

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Golub. J. Spacecraft, 1965, 2, 4, 593.
2. L. H. Caveny, R. L. Glick. J. Spacecraft, 1967, 4, 1, 79.
3. K. Jamazaki, H. Tokui. Bull. Chem. Soc. Japan. 1967, 40, 4, 1249.
4. С. С. Кутателадзе, В. М. Боришанский. Справочник по теплопередаче. М.—Л., ГЭИ, 1959.

УДК 662.612

ТЕОРИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ФРОНТА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

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

(Москва)

Явление распространения фронта полимеризации в метилметакрилате (ММА) было экспериментально обнаружено в работе [1]. В работе [2] были получены выражения для скорости распространения и ширины фронта в реакции фронтальной полимеризации при условии, что скорость инициирования можно считать постоянной (т. е. за время реакции инициатор не успеет существенно израсходоваться). Как отмечалось в этой работе, это предположение правомерно, если одновременно выполняются неравенства

$$\sqrt{\frac{I_0 k_t}{k_i}} \gg \frac{k_t}{k_p} \gg 1, \quad (1)$$

где I_0 — начальная концентрация инициатора; k_i , k_p , k_t — соответственно константы скорости инициирования, роста и гибели цепи.

Однако больший интерес представляет случай, когда начальная концентрация инициатора мала и нарушается левое из неравенств (1). При этом максимальная степень превращения будет ограничиваться недостатком свободных радикалов, и реакция может не дойти до той стадии, когда у ряда веществ (например, у олигомеров [3]) наступают диффузионные и стерические затруднения, описываемые ростом эффективной энергии активации с глубиной превращения.

В предлагаемой работе одномерная задача о адиабатическом распространении фронта полимеризации в конденсированной фазе рассматривается с учетом расходования инициатора, когда максимальная глубина превращения $\eta > 1$.

Запишем кинетические уравнения процесса инициирования полимеризации в системе координат, связанной с фронтом реакции, причем в уравнении для η учтем автоускорение из-за гель-эффекта [3]:

$$\frac{dI}{dx} = -\frac{k_{i0}}{u} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) I, \quad (2a)$$

$$\frac{dR\cdot}{dx} = \frac{k_{i0}}{u} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) I - \frac{k_t}{u} R\cdot^2, \quad (2б)$$

$$\frac{d\eta}{dx} = \frac{k_{p0}}{u} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) R\cdot (1 - \eta) (1 + \alpha\eta), \quad (2в)$$

где I — концентрация инициатора; k_{i0} — константа скорости инициирования; E_i — энергия активации инициирования; T — температура; $R\cdot$ — концентрация свободных радикалов; k_{p0} — константа скорости

роста полимерной цепи; E_p — энергия активации роста цепи; u — скорость движения фронта. Множитель $1 + \alpha\eta$ в (2в) ответствен за автоускорение, при $\alpha = 0$ автоускорения нет.

При решении задачи будем считать, что процесс полимеризации протекает квазистационарно. Условия этого, приведенные в работе [2], выглядят так:

$$\frac{k_t}{k_p} \gg 1 \quad \text{и} \quad \sqrt{\frac{I_0 k_t}{k_i}} \gg 1, \quad (3)$$

где $k_t = k_{t0} \exp\left(-\frac{E_t}{RT}\right)$, $k_p = k_{p0} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)$. Учитывая, что инициатор расходуется, второе из этих условий надо заменить следующим:

$$\sqrt{\frac{I k_t}{k_i}} \gg 1. \quad (4)$$

Очевидно, условие (4) нарушается, когда $i \approx \frac{k_i}{k_t}$. Обычно отношение $\frac{k_i}{k_t}$ достаточно мало, чтобы почти до полного выгорания инициатора можно было считать (4) выполненным, что в дальнейшем и делаем.

