

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев. Кинетика и катализ, 1972, **13**, 1367.
2. D. W. Gregg, S. J. Thomas. J. Appl. Phys., 1968, **39**, 9, 4399.
3. K. D. Stuart, P. H. Dawson, G. H. Kimbell. J. Appl. Phys., 1972, **43**, 3, 1022.
4. Е. Б. Гордон, В. С. Павленко и др. ЖЭТФ, 1972, **63**, 1159.
5. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
6. A. L. Myerson, F. R. Taylor, P. L. Hanst. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 5, 1309.
7. W. R. Wood, J. Heiklen. J. Phys. Chem., 1971, **75**, 7, 861.
8. G. Hancock, I. W. M. Smith. Chem. Phys. Letters, 1969, **3**, 8, 573.
9. А. Вайсбергер и др. Органические растворители. М., 1958.
10. F. R. Taylor, A. L. Myerson. VII-th Symposium on Combustion, 1959, p. 72.
11. A. Sharma, J. P. Padur, P. Warnock. J. Chem. Phys., 1965, **43**, 6, 2155.
12. C. J. Halstead, B. A. Thrush. Proc. Roy. Soc., 1966, **A295**, 363.
13. M. D. Gaultier. C. R. Acad. Sci., 1972, **274**, Ser. B—485.
14. А. Гейдон. Спектроскопия пламен. М., ИЛ., 1959.
15. I. Wieder, R. Neiman, A. Rodgers. Appl. Optics. Suppl., 2, 1965, p. 184.
16. I. Wieder. Phys. Letters, 1967, **24A**, 759.
17. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд. АН СССР, 1958.
18. C. M. Melliar-Smith, D. H. Slater, N. Jonathan. J. Chem. Soc., 1971, **A**, 4, 606.
19. R. Hartunian, W. Thompson, E. Hewitt. J. Chem. Phys., 1966, **44**, 1765.
20. В. Н. Кондратьев. ЖФХ, 1940, **14**, 281.

УДК 662.612

## К ТЕОРИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ФРОНТА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Б. Б. Ханукаев, М. А. Кожушнер, Н. С. Ениколопян,  
Н. М. Чечило*

(Москва)

Реакция полимеризации может протекать не только одновременно во всем объеме полимеризующегося вещества, но и в виде распространения фронта полимеризации. Поскольку реакция полимеризации экзотермична, то тепло, выделяющееся в результате реакции, подогревает ближайшие слои. Вследствие этого реакция начинается в соседних слоях и таким образом распространяется в веществе, и может установиться стационарный режим распространения фронта полимеризации [1].

Рассмотрена одномерная задача о стационарном распространении фронта химической реакции полимеризации в конденсированной фазе. Вопрос об условиях достижения установившегося режима распространения (так называемая фаза «поджигания») рассматриваться не будет.

Реакция инициированной полимеризации представляет собой сложный многостадийный процесс, который в большинстве случаев может быть записан в виде следующей кинетической схемы (см., например, [2, 3]):

$$\begin{aligned} \frac{dJ}{dt} &= -k_{i,0} \exp\{-E_i/RT\}J, \\ \frac{dR^*}{dt} &= k_{i,0} \exp\{-E_i/RT\} \cdot J - k_t \cdot R^{*2}, \\ \frac{dM}{dt} &= -k_{p,0} \exp\{-E_p/RT\} R^* M, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $J$  — концентрация инициатора;  $k_{i,0}$  — константа скорости иницирования;  $E_i$  — энергия активации иницирования;  $T$  — абсолютная температура;  $R^\cdot$  — концентрация радикалов;  $k_t$  — константа гибели радикалов;  $M$  — концентрация мономера;  $k_{p,0}$  — константа роста молекулы полимера;  $E_p$  — энергия активации роста полимерной цепи. Часто реакция полимеризации протекает квазистационарно, т. е. концентрация радикалов почти постоянна в течение реакции. Как известно [3], условием такой квазистационарности является

$$\left| \frac{dR^\cdot}{dt} \right| \ll \left| \frac{dM}{dt} \right|. \quad (2)$$

