{x^2}{4\alpha_1 t}}}{\sqrt{\pi\alpha_1 t}} + \frac{1}{\sqrt{\alpha_1}} \frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} e^{-\frac{x}{\sqrt{\alpha_1}t^{1/2}}} h(t) \quad (11)$$

Устремляя в выражении (11) $x \rightarrow 0$, получим

$$\frac{\partial \theta}{\partial x}(0, t) = -\frac{F}{\sqrt{\pi\alpha_1 t}} + \frac{1}{\sqrt{\alpha_1}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{h(\tau) d\tau}{\sqrt{t-\tau}} \quad (12)$$

Так как в соответствии с формулой (10) имеет место $\theta(0, t) = h(t)$, и при любой численной константе C , согласно правилам дробного дифференцирования, выполняются условия

$$\frac{d^{1/2} C}{dt^{1/2}} = \frac{C}{\sqrt{\pi t}}, \quad \frac{d^{1/2}}{dt^{1/2}} \left(\frac{C}{\sqrt{t}} \right) = 0, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial x}(0^-, t) &= \frac{1}{\sqrt{\alpha_1}} \left(-\frac{d^{1/2} F}{dt^{1/2}} + \frac{d^{1/2}}{dt^{1/2}} h(t) \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\alpha_1}} \frac{d^{1/2}}{dt^{1/2}} F(-F + \theta(0, t)) \end{aligned} \quad (14)$$

Следовательно, на основании выражений (6), (10), (8) и (14) решение системы (4) имеет вид

$$\theta(x, t) = \begin{cases} F \operatorname{erf}\left(\frac{-x}{2\sqrt{\alpha_1}t}\right) + e^{-\frac{x}{\sqrt{\alpha_1}t^{1/2}}} h(t), & x < 0 \\ e^{-\frac{x}{\sqrt{\alpha_1}t^{1/2}}} h(t), & x \geq 0 \end{cases} \quad (15)$$

При этом должно выполняться соотношение

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{h(\tau) d\tau}{\sqrt{t-\tau}} = \frac{\beta(t)}{\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_0}} + \frac{\sqrt{\alpha_1} F}{\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_0}} \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \quad (16)$$

В соответствии с условием (13), уравнение (16) определяет функцию $h(t)$ с точностью до слагаемого C/\sqrt{t} . Тем самым

$$h(t) = \frac{1}{\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_0}} \left(\frac{C}{\sqrt{t}} + \sqrt{\alpha_1} F + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{\beta(\tau) d\tau}{\sqrt{t-\tau}} \right)$$

Поскольку температура во фронте не может принимать бесконечное значение, в том числе и в начальный момент времени, окончательно имеем

$$\begin{aligned} \theta(0, t) &= h(t) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_0}} \left(\sqrt{\alpha_1} F + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{\beta(\tau) d\tau}{\sqrt{t-\tau}} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

Таким образом, если ввести

$$h(t) = \frac{\sqrt{\alpha_1} F}{\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_0}} + h_0(t), \quad (18)$$

то решение (4) можно записать в виде

$$\theta(x, t) = \begin{cases} \frac{F}{\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_0}} \left(\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_0} \operatorname{erf}\left(\frac{-x}{2\sqrt{\alpha_1}t}\right) \right) + e^{-\frac{x}{\sqrt{\alpha_1}t^{1/2}}} h_0(t), & x < 0 \\ \frac{\sqrt{\alpha_1} F}{\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_0}} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_1}t}\right) + e^{-\frac{x}{\sqrt{\alpha_1}t^{1/2}}} h_0(t), & x \geq 0 \end{cases} \quad (19)$$

При этом должно выполняться

$$h_0(t) = \frac{1}{\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_0}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{\beta(\tau) d\tau}{\sqrt{t-\tau}} \quad (20)$$

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведем сравнение результатов расчета предлагаемой модели с экспериментальными данными.