Учитывая, что в квазистационарном приближении концентрация свободных радикалов имеет вид

$$R \cdot = \sqrt{\frac{k_{i0}}{k_i}} \sqrt{I} \exp\left(-\frac{E_t}{2RT}\right), \quad (5)$$

уравнение (2в) можно переписать

$$\frac{d\eta}{dx} = \frac{k_{p0}}{u} \sqrt{\frac{k_{i0}}{k_i}} \sqrt{I} (1 - \eta) (1 + \alpha\eta) \exp\left(-\frac{E_t + 2E_p}{2RT}\right). \quad (6)$$

Уравнение теплопроводности в той же системе координат

$$\kappa \frac{d^2 T}{dx^2} - u \frac{dT}{dx} + \frac{uL}{c} \frac{d\eta}{dx} = 0. \quad (7)$$

Здесь κ — коэффициент температуропроводности, L — тепловой эффект реакции, c — теплоемкость. После интегрирования уравнения (7) с граничными условиями перед фронтом $T(x = -\infty) = T_0$, $\eta(x = -\infty) = 0$, $\frac{dT}{dx}(x = -\infty) = 0$ получаем

$$\frac{dT}{dx} = \frac{u}{\kappa} (T - T_0) - \frac{uL}{c\kappa} \eta. \quad (8)$$

Далее учтем, что замедление реакции на глубоких стадиях полимеризации у ряда веществ можно описать возрастанием энергии активации начиная с некоторой η_1 [3]. Для аналитического решения действительный рост энергии активации заменим приближенно линейной зависимостью. Тогда выражение для скорости химической реакции будет иметь следующий вид:

$$\frac{d\eta}{dx} = \frac{k_{p0}}{u} \sqrt{\frac{k_{i0}}{k_i}} \sqrt{I} (1 - \eta) (1 + \alpha\eta) \exp\left[-\frac{E_{\text{эфф}}(\eta)}{RT}\right], \quad (9)$$

где

$$E_{\text{эфф}}(\eta) = \begin{cases} \frac{1}{2} E_t + E_p = \text{const} & 0 \leq \eta \leq \eta_1 \\ a\eta + b & \eta_1 < \eta \leq 1. \end{cases} \quad (10)$$

a и b — константы, характеризующие данное вещество.

Как отмечалось в работе [2], реакция в таком случае может быть разделена на два этапа. На первом происходит быстрое тепловыделе-

ние, и именно он ответствен за процесс распространения фронта полимеризации. На втором этапе реакция замедляется настолько, что градиент температуры становится малым, так что первым членом в (7) можно пренебречь. В этом случае реакцию в каждом слое можно считать протекающей адиабатически, и зависимость между T и η будет следующей:

$$T = T_0 + \frac{L}{c} \eta. \quad (11)$$

Рассмотрим первую стадию реакции. Используя предположение о том, что температура в зоне реакции близка к максимальной [4] $T_1 = T_0 + \frac{L}{c} \eta_1$ вместо (8) можно написать:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{uL}{cx} (\eta_1 - \eta). \quad (12)$$

Здесь η_1 — глубина превращения, при которой по какой-либо причине (нехватка инициатора или рост эффективной энергии активации) реакция затухает. Поделив (6) на (2а), получим уравнение, связывающее η с I на первой стадии реакции:

$$\exp\left(-\frac{E_i - 2E_p}{2RT}\right) \frac{d\eta}{(1-\eta)(1+\alpha\eta)} = -\frac{k_{p0}}{\sqrt{k_{i0}k_t}} \frac{dI}{\sqrt{T}}. \quad (13)$$

Интервал температур ΔT , в котором протекает в основном реакция, узок по сравнению со всем интервалом изменения температуры $T_1 - T_0$ на первой стадии ($\Delta T \ll T_1 - T_0$). Поэтому будем считать, что реакция происходит при некоторой постоянной температуре T_c , близкой к T_1 . Это допущение позволяет проинтегрировать уравнение (13):

$$\ln \frac{1+\alpha\eta}{1-\eta} = \frac{2k_{p0}\sqrt{T_0}}{\sqrt{k_{i0}k_t}} (\alpha+1) \exp\left(\frac{E_i - 2E_p}{2RT_c}\right) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_0}}\right). \quad (14)$$

Учитывая, что первая стадия реакции заканчивается при $\eta = \eta_1$ и инициатор выгорает до $I = I_1$ (в случае полного выгорания — до $I = 0$), вместо (14) можно написать:

$$\sqrt{\frac{T}{T_0}} = \frac{\ln \left[\frac{1+\alpha\eta_1}{1-\eta_1} \left(\frac{1-\eta}{1+\alpha\eta} \right)^{1-\sqrt{T_1/T_0}} \right]}{\ln(1+\alpha\eta_1/1-\eta_1)}. \quad (15)$$

Заметим, что (15) не содержит зависимость I от η на первой стадии реакции. В нем либо известна η_1 — тогда в дальнейшем надо определить I_1 — степень выгорания инициатора к концу первой стадии, либо известно, что $I_1 = 0$, т. е. инициатор выгорел полностью, реакция закончилась, и в дальнейшем надо определить максимальную глубину превращения η_m .