По прошествии некоторого времени с начала процесса это условие выполняется почти всегда. Если инициатора достаточно много (т. е. скорость иницирования  $W$  можно считать постоянной), то уравнение для скорости изменения концентрации свободных радикалов и его решение имеют соответственно вид

$$\frac{dR^\cdot}{dt} = W - k_t R^{\cdot 2}; \quad R^\cdot(t) = \sqrt{\frac{W}{k_t}} \operatorname{th}(\sqrt{W k_t} t).$$

При временах, достаточно больших по сравнению с временем

$$t_y \sim \frac{1}{\sqrt{W k_t}}, \quad (3)$$

концентрация свободных радикалов будет мало отличаться от стационарного значения  $R_{ст}^\cdot = \sqrt{\frac{W}{k_t}}$ . Из уравнения (3) следует, что характерное время полимеризации

$$t_n \sim \frac{1}{k_p R_{ст}^\cdot} = \frac{1}{k_p} \sqrt{\frac{k_t}{W}}. \quad (4)$$

Для того чтобы процесс в основном протекал квазистационарно, необходимо выполнение условия  $t_n \gg t_y$ , или, согласно (3) и (4),

$$\frac{k_t}{k_p} \gg 1. \quad (5)$$

Большой интерес представляет случай, когда инициатора мало и за время процесса он успевает существенно израсходоваться. Тогда для нахождения  $J$ ,  $R^\cdot$  и  $M$  необходимо решать систему (1). В изотермическом случае ее решение имеет вид

$$J(t) = J_0 e^{-k_i t};$$

$$R^\cdot(t) = \sqrt{\frac{J_0 k_i}{k_t}} e^{-\frac{k_i t}{2}} \frac{I_1(\alpha) K_1\left(\alpha e^{-\frac{k_i t}{2}}\right) - K_1(\alpha) I_1\left(\alpha e^{-\frac{k_i t}{2}}\right)}{I_1(\alpha) K_0\left(\alpha e^{-\frac{k_i t}{2}}\right) + K_1(\alpha) I_0\left(\alpha e^{-\frac{k_i t}{2}}\right)}, \quad (6)$$

где

$$M(t) = M_0 \left\{ \alpha \left[ I_1(\alpha) K_0\left(\alpha e^{-\frac{k_i t}{2}}\right) + K_1(\alpha) I_0\left(\alpha e^{-\frac{k_i t}{2}}\right) \right] \right\}^{-\frac{k_p}{k_t}};$$

$$k_i = k_{i,0} e^{-E_i/RT}; \quad k_p = k_{p,0} e^{-E_p/RT}; \quad \alpha = 2 \sqrt{\frac{J_0 k_i}{k_t}};$$

$I_\nu$  и  $K_\nu$  — модифицированные функции Бесселя. За короткое время  $t_{\max} \sim t_y$   $R^\cdot(t)$  достигает максимального значения

$$R_{\max}^\cdot = \sqrt{\frac{J_0 k_i}{k_t}} e^{-\frac{k_i t_{\max}}{2}}.$$

Рассуждая так же, как и выше, легко показать, что одним из условий протекания большей части реакции в квазистационарном режиме является неравенство (5). Кроме того, необходимо, чтобы квазистационарность установилась намного раньше, чем существенно выгорит инициатор, т. е. время выгорания инициатора должно быть много больше времени установления режима:  $t_i \gg t_y$ . Из (1) следует, что  $t_i \sim 1/k_i$ , а, как показано ранее,  $t_y \sim \frac{1}{\sqrt{Wk_t}} = \frac{1}{\sqrt{J_0 k_i k_t}}$ . Таким образом, необходимо выполнение неравенства

$$\sqrt{\frac{J_0 k_t}{k_i}} \gg 1, \quad (7)$$

которое эквивалентно  $k_i t_{\max} \ll 1$ , поэтому  $e^{-\frac{k_i t_{\max}}{2}} \sim 1$  и максимальная концентрация свободных радикалов  $R_{\max}^*$  близка к ее стационарному значению  $R_{\text{ст}}^* = \sqrt{\frac{J_0 k_i}{k_t}}$ , которым будем в дальнейшем пользоваться.