В представляемых ниже примерах расчета выбраны следующие значения параметров в соответствии с работами [18–20]: $\alpha_0 = 1.4231 \times 10^7 \text{ м}^2/\text{с}$, $\alpha = 1.1709 \times 10^7 \text{ м}^2/\text{с}$, $T_0 = 450 \text{ К}$, $T = 490 \text{ К}$, $Q = 1.19 \times 10^5 \text{ Дж/кг}$, $c = 1.1 \times 10^3 \text{ Дж/кг К}$. Рассматриваемый временной интервал везде одинаков и составляет 0–19.6 с. Он выбран в качестве типичного, исходя из экспериментальных данных.

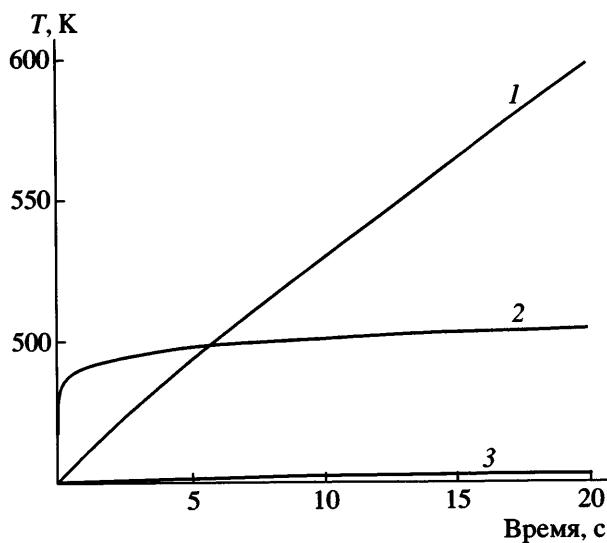


Рис. 1. Температура фронта для $T_G = 10$, $v_G = 0.9$ (1); $T_G = 40$, $v_G = 0.1$ (2); $T_G = 1$, $v_G = 0.2$ (3).

Для выяснения принципиальных моментов функцию h_0 , определяемую в формулах (17), (18) и (20), достаточно выбрать монотонной. При этом необходимо рассмотреть как минимум три случая – возрастания, убывания и постоянной функции. Желательно также, чтобы от данной функции легко находились дробные интегралы и производные. Поэтому для ее аппроксимации была выбрана зависимость вида

$$h_0 = T_G t^{v_G},$$

где T_G , v_G – константы, подобранные в соответствии с экспериментальными результатами.

Рассмотрены три случая, которые описывают три качественно различные ситуации. Случай 1 характеризуется значением параметров $T_G = 10$, $v_G = 0.9$; случай 2 – значениями $T_G = 40$, $v_G = 0.1$; случай 3 – значениями $T_G = 1$, $v_G = 0.2$. На рис. 1 показано изменение температуры во фронте для каждого из этих случаев. Для первого (кривая 1) свойственен практически линейный рост температуры. Во втором случае по истечении очень малого промежутка времени температура достигает некоторого значения (кривая 2) и далее практически не меняется. Здесь, по существу, отражена специфика выхода на стационарный тепловой режим полимеризации. Для третьего случая (кривая 3) характерно отсутствие скачка по температуре, что соответствует отсутствию инициирования фронтальной полимеризации.