Затем разделив (2а) на (12) и учитывая (15), можно легко получить дифференциальное уравнение, связывающее I и T в зоне быстрого протекания реакции:

$$2(1-\eta_1)x_1 f(y) dy = -\frac{k_{i0}cx}{u^2L} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) dT, \quad (16)$$

где

$$x_1 = 1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_0}}; \quad y = \frac{\sqrt{T} - \sqrt{T_1}}{\sqrt{T_0} - \sqrt{T_1}}; \quad f(y) = \frac{\left(\frac{1+\alpha\eta_1}{1-\eta_1}\right)^y - 1}{\left[\alpha\left(\frac{1+\alpha\eta_1}{1-\eta_1}\right)^{y-1} + 1\right][1-x_1(1-y)]}.$$

Далее поделим (6) на (12) и вновь воспользуемся формулой (15).

После несложных преобразований получим дифференциальное уравнение, связывающее η с T :

$$\frac{1-\eta_1}{\alpha+1} \ln \frac{1+\alpha\eta_1}{1-\eta_1} f(z) dz = -\frac{k_{p0}c\kappa}{u^2L} \sqrt{\frac{k_{i0}I_0}{k_t}} \exp\left(-\frac{E_i+2E_p}{2RT}\right) dT. \quad (17)$$

Здесь $z = 1 - \frac{\ln \frac{1+\alpha\eta}{1-\eta}}{\ln \frac{1+\alpha\eta_1}{1-\eta_1}}$ а $f(z)$ имеет тот же вид, что и $f(y)$.

После интегрирования дифференциальных уравнений (16) и (17) по I от I_0 до I_1 , по η от 0 до η_1 и по T от T_0 до T_1 , получим систему уравнений для определения либо максимальной глубины превращения η_1 и скорости распространения фронта u , либо концентрации инициатора после первой стадии реакции I_1 и скорости u :

$$\left. \begin{aligned} 2(1-\eta_1)x_1F(\alpha, \eta, x_1) &= \frac{k_{i0}c\kappa}{u^2L} \Phi(\gamma_1, T_1, T_0) \\ \frac{1-\eta_1}{\alpha+1} \ln \frac{1+\alpha\eta_1}{1-\eta_1} F(\alpha, \eta, x_1) &= \frac{k_{p0}c\kappa}{u^2L} \sqrt{\frac{k_{i0}I_0}{k_t}} \Phi(\gamma_2, T_1, T_0) \end{aligned} \right\}, \quad (18)$$

где

$$F(\alpha, \eta, x_1) = \int_0^1 \frac{\left[\left(\frac{1+\alpha\eta_1}{1-\eta_1}\right)^y - 1\right]}{\left[\alpha\left(\frac{1+\alpha\eta_1}{1-\eta_1}\right)^{y-1} + 1\right] [1-x_1(1-y)]} dy;$$

$$\gamma_1 = \frac{E_i}{R}; \quad \gamma_2 = \frac{E_i+2E_p}{2R};$$

$$\Phi(\gamma, T_1, T_0) = \int_{T_0}^{T_1} \exp\left(-\frac{\gamma}{T}\right) dT = T_1 \exp\left(-\frac{\gamma}{T_1}\right) - T_0 \exp\left(-\frac{\gamma}{T_0}\right) - \gamma \left[\varepsilon_i\left(-\frac{\gamma}{T_0}\right) - \varepsilon_i\left(-\frac{\gamma}{T_1}\right)\right].$$

