

УДК 541.11 : 547.9

**НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
В ХИМИИ И МЕХАНИКЕ ПОЛИМЕРОВ*****А. М. Столин, А. Я. Малкин, А. Г. Мержанов***

Рассмотрены кинетические процессы, общие по характеру развития для химии и механики полимеров, в которых вследствие сильных внутренних тепловыделений (обусловленных либо экзотермичностью реакции, либо диссипативностью деформирования) и невозможности обеспечить отвод тепла, химическая реакция или механическое явление протекают в принципиально неизотермических условиях, а скорость процесса существенно зависит от температуры. К числу таких процессов относятся: неизотермическая полимеризация, протекающая в периодическом или проточном реакторе, тепловые явления при циклическом деформировании, растяжении и внешнем трении полимеров, а также течение в условиях диссипативного разогрева. Описаны закономерности, общие для всех этих явлений, их характерные особенности и следствия, важные для технологической или исследовательской практики.

Библиография — 164 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1492
II. Некоторые представления общей теории неизотермических процессов	1493
III. Неизотермическая полимеризация	1496
IV. Неизотермическая деформация твердых полимеров	1503
V. Неизотермические течения	1509
VI. Заключение	1513

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно большое число процессов в химии и механике полимеров, происходящих с выделением тепла; при этом рост температуры приводит к существенному изменению закономерностей процесса вследствие сильной температурной зависимости соответствующих коэффициентов, определяющих скорость процесса. Принципиально неизотермические эффекты приводят к ряду интересных и важных следствий, а их изучение является своеобразным и весьма информативным (хотя и косвенным) способом выявления основных закономерностей рассматриваемого явления.

Задача данного обзора — рассмотрение неизотермических процессов, играющих существенную роль в химии и механике полимеров. Между этими двумя областями существует прямая аналогия, что дает основания для общего подхода к ним. Так, аналогом выделения тепла при полимеризации является внутренне присущая всем полимерным материалам диссипативность процесса их деформирования. Аналогом увеличения скорости химической реакции при повышении температуры оказывается возрастание скорости релаксационных процессов. В обоих случаях фактором, препятствующим повышению температуры, является теплоотдача к окру-

жающей среде, а ограниченная теплопроводность реакционной среды или деформируемого полимерного материала приводит к неизотермичности рассматриваемого процесса. Указанные аналогии тем не менее отнюдь не тривиальны, так как природа сопоставляемых явлений различна, и каждому из них присуща своя специфика, например постепенное исчезновение мономера в процессе химической реакции и образование новой фазы при полимеризации, или релаксационные переходы в иные физические состояния при деформировании. Тепловыделение при деформациях хорошо известно для полимеров, находящихся в любых физических (релаксационных) состояниях и обусловлено внутренним трением, или присущим любым полимерным веществам комплексом вязкоупругих свойств¹⁻⁴.

Таким образом, исходным общим моментом для дальнейшего рассмотрения является присущая процессам полимеризации и механического деформирования диссипативность, приводящая к возрастанию температуры реакционной массы (деформируемого образца) и к увеличению вследствие этого скорости химической реакции (релаксации).

II. НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБЩЕЙ ТЕОРИИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Развитие теории неизотермических процессов тесно связано с теорией горения. Именно в теории горения работами Семенова, Зельдовича, Франк-Каменецкого и др.⁵⁻⁷ заложены основные представления о протекании химических реакций в неизотермических условиях. В последнее время теория неизотермических процессов стала активно развиваться также в связи с задачами химической технологии^{8, 9} и термического анализа¹⁰⁻¹².

Неизотермические процессы можно классифицировать по разным признакам, но главным из них является источник неизотермичности. С этой точки зрения существует два крупных класса неизотермических процессов — процессы с внутренней и внешней неизотермичностью. Для процессов первого класса характерно постоянство внешних условий, например неизменность температуры на поверхности реагирующей системы. Неизотермичность создается вследствие наличия объемного источника тепла. Таким источником могут служить гомогенная экзо- или эндотермическая реакция, диссипация энергии вязкого течения жидкости и др. Мощность источника обычно сильно зависит от температуры, и поэтому возникают положительные или отрицательные обратные связи. Такого типа процессы подробно рассмотрены в теории горения.