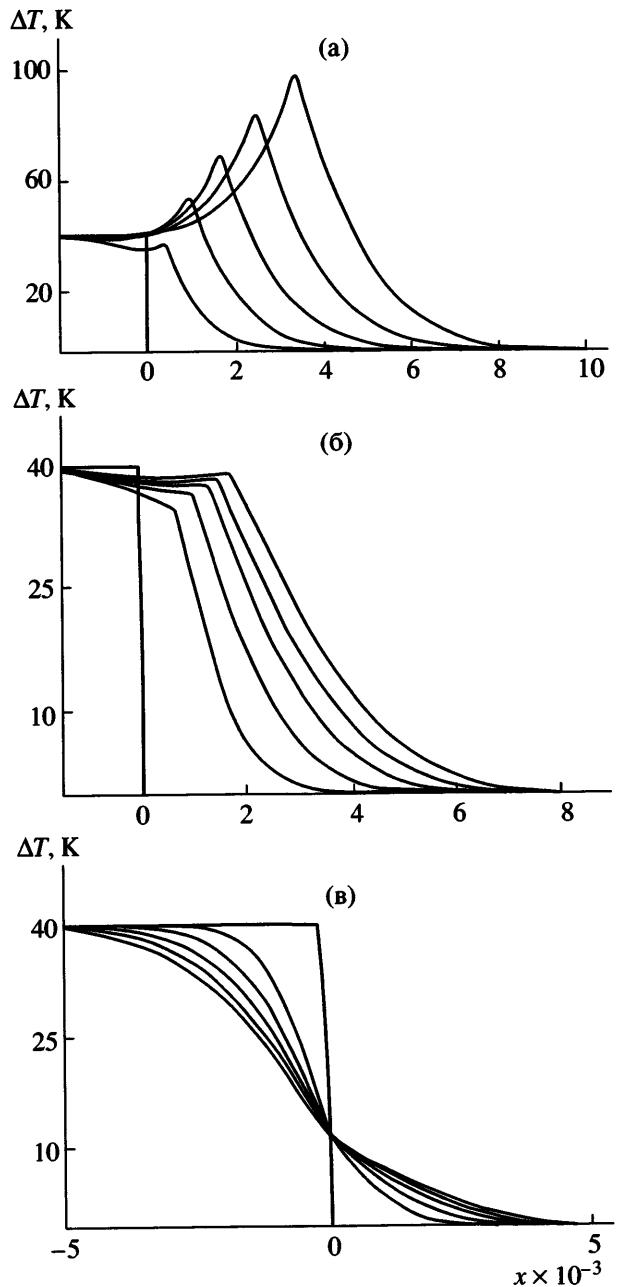


Рис. 2. Распределение температуры в различные моменты времени в интервале 0–19.6 с при $T_G = 10$, $v_G = 0.9$ (а); $T_G = 40$, $v_G = 0.1$ (б); $T_G = 10$, $v_G = 0.9$ (в).

Особенности распределения температуры во времени хорошо видны при сравнении рис. 2а, 2б, 2в. Специфика температурного фронтального режима для первого случая, представленная на рис. 2а, носит ярко выраженный нестационарный характер, при котором зона повышенной температуры в окрестности фронта постепенно расширяется в своих размерах.

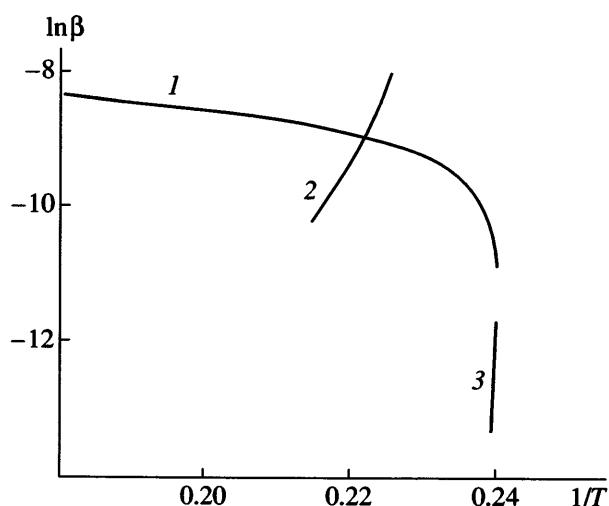


Рис. 3. Зависимость $\ln(\beta(t))$ от $1/T$ при $T_G = 10$, $v_G = 0.9$ (1); $T_G = 40$, $v_G = 0.1$ (2); $T_G = 1$, $v_G = 0.2$ (3).

