

чие между свойствами несгоревшей смеси и конечного продукта и, очевидно, эффекты, с этим связанные (усадка и прочее).

Подводя итог изложенному, можно сказать, что имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют, по-видимому, о тепловом механизме автоколебательного горения. Влияние же расслоения и возможного растрескивания образца при автоколебательном горении требует специального экспериментального и теоретического исследования.

Авторы благодарят Б. И. Хайкина и А. П. Алдушина за полезную дискуссию при обсуждении работы. Авторы признательны зав. лабораторией ИФТТ АН СССР В. Ш. Шехтману и сотруднице этого института В. И. Козловой за проведение рентгенофазового анализа, Э. А. Кнышеву (УНИХИМ, г. Свердловск) за предоставление кристаллического бора для экспериментов.

Поступила в редакцию
18/VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Авт. свид. № 255221, 1967.
2. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений. Отчет, Черногоровка, 1970.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, **204**, 366.
4. А. Ф. Беляев, Л. Д. Комкова. ЖФХ, 1950, **34**, 1903.
5. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ФГВ, 1965, **2**, 4, 25.
6. Л. Д. Ромоданова, П. Ф. Похил. ФГВ, 1969, **5**, 2, 277.
7. Т. Г. Сабирзянов. ЖФХ, 1967, **44**, 1313.
8. А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. М., 1961.
9. Физико-химические свойства окислов. М., 1969.
10. А. Г. Сважин, А. Ф. Вишкарев, В. И. Явойский. Изв. АН СССР, Металлы, 1968, **5**, 67.
11. H. L. Schick. Thermodynamics of certain Refractory Compounds. N—Y—L, 1966.
12. Р. Б. Котельников и др. Особо тугоплавкие элементы и соединения. М., 1969.
13. R. J. Askegmann, E. G. Rauh. J. Chem. Thermodynamics, 1972, **4**, 521.
14. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., 1967.
15. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1973, **208**, 892.
16. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Э. Володин. Докл. АН СССР, 1972, **206**, 905.
17. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1972, **204**.
18. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, **141**, 151.
19. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, **11**, 1, 196.
20. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин. В сб. «Горение и взрыв». М., «Наука», 1972.
21. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, **7**, 1.

УДК 536.46+546.26

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗРЫВА СМЕСЕЙ CS_2+O_2

Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов, В. Д. Шатров, В. Л. Тальрозе

(Москва)

Реакция окисления сероуглерода в разные годы вызывала интерес многих исследователей, например [1—4]. В основном изучались разреженные пламена CS_2 и в гораздо меньшей степени — наиболее характерное проявление цепной реакции — самовоспламенение. В ранних работах были установлены пределы воспламенения [5]. Майерсон и др. [6], ис-

пользуя технику УФ-адсорбционной спектроскопии, впервые изучили поведение промежуточных лабильных частиц (CS , S_2 , SO) во времени; конечные продукты в этой работе не определялись. Анализ продуктов взрыва был проведен в [7]. Хроматографическим методом найдены CO , SO_2 и OCS . Как и в пламенах, CO_2 отсутствовал (во всяком случае — для взрывов вблизи пределов воспламенения). В [5] упоминается об интенсивном ИК-свечении при взрыве смесей CS_2+O_2 . Установлено также, что в пламенах сероуглерода и в химических CO -лазерах элементарный акт $CS+O \rightarrow CO+S$ приводит к сильнейшему колебательному возбуждению молекул CO [8].

В настоящей работе было предпринято систематическое исследование излучения продуктов взрывной реакции CS_2+O_2 главным образом в ИК-области спектра.

В баке с принудительным перемешиванием¹ готовилась рабочая смесь, которая из перепускного объема быстро напускалась в откаченную нагретую оптическую кювету, где происходило самовоспламенение.

Спектральные измерения проводились в стальном сосуде диаметром 8 см и объемом 500 см³ с окном из сапфира. Кювета другого типа (стальная труба диаметром 3,4 см, длиной 30 см, окна кюветы из CaF_2 или BaF_2) предназначалась для одновременной регистрации излучения и давления во время взрыва. Реакционные сосуды термостатировались, температура определялась с помощью хромель-копелевой термопары.