Если к тому же необходимо, чтобы скорость процесса полимеризации не ограничивалась недостатком свободных радикалов, то характерное время выгорания инициатора должно быть больше или сравнимо со временем полимеризации мономера

$$t_i \gtrsim t_{\Pi}.$$

Из этого условия и (5) следует, что (7) выполняется автоматически, а неравенства можно объединить

$$t_i \gtrsim t_{\Pi} \gg t_y,$$

откуда

$$\sqrt{\frac{J_0 k_t}{k_i}} \geq \frac{k_t}{k_p} \gg 1. \quad (8)$$

Выполнение (5) и (7) необходимо, чтобы процесс можно было рассматривать в стационарном приближении. Неравенства (8) являются более сильными и указывают на то, что скорость иницирования можно считать примерно постоянной. В дальнейшем считаем условие (8) выполненным. Можно пользоваться брутто-скоростью реакции полимеризации  $f = \frac{d\eta}{dt} = -(1 - \eta) \frac{1}{M} \frac{dM}{dt}$ . Рассмотрим общий случай, когда вследствие гелевого эффекта возможен автокатализ на относительно ранней стадии реакции и когда на глубоких стадиях полимеризации наблюдается эффективный рост энергии активации из-за диффузионных затруднений. В этом общем случае, следуя [4], брутто-скорость реакции можно записать:

$$f(\eta, T) = \sqrt{k_{i,0}} (1 - \eta) \cdot (A + B\eta) \exp\left[-\frac{E(\eta)}{RT}\right]. \quad (9)$$

Если в дальнейших расчетах принять  $B=0$  и  $E(\eta) = \text{const}$ , то это будут результаты для обычной полимеризации без автоускорения и роста энергии активации.

Поскольку реакция полимеризации рассматривается в режиме стационарного распространения фронта со скоростью  $u$ , то скорость реакции можно также записать через производную от концентрации по координате  $x$

$$f = \frac{d\eta}{dt} = \frac{d\eta}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = u \frac{d\eta}{dx}. \quad (10)$$

Поскольку реакция в соседних слоях вызывается теплом, выделившимся при полимеризации, то уравнение (10) нужно решать совместно с уравнением теплопроводности. В системе координат, связанной с фронтом

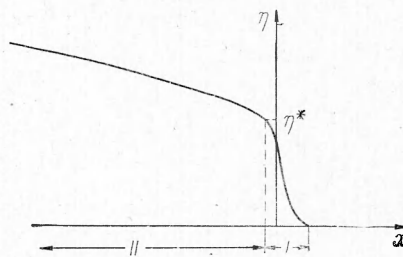
реакции в рассматриваемом стационарном случае, оно записывается в следующем виде

$$\kappa \frac{d^2 T}{dx^2} - u \frac{dT}{dx} + \frac{L}{c} f = 0, \quad (11)$$

где  $\kappa = \frac{\lambda}{\rho c}$  — коэффициент температуропроводности;  $T$  — температура, °К;  $L$  — тепловой эффект реакции;  $c$  — теплоемкость. Граничные условия далеко перед фронтом:

$$\begin{aligned} T(x = -\infty) &= T_0, \\ \eta(x = -\infty) &= 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Как уже отмечалось, в выражении (9) энергия активации может эффективно зависеть от глубины превращения из-за стерических и диффузионных затруднений в ходе реакции на глубоких стадиях превращения. На начальной стадии реакции  $E(\eta)$  меняется слабо (до  $\eta^*$ ), а затем резко возрастает. Рассмотрим показатель экспоненты в (9). На начальной стадии реакции  $T$  растет с глубиной превращения, а  $E$  практически не меняется, поэтому показатель падает. Затем  $E$  начинает сильно возрастать, и, несмотря на рост  $T$ , показатель может расти. Качественно зависимость  $E/RT$  от  $\eta$  можно представить в виде кривой с минимумом при некотором  $\eta^*$ . Соответственно этому можно считать, что реакция разделяется на два этапа (см. рисунок). На первой стадии происходит быстрая полимеризация. Затем реакция сильно замедляется, зона реакции растягивается, а скорость тепловыделения падает (так называемый «хвост»). Градиент температуры становится мал, теплопроводностью при этом можно пренебречь и процесс рассматривать адиабатически. Эти качественные рассуждения ниже подтверждаются количественно.