Поскольку обычно аргументы интегральной показательной функции $\varepsilon_i(x) x = \frac{\gamma}{T_0}$, $\frac{\gamma}{T_1} \gg 1$, то воспользовавшись ее разложением в ряд по $1/x$ и удерживая первые два члена разложения, можно упростить выражение для $\Phi(\gamma, T_1, T_0)$

$$\Phi(\gamma, T_1, T_0) = \frac{1}{\gamma} \left[T_1^2 \exp\left(-\frac{\gamma}{T_1}\right) - T_0^2 \exp\left(-\frac{\gamma}{T_0}\right) \right] \approx \frac{T_1^2}{\gamma} \exp\left(-\frac{\gamma}{T_1}\right), \quad (19)$$

так как $T^2 e^{-\frac{\gamma}{T}}$ резко возрастающая с T функция, и второй член в квадратных скобках пренебрежимо мал по сравнению с первым. Разделив затем второе уравнение системы (18) на первое и воспользовавшись (19), получим трансцендентное уравнение, связывающее η_1 , I_1 и I_0 :

$$\frac{E_i+2E_p}{2E_i} \exp\left[-\frac{E_i-2E_p}{2R\left(T_0+\frac{L}{c}\eta_1\right)}\right] \ln \frac{1+\alpha\eta_1}{1-\eta_1} = \frac{2k_{p0}(\alpha+1)}{\sqrt{k_{i0}k_t}} (\sqrt{T_0} - \sqrt{T_1}). \quad (20)$$

Итак, уравнение (20) дает возможность определить количество инициатора к концу первой стадии реакции I_1 , если известна η_1 , или максимальную глубину превращения η_1 , если инициатор расходуется полностью ($I_1=0$), как функцию I_0 .

На рис. 1 изображена зависимость η_1 от I_0 для полимеризации метилметакрилата ($T_0=300^\circ\text{K}$, $k_{p0}=8,7 \cdot 10^5$ л/(моль·с), $E_p=$

$=4,7$ ккал/моль, $k_t=6,15 \cdot 10^7$ л/(моль·с); $L=13,3$ ккал/моль, $c=46$ кал/(моль·град), $\alpha=0$), инициированного перекисью бензоила с $k_{i0}=3 \cdot 10^{13}$ с $^{-1}$; $E_i=29,6$ ккал/моль [5]. Из рис. 1 и (20) видно, что зависимость эта слабая (логарифмическая). Так, например, для изменения η_1 от 0,2 до 0,6 необходимо изменение I_0 более чем на 4 порядка.

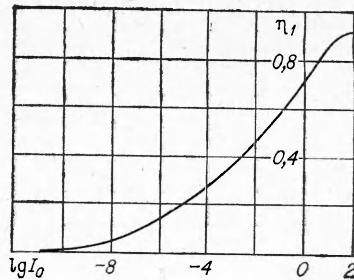


Рис. 1.

Теперь, когда найдена одна из неизвестных величин η_1 или I_1 , скорость распространения фронта может быть определена из любого уравнения системы (18). Так, например, из второго уравнения этой системы:

$$u = \left\{ \frac{k_{p0} \sqrt{k_{i0} I_0} c k (\alpha + 1)}{\sqrt{k_t} L} \cdot \frac{\Phi(\gamma_2, T_1, T_0)}{(1 - \eta_1) \ln \frac{1 + \alpha \eta_1}{1 - \eta_1} F(\alpha, \eta_1, x_1)} \right\}^{1/2}. \quad (21)$$

В общем случае $F(\alpha, \eta_1, x_1)$ не удается выразить в табулированных функциях. Если же реакция не доходит до стадии гелеобразования или гель-эффект отсутствует ($\alpha=0$), то

$$F(\alpha = 0, \eta_1, x_1) = \frac{1}{x_1} \left\{ (1 - \eta_1)^{\frac{1-x_1}{x_1}} \left[\varepsilon_i \left(\frac{1}{x_1} \ln \frac{1}{1 - \eta_1} \right) - \varepsilon_i \left(\frac{1-x_1}{x_1} \ln \frac{1}{1 - \eta_1} \right) \right] + \ln(1 - x_1) \right\}.$$

Если к тому же инициатор выгорает полностью, то $I_1=0$, $x_1=1$ и

$$F(\alpha = 0, \eta_1, x_1 = 1) = \varepsilon_i \left(\ln \frac{1}{1 - \eta_1} \right) - \ln \ln \frac{1}{1 - \eta_1} - C;$$

где $C=0,577$ — постоянная Эйлера.