Спектр в видимой и УФ-областях снимался на спектрографе ИСП-30 со спектральной шириной щели 1÷30 Å. ИК-спектр определялся с помощью монохроматора ИКМ-1 и нескольких типов приемников. В области 2÷3 мк применялось фотоспротивление ФС-АГ2. В области 4÷5 мк излучение детектировалось охлаждаемым до 77° К фотоспротивлением $Ge:Au$. Сигналы с фотоприемников после предварительного усиления регистрировались на осциллографе с запоминанием С1-51. Для запуска осциллографа и детектирования излучения в видимой и УФ-областях применялись фотоэлемент Ф-1 и фотодиод ФД-2. Постоянная времени всех приемников была не хуже 100 мкс.

Для регистрации импульсов давления использовался индукционный датчик давления ДД-10. С вторичного прибора ИД-2И через РС-фильтр сигнал подавался на один из входов осциллографа. Чувствительность датчика составляла 3 Тор, постоянная времени 0,2÷0,3 мкс. Энергия излучения взрыва измерялась лазерным калориметром ($\lambda \leq 6$ мкм).

В опытах использовался сероуглерод марки ТГ-12142 (ГДР), который подвергался очистке от продуктов разложения перегонкой над известью с дальнейшей обработкой перманганатом калия, сульфидом ртути, ртутью и повторной перегонкой над $CaCl_2$ [9]. Другие используемые газы брались из баллонов без дополнительной очистки.

Временные характеристики взрыва. Через некоторое время после напуска смеси CS_2 и O_2 в нагретую кювету наблюдалась яркая вспышка. Время индукции τ измерялось секундомером и составляло в условиях наших опытов (давление реакционной смеси $p=3\div 200$ Тор, температура $t=90\div 240^\circ C$, $\alpha \equiv [O_2]/[CS_2]=3\div 8$) от 1 с до 3 мин. Оценка из уравнения теплопроводности показывает, что время тепловой релаксации гораздо меньше наблюдаемых времен индукции. Это свидетельствует о том, что последние имеют чисто цепное, а не тепловое происхождение. Важно также, что во всех проведенных экспериментах величина τ практически не оказывала влияния на амплитуду и форму импульса свечения.

¹ При хранении в течение продолжительного времени не было замечено никаких изменений в результатах экспериментов.

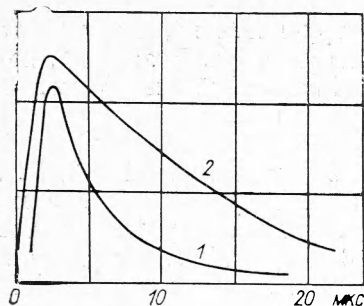


Рис. 1. Оциллограммы излучения взрыва, давление смеси 67 Тор, $\alpha=4$.
1 — УФ и ВС; 2 — ИК (2,7 мк).

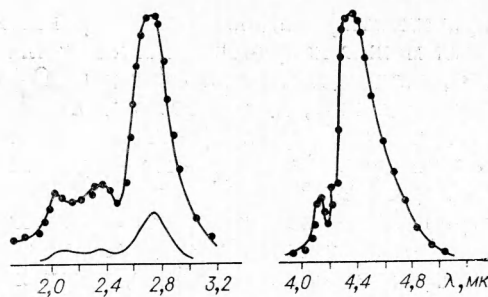


Рис. 2. ИК-спектр излучения. Сплошная кривая в области 2÷3 мк отражает действительное соотношение интенсивностей полос 2÷3 и 4÷5 мк.

Величина τ зависела от состояния стенок реакционного сосуда и степени его откачки перед напуском. Для улучшения воспроизводимости опытов кюветы откачивались в течение нескольких минут. Как показано в работах [7, 10], образующаяся на стенках после нескольких взрывов тонкая пленка полимера $(-CS-)_n$ обеспечивает удовлетворительную воспроизводимость результатов на протяжении нескольких десятков экспериментов. Время от времени кюветы прокачивались в пламени газовой горелки и промывались органическими растворителями.

Импульс видимого и УФ-света имел резкий передний фронт (как правило, меньше 1 мс) и более пологий — задний. При $\alpha=4$ и давлении около 100 Тор ширина импульса на полувысоте составляла приблизительно 4 мс. Форма импульса была одинакова для всего спектрального диапазона.

В ИК-области в районе 4,3÷4,8 и 2,7÷2,8 мк импульс излучения обладал значительно (в 2÷3 раза) более затянутым задним фронтом (рис. 1). Вблизи диапазонов 2,3÷2,4 и 1,6÷1,7 мк имело место резкое укорочение заднего фронта и форма сигнала приближалась к импульсу видимого и УФ-света.