Характер температурного фронтального режима для второго случая (рис. 2б) принципиально иной. Он достаточно близок к типичному квазистационарному распространению фронта полимеризации, причем без хоть сколько-то заметной зоны повышенной температуры в окрестности фронта. Случай 3, как видно из рис. 2в, характеризует вырождение самого теплового фронтального режима полимеризации. В отсутствие инициации процесса самораспространения (как это было отмечено при обсуждении рис. 1) изначально резко выраженный тепловой фронт быстро деформируется с течением небольшого промежутка времени.

Вопрос об использовании зависимости $\ln(\beta(t))$ от обратной температуры фронта ($1/T$) для определения эффективной энергии активации процесса требует пояснения. Известно, что ее находят по уравнению Аррениуса, преобразованному для скорости химического превращения, путем построения зависимости $\ln\omega(T)$ от $1/T$, где $\omega(T)$ – скорость химического превращения [21]. Для простых реакций, протекающих в одну стадию, энергия активации характеризует возможность реагирующих частиц вступить в реакцию. В случае сложных реакций она является некоторой функцией энергий активации, ее отдельных стадий, поэтому и носит название эффективной или эмпирической энергией активации.

Известно также, что на границе раздела фаз температура имеет постоянное значение. По ус-

ловию задачи, что соответствует реальному случаю фронтальной полимеризации, за счет химического превращения с учетом теплофизического изменения состояния двухфазной системы, граница раздела фаз движется с изменяющейся на ней со временем температурой. Постоянное значение температуры на движущейся границе связано со скоростью химического превращения. Согласно уравнению Аррениуса, скорость последнего также изменяется с температурой во времени. Следовательно, с изменением скорости химического превращения меняется и скорость движения границы раздела. Поэтому, если построить зависимость логарифма скорости движения границы раздела от обратной температуры, можно определить эффективную энергию активации полимеризации.

На рис. 3 представлена зависимость $\ln\beta(t)$ от обратной температуры фронта $1/T$ для рассмотренных выше случаев. Отметим, что интервал изменения температуры – свой для каждого из рассматриваемых случаев. Наибольшим он является в первом случае (кривая 1). Однако, как и следует ожидать, это действительно кривая линия, в то время как для случаев 2 (кривая 2) и 3 (кривая 3) зависимости близки к линейным. Интересно отметить, что значение энергии активации для третьего случая (кривая 3) существенно больше, чем для второго. Это соответствует известным представлениям о том, что достаточно большое значение энергии активации является одной из главных причин трудности инициирования самораспространения теплового фронта. Следует также отметить, что наличие в такой зависимости двух наклонов дает основание предположить, что процесс фронтальной полимеризации протекает в две стадии.