Ко второму классу относятся процессы со слабым тепловыделением. Здесь неизотермичность возникает главным образом благодаря изменению внешних условий. Иногда представляют интерес неизотермические процессы при установлении теплового равновесия в системе и постоянстве внешних условий. В обоих случаях внутренние источники тепла слабо влияют на температурное поле в системе, обратные связи слабы. Такая ситуация часто встречается при термическом анализе реагирующих веществ и иногда в химической технологии⁹.

Наибольший интерес представляют экзотермические процессы первого класса. Здесь благодаря сильным положительным обратным связям возникают специфические неизотермические явления, возможные лишь при совместном действии тепловыделения и теплопередачи. К ним относятся явления теплового взрыва, зажигания и распространения тепловой волны.

1. Тепловой взрыв¹³⁻¹⁶

Пусть в некоторой системе действует источник тепла с большим запасом энергии и сильной зависимостью мощности от температуры (например происходит экзотермическая реакция с большими значениями теплового эффекта и энергии активации). Выделенное тепло частично рассеивается в окружающей среде, а частично накапливается в системе, приводя к саморазогреву. Рост температуры благодаря положительной обратной связи вызывает увеличение скорости тепловыделений. В определенных условиях может возникнуть самоускоряющийся процесс, приводящий к тепловому взрыву. Для явления теплового взрыва характерно существование четко выраженных критических (предельных) условий. Под пределом теплового взрыва экзотермический процесс протекает «спокойно», с небольшим саморазогревом в стационарном или квазистационарном режимах. Действие обратных связей здесь заторможено.

Один из простейших вариантов уравнений теплового взрыва для конденсированных систем имеет вид:

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{n}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q\rho k_0 e^{-E/RT} \varphi(\eta), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0 e^{-E/RT} \varphi(\eta), \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} t = 0 \quad T = T_0, \quad \eta = 0; \\ x = 0 \quad \partial T / \partial x = 0; \quad x = r: -\lambda \partial T / \partial x = \alpha (T - T_0) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Здесь T — температура системы; T_0 — температура окружающей среды; x — координата; r — характерный размер реактора; η — глубина превращения вещества; t — время; C , ρ , λ — теплоемкость, плотность и теплопроводность системы; Q — тепловой эффект реакции (на единицу объема вещества); k_0 — предэкспонент; E — энергия активации; α — коэффициент теплоотдачи; n — коэффициент формы ($n=0$ для плоскопараллельной пластины, $n=1$ для бесконечного цилиндра, $n=2$ для шара); $\varphi(\eta)$ — кинетическая функция. Основная задача исследования заключается в определении характеристик явления: критического условия — соотношения между параметрами, разделяющими два режима протекания процесса $F(T_0, r, \alpha \dots) = 0$, и периода индукции — времени предвзрывного прогрессивного нарастания температуры $t_{\text{инд}} = t_{\text{инд}}(T_0, r, \alpha \dots)$.

Существенное значение с точки зрения теории неизоэтермических процессов имеет структура температурного поля. Обычно и величина саморазогрева, и градиенты температур в невзрывных режимах малы. Часто вместо уравнения (1) рассматривают более простое уравнение теплового баланса, пренебрегая пространственной неизоэтермичностью:

$$C\rho \frac{dT}{dt} = Q\rho k_0 e^{-E/RT} \varphi(\eta) - \alpha \frac{S}{V} (T - T_0), \quad (4)$$

где S — поверхность теплоотдачи, V — реакционный объем. Уравнение (4) физически оправдано при малом числе Био $Bi = \alpha r / \lambda \ll 1$ ¹⁷⁻¹⁹, а также при вынужденном или свободном конвективном^{20, 21} перемешивании вещества в рассматриваемой системе. Более общая трактовка (4) основана на представлениях о средней температуре и эффективном коэффициенте теплоотдачи. Ошибка при использовании (4) в общем случае невелика, так как предвзрывные разогревы малы.