Временное поведение сигнала избыточного давления совпадало по форме с излучением в спектральной области 4,4 и 2,8 мк. Характерно, что наблюдавшаяся в длинной кювете волнообразная структура на профиле излучения имела место и на кривой давления. По-видимому, неоднородность подобного типа связана с возникновением продольных ударных волн. В кювете с большим поперечным сечением колебательная структура не проявляется (за исключением случая очень малых времен индукции).

По приросту давления в процессе реакции можно определить температуру, развивающуюся во взрыве. При давлениях, превышающих 150÷200 Тор, когда характерное время теплопередачи становится больше продолжительности импульса, максимальное давление во время вспышки не зависело от начального давления и превышало его (для смеси с $\alpha=4$) в 8÷9 раз. Начальная температура смеси составляла $\sim 190^\circ\text{C}$, отсюда для максимальной температуры во взрыве получаем величину 3600÷4000° К (без учета изменения числа частиц за счет термической диссоциации).

Спектры излучения. Спектр свечения в УФ- и видимой областях представлял собой континуум, простирающийся от 300 до 440 нм с максимумом в районе 370÷380 нм. В области 310÷350 нм на континуум накладывается линейчатый спектр. Сплошной спектр относится, по-видимому, как и в случае пламен, к радиационной рекомбинации $SO+O$, поскольку максимум континуума близок к наблюдаемому в работах [2, 11]. Практическое отсутствие излучения с $\lambda < 300$ нм может указывать на то, что излучают молекулы SO_2 в 1B_1 - и частично в 3B_1 -состоянии (см. [12]).

Точную идентификацию спектра провести затруднительно, так как в этой области может излучать большое количество молекул. Возможно, некоторый вклад вносит рекомбинация $\text{CO} + \text{O}$. Линейчатый спектр поглощения принадлежит, скорее всего, SO .

ИК-спектры (рис. 2) снимались по точкам с нормировкой на интегральный свет. Спектральные ширины щелей составляли 0,1 и 0,032 мк для областей $2 \div 3$ и $4 \div 5$ мк соответственно. Спектр не исправлялся на спектральную чувствительность датчиков. Поскольку чувствительность фотосопроствления Ge:Au в области $2 \div 3$ мк приблизительно вдвое меньше, чем в области $4 \div 5$ мк, отношение амплитуд этих полос в спектре близко к отношению чисел излучаемых в этих областях квантов света. Было обнаружено также слабое излучение в районе 1,6 мк.

Анализ спектра и сравнение его со спектрами пламен CS_2 [13], природного газа [14] и взрыва смеси $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$ [15] приводит к следующим выводам.

Широкая полоса с максимумом в районе 4,4 мк принадлежит ν_3 -колебанию молекулы CO_2 , а полосы $2,7 \div 2,8$ и 2 мк $\nu_1 + \nu_3$ -, $2\nu_2 + \nu_3$ - и $4\nu_2 + \nu_3$ -, $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ -колебаниям той же молекулы. Полоса $2,3 \div 2,4$ мк — обертона CO , излучение с $\lambda > 4,6$ мк также частично принадлежит CO . Излучение на 1,6 мк представляет второй обертона CO . Относительно узкая полоса $4,1 \div 4,2$ мк, вероятно, относится к SO_2 ($2\nu_1$ и $\nu_1 + \nu_3$) или OCS ($\nu_1 + \nu_2$).

Максимум полосы, отвечающей излучению асимметричной моды молекул CO_2 , сдвинут с 4,26 до 4,4 мк, как это характерно для высокотемпературных пламен, из-за высокой вращательной температуры и самопоглощения [16]. Значительная ширина полос излучения также является следствием высоких температур и давлений.

Из приведенной интерпретации следует, что в наших условиях основная энергия излучения приходится на молекулы CO_2 . Вклад свечения CO (в отличие от низкотемпературных пламен CS_2) незначителен. Различные длительности импульса излучения для первого обертона CO (и особенно второго, где нет маскировки крыльями полос CO_2) и для полос углекислого газа, свидетельствуют о том, что окись углерода — промежуточный продукт реакции, возникающий в ее начале и затем, по мере роста температуры, превращающийся в CO_2 . В холодных пламенах сероуглерода углекислый газ практически не образуется [17]. Авторы работы [7] обнаружили CO_2 в продуктах только при «сильных» взрывах глубоко внутри полуострова воспламенения. Как известно из литературы, интенсивное окисление CO происходит при температурах выше 600°C ¹. Разогрев смеси в нашей системе, безусловно, обеспечивает вхождение в полуостров воспламенения $\text{CO} + \text{O}_2$. По-видимому, этим обстоятельством и объясняется тот факт, что в условиях высокотемпературного взрыва окисление идет до конца.