Исследуем зависимости скорости фронта u и максимальной степени превращения η_1 от I_0 и T_0 . Из уравнения (20) (если положить $I_1=0$) видно, что η_1 довольно слабо зависит от I_0 , а $T_1 = T_0 + \frac{L}{c} \eta_1$ меняется с изменением T_0 довольно слабо, $dT_1/dT_0 \ll 1$. Таким образом, если нет посторонних факторов, ограничивающих изменение η_1 , то при уменьшении T_0 величина η_1 должна увеличиваться, и наоборот, т. е. начальная температура мономера слабо изменяет конечную. Если же реакция идет до конца, т. е. $T_1 = T_0 + \frac{L}{c}$, либо η_1 определяется не начальным количеством инициатора, а другими причинами, то максимальная температура T_1 меняется так же, как и начальная. По формуле (21) видно что u зависит от I_0 степенным образом, если реакция идет до конца, т. е. $\eta_1=1$, либо если η_1 не зависит от I_0 . В этом случае $u \sim I_0^{0,25}$.

Если же максимальная глубина превращения определяется начальным количеством инициатора I_0 , то, поскольку зависимость u от T_1 (а следовательно, и от η_1) главным образом экспоненциальная и η_1 логарифмически зависит от I_0 , зависимость u от I_0 будет степенной, т. е. $u \sim I_0^\alpha$, но показатель степени α будет другим. На рис. 2 показана зависимость u от I_0 в этом случае для метилметакрилата. Согласно графику, она имеет вид $u \sim I_0^{0,48}$ в широком интервале изменения I_0 . В работе [1] экспериментально получено $\alpha=0,36$.

Следует отметить еще одно важное обстоятельство. Если экзотермическая реакция идет до конца и $T_1 = T_0 + \frac{L}{c}$, или до η_1 , не завися-

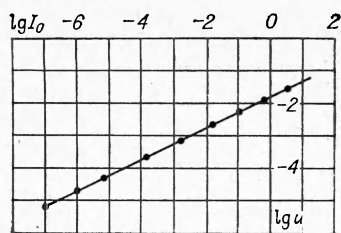


Рис. 2.

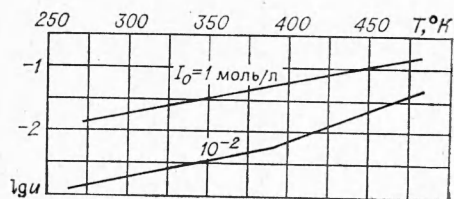


Рис. 3.

шего от I_0 и $T_1 = T_0 + \frac{L}{c} \eta_1$, то из (21) видно, что u резко зависит от T_0 ($u \sim \exp\left(-\frac{E}{R(T_0 + (L/c)\eta_1)}\right)$). Однако в случае, если I_0 ограничивает η_1 , то вследствие слабого (логарифмического) изменения T_1 u будет также слабо меняться с T_0 . Для ММА зависимость $u(T_0)$ изображена на рис. 3 при $I_0 = 10^{-2}$ моль/л. По формулам (19) и (21) для ММА с $T_0 = 300^\circ\text{K}$ и $I_0 = 10^{-2}$ моль/л получаем $\eta_1 = 0,47$ и $u = 1,6 \cdot 10^{-3}$ см/с, а численный счет дает $\eta_1 = 0,465$ и $u = 2 \cdot 10^{-3}$ см/с.

Интересно также выяснить, как учет выгорания инициатора изменяет скорость распространения фронта полимеризации. Сравнивая выражение для скорости фронта u_c , полученное в работе [2] без учета расходования инициатора при $\alpha = 0$, $E_{\text{эфф}} = \text{const}$

$$u_c = \left\{ \frac{k_{p0} \sqrt{k_{i0} I_0} c x}{\sqrt{k_t} L} \frac{\Phi(\gamma_2, T_1, T_0)}{(1 - \eta_1) \ln(1 - \eta_1) + \eta_1} \right\}^{1/2},$$

с выражением (21), получим

$$\frac{u_n}{u_c} = \left\{ \frac{(1 - \eta_1) \ln(1 - \eta_1) + \eta_1}{(1 - \eta_1) \ln \frac{1}{1 - \eta_1} F(\alpha = 0, \eta_1, x = 1)} \right\}^{1/2}. \quad (22)$$

Можно показать, что при малых конечных глубинах превращения $\eta_1 \ll 1$, когда существен учет выгорания инициатора, $\frac{u_n}{u_c} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, т. е. учет выгорания инициатора может уменьшить скорость распространения фронта в $\sqrt{2}$ раз. Когда же конечная глубина превращения близка к 1: $1 - \eta_1 \ll 1$, то $\frac{u_n}{u_c} = 1$. Этот результат естествен, так как большие глубины превращения достигаются, когда инициатора много.