Для аналитического решения действительный ход  $E(\eta)$  заменим приближенно зависимостью

$$E(\eta) = \begin{cases} E^* = \text{const}, & 0 \leq \eta \leq \eta^*, \\ a\eta + B, & \eta^* < \eta \leq 1. \end{cases} \quad (13)$$

Поскольку теплопередача идет только от слоев, в которых реакция протекает быстро (первая стадия, где есть большой градиент температуры), то скорость фронта зависит от скорости реакции и энергетических соотношений на этой первой стадии.

Подставляя (10) в (11) и интегрируя с учетом (12), получим

$$\kappa \frac{dT}{dx} - u(T - T_0) + \frac{uL}{c} \eta = 0. \quad (14)$$

Следуя работе [5], предположим, что из-за резкой зависимости скорости реакции от температуры вся реакция протекает при температурах, близких к максимальной  $T_1 = T_0 + \frac{L}{c} \eta^*$ . Тогда вместо (14) запишем

$$p = \frac{dT}{dx} = \frac{uL}{c\kappa} (\eta^* - \eta), \quad (15)$$

а вместо (9) соответственно

$$f(p, T) = \sqrt{k_{i,0}} \left( 1 - \eta^* + \frac{c\kappa}{uL} p \right) \cdot \left( A + B\eta^* - B \frac{c\kappa}{uL} p \right) \exp(-E/RT). \quad (16)$$

Подставив (16) в (11) и проинтегрировав от 0 до  $p$ , получим

$$\frac{\beta}{\beta + \delta} \ln \frac{|p + \beta|}{\beta} + \frac{\delta}{\beta + \delta} \ln \frac{|p - \delta|}{\delta} = \frac{\alpha}{\gamma} (T^2 e^{-\nu/T} - T_1^2 e^{-\nu/T_1}), \quad (17)$$

где

$$\alpha = B \sqrt{k_{i,0}} \frac{c\kappa}{u^2 L}; \quad \beta = \frac{uL}{c\kappa} (1 - \eta^*); \quad \delta = \frac{A + B\eta^*}{B} \frac{uL}{c\kappa}; \quad \gamma = \frac{E}{R}.$$

В (17)  $E_i(x)$  заменили ее разложением по  $1/x$ , так как  $x \gg 1$ . Чтобы найти скорость фронта, подставим в (17) значение  $p$  на другой границе фронта реакции из (15):  $p(\eta=0) = \frac{uL}{c\kappa} \eta^*$ .

Тогда

$$u = \left\{ \frac{\sqrt{k_{i,0}} B c \kappa R (T_1^2 e^{-E/RT_1}) - T^{*2} e^{-E/RT^*}}{LE \left[ \frac{B(1-\eta^*)}{A+B} \ln(1-\eta^*) + \frac{A+B\eta^*}{A+B} \ln \frac{A+B\eta^*}{A} \right]} \right\}^{1/2}, \quad (18)$$

где  $T^*$  — температура условного начала реакции.

Вследствие быстрого уменьшения функции  $T^2 \cdot e^{-E/RT}$  при уменьшении  $T$  членом  $T^{*2} e^{-E/RT^*}$  можно пренебречь. Поэтому

$$u = \left\{ \frac{\sqrt{k_{i,0}} B c \kappa R T_1^2 e^{-E/RT_1}}{LE \left[ \frac{B(1-\eta^*)}{A+B} \ln(1-\eta^*) + \frac{A+B\eta^*}{A+B} \ln \frac{A+B\eta^*}{A} \right]} \right\}^{1/2}. \quad (19)$$