Для подтверждения такого вывода были проведены анализы продуктов взрыва и опыты с добавкой в рабочую смесь окиси углерода. Конечные продукты (и для контроля реагенты) анализировались по ИК-спектрам поглощения и по масс-спектрам. В продуктах реакции не обнаружено OCS ; CO присутствует в малых количествах; SO_2 и CO_2 — в больших. Добавление в рабочую смесь CO приводит к значительному увеличению интенсивности свечения конечного продукта реакции CO_2 , причем эффект тем больше, чем больше относительная концентрация кислорода (рис. 3). Это является прямым доказательством интенсивно-го окисления окиси углерода во время взрыва.

¹ Если не приняты специальные меры, окисление CO идет через элементарный акт $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ за счет малых примесей воды на стенках реакционного сосуда [14].

Влияние добавок различных газов на излучение. Добавление He, N₂, O₂, CO и CO₂ к смеси CS₂ и O₂ ($\alpha=4$) уменьшает интенсивность УФ-излучения взрыва (действие некоторых добавок представлено на рис. 4). Наиболее сильно тушит хемилюминесценцию CO₂, менее всего — CO. Существенных изменений в спектре при разбавлении обнаружено не было.

Уменьшение выхода света может быть следствием ударной дезактивации электронно-возбужденных молекул SO₂^{*}. Действительно, в работе [18] была замечена передача электронной энергии на колебания CO₂ ($E-V$ -перенос). Вклад рекомбинации CO+O в хемилюминесценцию мал из-за низкой эффективности высвечивания в этом процессе [19], что подтверждается неизменностью УФ-спектра при добавках CO и свидетельствует о слабой дезактивации SO₂^{*} на CO в согласии с результатом [18].

Следует отметить, что добавки различных газов изменяют и кинетику реакции. При больших разбавлениях заметно удлиняется передний фронт импульса излучения (и давления) при практически неизменном заднем фронте. Сигнал излучения в ИК-области при разбавлении смеси также уширяется, продолжая оставаться симбатным кривой импульса давления.

Значительные изменения происходят в спектральном распределении ИК-излучения. Избыток кислорода приводит практически к исчезновению полосы 2,3 мк в спектре и небольшому росту излучения на 2,7 мк, связанному с уменьшением концентрации CO за счет окисления. Добавка CO, наоборот, увеличивает интенсивность полосы 2,3 мк, что свидетельствует о возбуждении колебаний добавленного «холодного» CO. Разбавление азотом очень слабо влияет на излучение. Наиболее интересным эффектом является значительное увеличение интенсивности ИК-излучения взрыва при добавке в рабочую смесь углекислого газа (рис. 5, 6)¹.

Как для «чистой» смеси, так и при разбавлении ее CO₂ были проведены абсолютные измерения энергии излучения с использованием набора ИК-фильтров. Подавляющая часть излучаемой энергии приходится

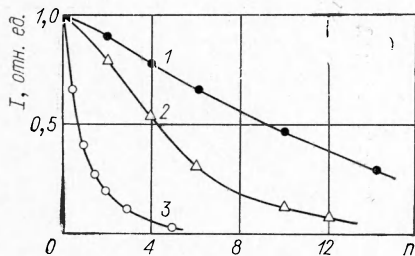


Рис. 4. Влияние добавок некоторых газов на интенсивность континуума (УФ и ВС) при постоянном давлении горючей смеси, CS₂:O₂: добавка = 1:4:n.

1 — CO; 2 — O₂; 3 — CO₂.

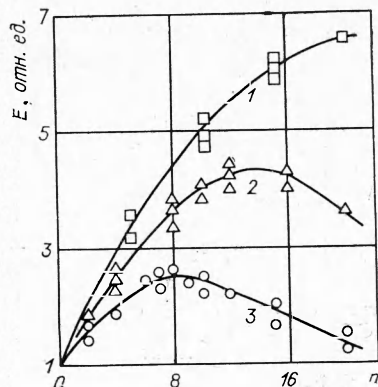


Рис. 3. Зависимость энергии излучения от добавок CO₂ и CO при постоянном давлении горючей смеси.

1 — CS₂:O₂:CO=1:9:n; 2 — CS₂:O₂:CO=1:4:n; 3 — CS₂:O₂:CO=1:4:n.