2. Зажигание^{22, 23}

При тепловом взрыве самоускоряющийся процесс протекает во всем объеме системы, при зажигании он локализован и обычно имеет место в поверхностном слое при интенсивном подводе тепла от внешнего источника. Для процессов зажигания всегда существенны механизм и скорость подвода тепла, а также нестационарное температурное поле в системе; меньшее значение имеют кинетические особенности источника тепла, так как зажигание наступает на начальных стадиях процесса. Часто зажигание описывают одним уравнением, используя модель реакции нулевого порядка:

$$C_p \partial T / \partial t = Q \rho k_0 e^{-E/RT} + \lambda \partial^2 T / \partial x^2,$$

$$t = 0 \quad T = T_n;$$

$$x = 0 \quad 1) \quad T = T_0 \text{ (нагретая пластина),}$$

$$2) \quad -\lambda \partial T / \partial x = q_0 \text{ (лучистый поток с интенсивностью } q_0),$$

$$3) \quad -\lambda \partial T / \partial x = \alpha (T_n - T_0) \text{ (конвективный поток),}$$

где T_n — начальная температура.

Иногда представляют интерес импульсные режимы, когда внешний источник тепла действует ограниченное время. Обычно в теории зажигания интересуются временами задержки зажигания и критическими условиями (так же как при рассмотрении теплового взрыва).

3. Распространение тепловой волны²⁴⁻²⁸

Это — наиболее интересное явление, рассматриваемое в теории неизотермических процессов. Известно, что в инертных системах тепловых волн не существует — любой затравочный импульс тепла рассасывается. Однако в системах с нелинейными источниками тепла, сильно зависящими от температуры, возможны самораспространяющиеся неизотермические процессы, представляющие собой волну разогрева, бегущую по «холодному» веществу с постоянной скоростью.

Для описания тепловых волн используют систему уравнений

$$C_p \partial T / \partial t = Q \rho k_0 e^{-E/RT} \varphi(\eta) + \lambda \partial^2 T / \partial x^2, \quad (5)$$

$$\partial \eta / \partial t = k_0 e^{-E/RT} \varphi(\eta), \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} t = 0 \quad T = T_n, \quad \eta = 0; \\ x = 0 \quad T = T_3 > T_n, \quad x = \infty, \quad \partial T / \partial x = 0 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

и ищут решения в виде

$$T = T(x - ut), \quad \eta = \eta(x - ut); \quad (8)$$

здесь u — скорость распространения волны, T_3 — температура зажигания.

Система (5) — (7) описывает и процесс зажигания, который предшествует стационарному распространению волн. Часто скорость волны определяют из стационарных уравнений, записанных в системе координат, в которой фронт волны покоится, а реагенты движутся навстречу фронту:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - C_p u \frac{dT}{dx} + Q \rho k_0 e^{-E/RT} \varphi(\eta) = 0, \quad (9)$$

$$u \frac{d\eta}{dx} = k_0 e^{-E/RT} \varphi(\eta), \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} x = -\infty \quad T = T_0, \quad \eta = 0, \quad dT/dx = 0, \\ x = +\infty \quad T = T_0 + Q/C_p, \quad \eta = 1, \quad dT/dx = 0. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Существование тепловых волн и скорость их распространения обычно связаны с полным высвобождением энергии источника тепла, т. е. рассматриваются режимы с $\Phi(1) = 0$.

Все рассмотренные соединения являются предельными и имеют место при

$$\beta = \frac{RT_*}{|E|} \ll 1, \quad \gamma = \frac{C_p}{Q} \cdot \frac{RT_*^2}{E} \ll 1, \quad (12)$$

где T_* — масштабная температура, характеризующая процесс. Их изучением занимается теория горения — важнейший раздел теории неизоэтермических процессов. Если неравенства (12) слабые, то рассмотренные явления вырождаются, границы их существования размываются.

Что касается эндотермических процессов, то наличие отрицательной обратной связи сильно упрощает картину и приводит к устойчивым стационарным режимам с той или иной степенью неизоэтермичности.