При инициированной полимеризации (например, метилметакрилата) часто оказывается, что реакция не идет до конца из-за недостатка инициатора, причем она не доходит до стадии гель-эффекта. При этом скорость реакции имеет вид

$$f(\eta, T) = \sqrt{k_{i,0}} A (1 - \eta) e^{-E/RT}. \quad (20)$$

Переходя в (19) к пределу при  $B \rightarrow 0$ , нетрудно для скорости фронта в этом случае получить выражение

$$u = \left\{ \frac{\sqrt{k_{i,0}} A c \kappa R T_1^2 e^{-E/RT_1}}{LE [(1-\eta^*) \ln(1-\eta^*) + \eta^*]} \right\}^{1/2}. \quad (21)$$

Рассмотрим так называемый «хвост» реакции. Как было отмечено выше, пренебрегаем в (12) членом  $\kappa \frac{d^2 T}{dx^2}$ . Тогда система уравнений, описывающая процесс, запишется:

$$\left. \begin{aligned} -u p + \frac{L}{c} f(\eta, T) &= 0, \\ -u \frac{d\eta}{dx} + f(\eta, T) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Из (22) нетрудно найти зависимость между  $T$  и  $\eta$

$$\eta = 1 + \frac{c}{L} T - \frac{c}{L} T_2, \quad (23)$$

где  $T_2$  — температура, до которой нагревается продукт реакции при конечном  $\eta=1$ . Теперь зависимость  $E(\eta)$  можно представить в виде  $E(T) = CT + D$ . Переписав соответственно выражение для скорости реакции из первого уравнения системы (22), найдем

$$p(T) = \frac{\sqrt{k_{i,0}}}{u} \frac{c}{L} (T_2 - T) \left[ \frac{L}{c} (A + B) - BT_2 + BT \right] \exp \left[ - \left( \frac{C}{R} + \frac{D}{RT} \right) \right]. \quad (24)$$

Учитывая, что  $p \equiv \frac{dT}{dx}$ , можно проинтегрировать (24) и получить связь между  $T$  (а следовательно, и  $\eta$ ) и координатой  $x$ . Вследствие громоздкости результат не приводится.

Проверим справедливость пренебрежения членом с теплопроводностью. Для этого необходимо, чтобы выполнялось неравенство

$$\left| \kappa p \frac{dp}{dT} \right| \ll |up|$$

или

$$\left| \frac{dp}{dT} \right| \ll \frac{u}{\kappa}. \quad (25)$$

Найдя производную  $\frac{dp}{dT}$ , из (24) получим, что (25) эквивалентно неравенству

$$\exp \left[ -\frac{1}{R} \left( C + \frac{D}{T} - \frac{E^*}{T^*} \right) \right] \cdot \{\Phi(T)\} \frac{1}{T^{*2}} [K] \frac{E^*}{R} \ll 1, \quad (26)$$

где

$$K = \frac{A + B\eta^*}{A + B} \ln \left( i + \frac{B}{A} \eta^* \right) + \frac{B(1 - \eta^*)}{A + B} \ln (1 - \eta^*),$$

$$\Phi(T) = \frac{1}{T^2} \frac{D}{R} \left( \frac{A+B}{B} \frac{L}{c} T_1 - T_1^2 \right) + \frac{1}{T} \frac{D}{R} \left( 2T_1 - \frac{L}{c} \cdot \frac{A+B}{B} \right) + 2T_1 - \frac{B}{R} - \frac{L}{c} \cdot \frac{A+B}{B} + 2T.$$

Проверим выполнение условия (26) на примере полимеризации МДФ-1, константы для которого можно найти в [3]. Подстановка констант в левую часть неравенства (25) дает значение  $\approx 1,4 \cdot 10^{-2}$ . Таким образом, для полимеризации МДФ-1

$$\left| \frac{\kappa p \frac{dp}{dT}}{up} \right| \ll 1,4 \cdot 10^{-2}.$$

Это показывает, что в этом и в подобных ему случаях реагирование в «хвосте» не дает существенного вклада в процесс теплопередачи и не влияет на скорость распространения фронта реакции.