Представляет интерес связь между η и T в зоне реакции. Интегрируя уравнение (17) при $\alpha = 0$, $I_1 = 0$, получим выражение, связывающее эти параметры:

$$K(\eta_1, \eta) = \frac{k_{p0} c x}{u^2 L} \sqrt{\frac{k_{i0} I_0}{k_t}} \Phi(\gamma_2, T, T_0), \quad (23)$$

где

$$K(\eta_1, \eta) = (1 - \eta_1) \ln \frac{1}{1 - \eta_1} \left[\varepsilon_i \left(\ln \frac{1}{1 - \eta_1} \right) - \varepsilon_t \left(\ln \frac{1 - \eta}{1 - \eta_1} \right) + \ln \ln \frac{1 - \eta}{1 - \eta_1} - \ln \ln \frac{1}{1 - \eta_1} \right].$$

Зависимость η от T для ММА с константами, приведенными выше, показана на рис. 4.

В предельных случаях больших ($1 - \eta_1 \ll 1$) и малых ($\eta_1 \ll 1$) глубин превращения выражение для $K(\eta_1, \eta)$ сильно упрощается. Так, для $1 - \eta_1 \ll 1$ $K(\eta_1, \eta) = \eta$, а для $\eta_1 \ll 1$ $K(\eta_1, \eta) = \eta_1 \eta$. Соответственно упрощается и зависимость (23) η от T .

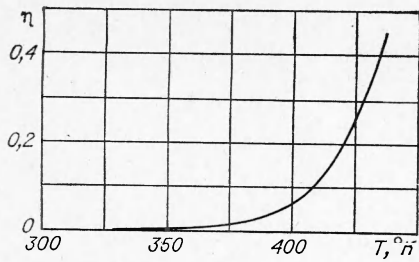


Рис. 4.

Найдем ширину зоны быстрого протекания реакции, считая, что автоускорением можно пренебречь. Следуя работе [2], ширину этой зоны определим как расстояние, на котором происходит изменение η от некоторого начального значения η_i до η_1 . Разумно считать, что η_i составляет несколько процентов. Используя соотношение (23) и пренебрегая в $\Phi(\gamma_2, T, T_0)$ членами второго порядка по $\frac{\Delta T}{T_1}$,

найдем величину ΔT изменения температуры в первой зоне:

$$\Delta T = \frac{T_1^2}{\gamma} \frac{K(\eta_1, \eta_1)}{K(\eta_1, \eta_i)}$$

Для нахождения ширины зоны Δx разделим ΔT на максимальный градиент температуры $\left. \frac{dT}{dx} \right|_{\max} = \frac{uL}{cx} \eta_1$. Тогда для Δx получим:

$$\Delta x = \frac{cx}{u} \frac{T_1^2}{L\gamma} \frac{1}{\eta_1} \ln \frac{K(\eta_1, \eta_1)}{K(\eta_1, \eta_i)} \quad (24)$$

Сравнивая данное выражение с шириной зоны Δx_c , полученной в работе [2] без учета выгорания инициатора, будем иметь:

$$\frac{\Delta x_H}{\Delta x_c} = \frac{\ln \frac{K(\eta_1, \eta_1)}{K(\eta_1, \eta_i)}}{\ln \frac{\eta_1 + (1-\eta_1) \ln(1-\eta_1)}{\eta_i + (1-\eta_1) \ln(1-\eta_i)}}$$

Можно убедиться, что в предельном случае больших глубин превращения $\frac{\Delta x_H}{\Delta x_c} = \frac{u_c}{u_H} = 1$, а для малых глубин превращения $\frac{\Delta x_H}{\Delta x_c} = \frac{u_c}{u_H} = \sqrt{2}$, т. е. при учете выгорания инициатора ширина зоны может увеличиться в $\sqrt{2}$ раз.