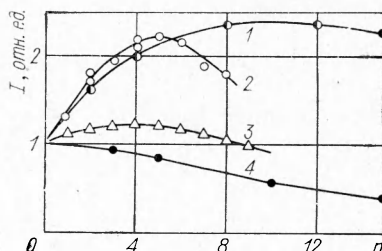


Рис. 5. Действие добавок на интенсивность излучения полосы 2,7 мк при постоянном давлении горючей смеси, CS₂:O₂: добавка = 1:4:n.

1 — CO; 2 — CO₂; 3 — O₂; 4 — He.

¹ При сильном разбавлении углекислым газом максимум полосы 4,4 мк сдвигается в коротковолновую сторону, а ширина полосы уменьшается в основном за счет длинноволнового конца.

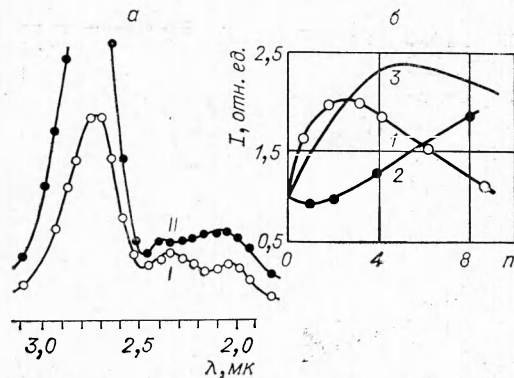


Рис. 6. Влияние разбавления горючей смеси углекислым газом на излучение.

а) изменение спектра свечения (2÷3 мк) при постоянном общем давлении смеси; б) излучение полосы 4,4 мк при постоянном давлении горючей смеси, $CS_2:O_2:CO_2=1:4:n$.
 I — $CS_2:O_2=1:4$; II — $CS_2:O_2:CO_2=1:4:2$. 1 — интенсивность свечения; 2 — длительность импульса, 3 — излучаемая энергия.

40 молекул CS_2 . Различие может быть отнесено за счет более сильной дезактивации электронно-возбужденных молекул при больших давлениях и температурах взрыва в сравнении с пламенем (в [20] установлена отрицательная температурная зависимость выхода свечения).

На рис. 3 показано, что в соответствии с результатами, представленными на рис. 6, б (см. кривую 3), полная энергия излучения, измеренная калориметром, заметно возрастает при разбавлении рабочей смеси углекислым газом. Для смесей состава $CS_2:O_2:CO_2=1:4:8$ выход ИК-излучения достигал четырех квантов (4,4 мк) на молекулу CS_2 .

При больших давлениях рабочей смеси из-за перепоглощения излучение «запирается» в объеме кюветы и светится лишь оптически прозрачный слой непосредственно у выходного окна. Поскольку толщина слоя обратно пропорциональна давлению, то энергия выходящего излучения в этом случае практически не должна зависеть от давления (рис. 7). При добавлении в рабочую смесь углекислого газа, насыщение в полосе 4,4 мк наступает при меньших давлениях. Самопоглощение полосы $\nu_1+\nu_3$ CO_2 (2,7 мк) значительно слабее, поэтому для полосы 2,7 мк эффект не заметен в исследованном диапазоне давлений. Интересно, что хотя при малых давлениях полоса 2,7 мк заметно слабее полосы 4,4 мк,

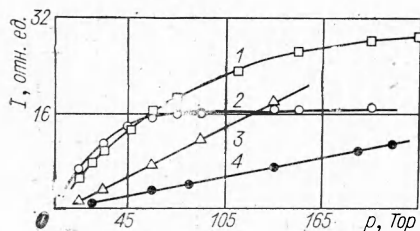


Рис. 7. Зависимость выхода ИК-излучения от давления смеси: 1, 4 — смесь $CS_2:O_2=1:4$; излучение 4,4 и 2,7 мк соответственно; 2, 3 — смесь $CS_2:O_2:CO_2=1:4:5$; излучение 4,4 и 2,7 мк соответственно.