Учитывая сказанное выше, проведем сравнение эффективной энергии активации, рассчитанной по традиционному методу через зависимость изменения скорости процесса от температуры и по предложенному методу. Эффективная энергия активации по температурной зависимости, определенная на основании экспериментальных данных работы [8], составила 1640 Дж/моль, а по предложенному методу (из рис. 3, кривая 2) – 1450 Дж/моль; относительная погрешность 11.4%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характерной особенностью современных исследований сложных эволюционных процессов, таких как двухфазная фронтальная полимеризация в движущемся слое превращения, расширяет экспериментальные возможности изучения этих процессов, с одной стороны, а с другой, – намечает пути учета влияния концентрационных полей на тепловые также в двухфазной постановке задачи. Предложенная методика, хотя и является первым шагом в изучении фронтальной полимеризации с позиции двухфазного сопряженного теплообмена, но уже на этой стадии исследования дает возможность достаточно детально понять особенности фронтального распространения тепловой волны с узкой зоной интенсивного тепловыделения в течение некоторого выбираемого периода времени. В рамках модели можно проследить за различными степенями роста температуры во фронте реакции в связи с развитием – вырождением фронтального режима. Она позволяет описывать отдельную стадию структурой волны в небольшой окрестности движущейся границы сопряжения в выбранный характерный временной период. Такой возможности лишены многие известные модели, в которых сконцентрировано внимание на величине и характере изменения скорости фронта, а температура во фронте волны оценивается весьма усредненно. Важным достоинством данного подхода является также его формальная четкость, связанная с возможностью получения аналитического решения. Во многом такая прозрачность обязана развитию идеи использования при анализе сопряженных задач с неизвестной движущейся границей аппарата дробного дифференциально-интегрального исчисления [15]. Полагаем, что развитая методология применима и к более широкому кругу объектов, нежели фронтальная полимеризация, например, для описания процессов горения конденсированных систем, зонной плавки с движущейся границей расплава и твердого вещества и т. п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pojman J.A., Fortenberry D.L., Ilashenko V.M. // Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth. 1997. V. 6. № 3. P. 335.
2. Помогайло А.Д., Давтян С.П., Томчак А.А., Джардималиева Г.И., Савостьянов В.С., Иванченко П.А. // Мат. VIII Всесоюз. симп. по горению и взрыву. Кинетика и горение. Черноголовка, 1986. С. 8.
3. Савостьянов В.С., Помогайло А.Д., Давтян С.П., Крицкая Д.А. // Тез. докл. XVI Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Красноярск, 1987. Ч. 1. С. 189.
4. Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D., Volpert V.A. // J. Inorg. Organometal. Polymers. 2002. V. 12. № 1–2. C. 1.
5. Wöhrle D., Pomogailo A.D. Metal Complexes and Metals in Macromolecules. Synthesis, Structures and Properties. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. P. 667.
6. Berlin Al.Al., Trofimova G.M., Pakhomova L.K., Prut E.V., Barkalov I.M., Kuzmina S.S., Enikolopyan N.S., Goldanskii V.I. // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 2323.
7. Семенов Н.Н. Химия и технология полимеров. 1960. № 7–8. С. 196.
8. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 437.
9. Холпанов Л.П., Шкадов В.Я. Гидродинамика с поверхностью раздела. М.: Наука, 1990.
10. Холпанов Л.П., Закиев С.Е., Помогайло А.Д. // Докл. РАН. 2004. Т. 395. № 2. С. 211.
11. Шкадинская Г.В., Шкадинский К.Г. // Докл. РАН. 2004. Т. 397. № 3. С. 358.
12. Davtyan S.P., Hambartsumyan A.F., Davtyan D.S., Tonoyan A.O., Hayrapetyan S., Bagyan S.H., Manukyan L.S. // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. P. 2423.
13. Merzhanov A.G., Stolin A.M., Yukhvid V.I., Ponomarev V.I., Stelmsakh L.S. // Int. J. Self-Propagation High-Temp. Synth. 2002. V. 11. № 1. P. 45.
14. Жижин Г.В. Макрокинетика в реакторах фронтальной полимеризации. СПб.: Политехника, 1992. С. 129.
15. Холпанов Л.П., Закиев С.Е., Федотов В.А. // Теорет. основы хим. технол. 2003. № 2. С. 1.
16. Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. Минск: Наука и техника, 1987.
17. Диткин В.А., Прудников А.П. Операционное исчисление. М.: Высшая школа, 1966.

18. Теплофизические и реологические характеристики полимеров. Справочник под ред. Ю.С. Липатова. Киев: Наукова думка, 1977.
19. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Н. Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 1999. С. 274.
20. Быкова Т.А., Лебедев Б.В., Ларина В.Н., Цветкова Л.Я., Джардимилаева Г.И., Розенберг А.С., Помогайло А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 921.
21. Эмануэль Н.М., Кнорре А.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1962. С. 413.

Two-Phase Frontal Polymerization of Metal-Containing Monomers

L. P. Kholpanov, S. E. Zakiev, and A. D. Pomogailo

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—A mathematical model of two-phase frontal polymerization in a moving conversion layer is proposed. Using fractional differential-integral calculus, an analytical solution for temperatures in the vicinity of the phase boundary (melting–polymerization) and the dependence of temperature at the front on the rate of the motion of the phase transition boundary are obtained. A formula for the front advancement rate that agrees with the experimental results is found, and a method for estimating the effective activation energy of frontal polymerization is proposed.