Рассмотрим дореагирование от η_1 , с которого начинается рост $E_{эфф}(\eta)$, до η_m . Это область почти адиабатического протекания реакции, в которой теплопроводностью от соседних слоев можно пренебречь. Здесь интересна конечная глубина превращения в этом так называемом «хвосте». Уравнение (7) не будет содержать члена $\propto \frac{d^2 T}{dx^2}$ и примет вид: $\frac{dT}{dx} = \frac{L}{c} \frac{d\eta}{dx}$. Интегрируя его с учетом граничных условий перед фронтом, получим

$$T = T_0 + \frac{L}{c} \eta \quad (25)$$

Поделив (9) на (21) и учитывая (25), получим дифференциальное уравнение, связывающее η с l в этой зоне,

$$\exp\left(-\frac{A}{\eta+B}\right) \frac{d\eta}{(1-\eta)(1+\alpha\eta)} = -\frac{k_{p0} \exp\left(-\frac{ac}{RL}\right) dl}{\sqrt{k_{i0}k_t} \sqrt{l}}$$

интегрируя которое по η от η_1 до η_m , а по l от l_1 до 0, имеем:

$$\frac{1}{\alpha+1} \exp\left(-\frac{A}{B+1}\right) \{\varepsilon_i[\chi(\eta_1)] - \varepsilon_i[\chi(\eta_m)]\} - \frac{1}{\alpha+1} \exp\left(\frac{\alpha A}{1-\alpha B}\right) \{\varepsilon_i[\varphi(\eta_1)] - \varepsilon_i[\varphi(\eta_m)]\} = \frac{2k_{p0} \exp\left(-\frac{ac}{RL}\right) V \bar{l}_1}{V \bar{k}_{i0} \bar{k}_i}, \quad (26)$$

$$\text{где } \chi(\eta) = \frac{A}{B+1} \frac{1-\eta}{B+\eta}; \quad \varphi(\eta) = \frac{A}{1-\alpha B} \frac{1+\alpha\eta}{B+\eta}; \quad A = \frac{cT_0}{L} + \frac{E_i - b}{a};$$

$$B = \frac{cT_0}{L}.$$

Трансцендентное уравнение (26) позволяет найти η_m , если известны η_1 и T_1 .

Зависимость $T(x)$ в этой зоне для случая $1-\eta_m \ll 1$ приведена в работе [2]. Учет выгорания инициатора не изменит данной зависимости, как не изменяет другие характеристики процесса, найденные выше, поскольку глубокие стадии превращения возможны, только если начальная концентрация инициатора так велика, что можно пренебречь его расходом. В случае $\eta_m \ll 1$ эта зависимость может быть легко найдена с использованием приведенных выше формул, но особенного интереса не представляет, так как при этом реакция скорее всего не дойдет до η_1 .

Поступила в редакцию
25/1 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Чечило, Р. Я. Хвиливцкий, Н. С. Ениколопян. Докл. АН СССР, 1972, 204, 1180.
2. Б. Б. Ханукаев и др. ФГВ, 1974, 10, 1.
3. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Т. В. Королев. Полиэфиракрилаты. М., «Наука», 1967.
4. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 151.
5. С. Е. Н. Вауп, S. F. Mellish. Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 1216.

УДК 541.427.6+662.343

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ГОРЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА МЕТИЛАМИНА

А. М. Викторенко, Г. В. Иванов, О. М. Марков

(Томск)

Перхлорат метиламина (ПХМА) является простейшим из органических перхлоратов и ближайшим аналогом перхлората аммония (ПХА), отличаясь от последнего только тем, что атом водорода аммиака замещен метильной группой; ПХМА горит в 9—10 раз быстрее, чем ПХА. Опубликованные в [1, 2] данные о горении чистого ПХМА отчасти противоречивы. По данным [1], ПХМА устойчиво горит, начиная с 2 атм, со скоростью 2,1 мм/с. В интервале давлений 11—60 атм горение не наблюдается. При более высоких давлениях (до 300 атм) горение вновь распространяется устойчиво. В работе [2] приведена