на полосу 4,4 мк — 75÷85%, в полосе 2÷3 мк излучается 10÷17%, в УФ и ВС — 2÷4% (смесь с $\alpha=4$). Оценка абсолютной величины энергии излучения с учетом геометрии системы позволила определить квантовый выход свечения¹. Он составляет около 3÷5%, или в среднем 1,6 кванта (4,4 мк) на каждую прореагировавшую молекулу CS_2 . Для УФ-излучения ($\lambda=380$ нм) квантовый выход соответствует приблизительно 1 кванту на 200 молекул CS_2 . При исследовании низкотемпературного пламени сероуглерода [20] найдено, что один квант УФ и видимого света приходится на

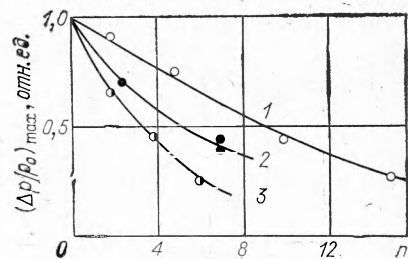


Рис. 8. Изменение избыточного давления во взрыве при разбавлении горючей смеси, $CS_2:O_2$ добавка=1:4:n, начальное давление горючей смеси постоянно.
 1 — He; 2 — N_2 , 3 — CO_2 .

¹ Отношение энергии излучения к полной энергии, выделяющейся в химической реакции.

уже при давлении 120 Тор их интенсивности сравниваются (смесь состава $CS_2:O_2:CO_2=1:4:5$).

Указанной причиной можно объяснить некоторое различие в росте амплитуд сигналов полос 2,7 и 4,4 мк в зависимости от величины добавки CO_2 (ср. рис. 5 и 6).

Природа ИК-излучения взрыва смесей CS_2+O_2 . При высоких температуре и давлении, развивающихся во время взрыва, процессы установления равновесия между колебательными, вращательными и поступательными степенями свободы молекул протекают очень быстро. Это приводит к тому, что вне зависимости от путей передачи энергии химической реакции на колебания молекул излучение последних имеет тепловой характер (соответствует поступательной температуре газа). Поскольку основная доля излучения в нашем случае принадлежит молекулам CO_2 , а спектр представляет собой индивидуальные полосы этих молекул, интенсивность равновесного свечения должна быть приблизительно пропорциональна первой степени температуры газа. В соответствии с этим интенсивность свечения в ИК-области при разбавлении смеси инертным газом (He) уменьшается симбатно с поступательной температурой, измеренной по приросту давления (ср. рис. 5 и 8). Абсолютная оценка максимальной температуры газа в процессе реакции, как упоминалось выше, дает величину $3600 \div 4000^\circ K$. При этой температуре средний колебательный квант моды ν_3 CO_2 , заселенной тепловым образом, равен $\sim 1,3$, что удовлетворительно согласуется с измеренным квантовым выходом ИК-излучения, составляющим около 1,6 кванта ν_3 CO_2 на одну прореагировавшую молекулу CS_2 .

Влияние добавок углекислого газа на ИК-свечение в реакции может быть объяснено следующим образом. CO_2 является лучшим излучателем в системе и с увеличением его концентрации линейно растет число молекул, способных излучать, однако одновременно из-за разбавления падает температура, развивающаяся в реакции, как показано на рис. 8, 3. Сочетание этих двух факторов приводит к первоначальному усилению свечения (больше чем в 2 раза), а затем — к его уменьшению (по мере увеличения количества добавляемого CO_2).

Отметим, что слабая зависимость свечения от добавок N_2 при небольших разбавлениях может также объясняться колебательно-колебательной $V-V$ -передачей энергии с возбужденных тепловым образом колебаний молекул азота на молекулы CO_2 .

Ввиду быстрой колебательной релаксации в условиях наших экспериментов трудно ответить на вопрос о том, заселяются ли колебательные уровни молекул CO_2 через поступательные степени свободы или неравновесным образом. В последнем случае возможны следующие пути образования колебательно-возбужденных молекул углекислого газа: 1) рекомбинация $CO+O$ в $^3\Pi$ -состояние CO_2 с последующей внутренней конверсией на высокие колебательные уровни основного электронного состояния [15]; 2) $E-V$ -обмен SO_2^* с CO_2 [18]; 3) $V-V$ -обмен с возбужденными молекулами CO^* , образующимися в реакции $CS+O \rightarrow CO^*+S$; 4) образование возбужденного CO_2 непосредственно в элементарном химическом акте. Так, энергии элементарной реакции $CO+OH \rightarrow CO_2+H$ хватило бы, чтобы заселить $3 \div 4$ уровня асимметричной моды ν_3 молекул углекислого газа.

Авторы выражают благодарность А. Ф. Додонову за проведение масс-спектрометрического анализа продуктов взрыва.

Поступила в редакцию
25/VII 1973

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]):

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