Найдем ширину зоны реакции. Рассмотрим ширину зоны первой (быстрой) стадии, а ширину второй зоны («хвоста») можно легко найти, воспользовавшись формулой (24). Ширину первой зоны определим как расстояние, на котором происходит изменение  $\eta$  от некоторого начального значения  $\eta_i$  до  $\eta^*$ . Разумно считать, что  $\eta_i$  — несколько процентов, тогда, используя (10) и (11) и взяв скорость реакции в виде (20), можно получить изменение температуры  $\Delta T$  в зоне первой стадии. Ширина зоны  $\Delta x$  по порядку величины равна  $\Delta T / \rho_{\max}$ . Окончательное выражение для  $\Delta x$

$$\Delta x \approx \frac{c\kappa}{u} \frac{RT_1^2}{LE} \frac{1}{\eta^*} \left| \ln \frac{\eta_i + (1 - \eta^*) \ln(1 - \eta_i)}{\eta^* + (1 - \eta^*) \ln(1 - \eta^*)} \right|. \quad (27)$$

Подставляя в (27) параметры, характерные для реакции полимеризации метилметакрилата ( $c=46$  ккал/моль·г,  $\kappa=7,83 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с,  $\eta^*=0,45$ ;  $E=19,5$  ккал/моль,  $L=13,3$  ккал/моль), получаем  $u=2 \cdot 10^{-3}$  см/с и  $\Delta x \approx 5 \cdot 10^{-2}$  см. Численный счет дает  $u=2 \cdot 10^{-3}$  см/с и  $\Delta x < 10^{-1}$  см.

В заключение авторы благодарят Э. В. Прута за плодотворное обсуждение результатов и Б. В. Новожилова за ценные консультации.

Поступила в редакцию  
7/III 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика сплошных сред. М., Гостехтеориздат, 1953.
2. Х. С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации. М., «Наука», 1966.
3. К. Бемфорд и др. Теория радикальной полимеризации виниловых соединений. М., ИЛ, 1961.
4. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев. Полиэфиракрилаты. М., «Наука», 1967.
5. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 151.

УДК 536.46

### О МЕХАНИЗМЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МАССОВЫХ СИЛ НА ГОРЕНИЕ ДИСПЕРГИРУЮЩИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

*В. И. Юхвид, Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. С. Козлов*

*(Москва)*

В работах [1—3] показано, что скорость горения нелетучих сильно-диспергирующих конденсированных веществ увеличивается в поле массовых сил. В [1] высказано предположение, что под действием массовой силы, направленной по нормали к поверхности, диспергированные частицы будут замедлять свое движение. В результате концентрация частиц во фронте горения увеличится, что приведет к увеличению скорости тепловыделения и, следовательно, к росту скорости горения. В данной работе делается попытка теоретического описания этого процесса.

#### Модель горения. Качественные представления о механизме действия массовых сил

При горении нелетучих конденсированных веществ с невысокой температурой плавления поверхностный слой таблетки расплавляется. В жидком слое протекает химическая реакция с образованием газообразных продуктов. При достижении предела растворимости газа жидкий слой вспенивается, расширяется и химическая реакция далее протекает в пене. При некоторой глубине превращения пена лопается и образуются капельки исходного вещества (аэрозоль). В дальнейшем реакция протекает в аэрозоле. Плотность меняется непрерывно от плотности конденсированного вещества до плотности газа при данном давлении. Если продукты разложения конденсированного вещества способны к дальнейшему превращению, то они сгорают в режиме самовоспламенения [4, 5]. Такая модель горения математически описана и подтверждена экспериментально на примере поливинилнитрата (ПВН) в работе [6].

Поле массовых сил накладывает на эту модель свои особенности. В общем случае массовая сила может воздействовать на движение пузырьков газообразных продуктов разложения в жидком слое, на пенную зону, аэрозоль и положение поверхности раздела между этими зонами. При увеличении перегрузки скорость подъема пузырьков в жидком слое возрастает [7] и при некоторой величине массовой силы может стать много больше линейной скорости горения вещества. В этом случае вспенивание жидкого слоя прекращается. Однако, принимая во внимание