Большой интерес для химической кинетики с точки зрения возможности создания неизоэтермических методов исследования представляют процессы с внешней неизоэтермичностью¹⁰⁻¹². Протекание химической реакции в таких системах почти полностью определяется внешними условиями и теплопередачей, а обратное влияние реакции на теплоперенос несущественно. В условиях теплообмена, при которых градиенты температур в реагирующем веществе малы, «улавливая» небольшие изменения температуры вещества, происходящие вследствие тепловых эффектов реакции, можно рассчитать скорости реакции и их зависимости от температуры и глубины превращения, т. е. изучать кинетику химических реакций. Обычно такие приемы используются при задании линейного роста температуры окружающей среды.

Неизоэтермические процессы широко распространены в химии, физике, энергетике, химической технологии и других областях науки и техники. Они типичны для химических реакций окисления, термического разложения, синтеза из элементов, полимеризации и др. Многие физические процессы, такие как ядерные реакции, фазовые переходы, течения вязкой жидкости, взаимодействие вещества с высокочастотным электромагнитным полем и др., также часто протекают в неизоэтермическом режиме²⁹. Теория неизоэтермических процессов и развиваемые на ее основе представления не связаны с природой конкретных процессов и основаны на общих феноменологических закономерностях тепловыделения и теплопередачи. Не случайно поэтому, что при конкретных рассмотрениях неизоэтермических процессов часто пользуются аналогиями, перенося результаты из одной области в другую.

III. НЕИЗОЭТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

1. Общее описание

Процесс полимеризации, как правило, протекает в условиях саморазогрева массы вследствие экзотермичности реакции роста цепи. Если тепловые эффекты этой реакции малы, зависимость скорости реакции от температуры слабая, а реакционная масса на начальных стадиях полимеризации остается маловязкой, то удастся приближенно обеспечить изотермические условия и поддерживать заданную температуру путем интенсивного перемешивания и хорошего термостатирования стенок аппарата. Однако существенное возрастание вязкости, низкая теплопроводность полимеризующихся композиций и тепловое самоускорение, обусловленное зависимостью скорости химической реакции от температуры,

приводят к непрерывному увеличению температуры массы в процессе полимеризации. Поэтому указанные процессы носят принципиально неизотермический характер.

В последние годы определилось отношение к тепловыделению как благоприятной особенности процесса полимеризации, допускающей его практическое использование. В связи с этим можно указать, например, на способы адиабатической и фронтальной^{30, 31} полимеризации, термического инициирования³² и т. д. Эти способы позволяют создавать так называемые экстремальные условия и интенсифицировать процесс полимеризации.

Изучение неизотермической полимеризации связано с двумя основными задачами. Первая из них — прямая — заключается в получении сведений о самом процессе по известным данным о свойствах полимеризующейся массы (физических, реологических и химических). При этом используется макрокинетический подход, заключающийся в модельном описании процесса с учетом уравнений переноса, химической кинетики и уравнений состояния. В результате решения такой задачи определяются распределение температур, степени превращения и структурные характеристики (молекулярно-массовые распределения) продукта в пространстве и времени.

Вторая задача — обратная — состоит в получении характеристик химических реакций (констант скоростей и энергий активации) на основе информации о самом процессе, например по экспериментально измеренным временным зависимостям тепловыделения или температуры в одной или ограниченном числе точек. При решении этой задачи, методической по характеру, обычно используют ранее полученные при решении прямой задачи макрокинетические соотношения.

Процессы полимеризации далее будут различаться в зависимости от сложности химических реакций. Кинетически простейшими полимеризационными процессами являются такие, в которых резко доминирует единственная реакция. К ним можно отнести некоторые процессы поликонденсации и вулканизации^{33, 34}. Более сложной кинетической схемой описывается инициированная радикальная полимеризация, когда в общем случае оказывается необходимым учитывать реакции инициирования, роста и обрыва цепей³⁵.

Рассмотрим результаты исследований тепловых режимов процессов поликонденсации и радикальной полимеризации для простых типов химических реакторов. Некоторые результаты, касающиеся макрокинетических закономерностей ионной полимеризации см. в^{36, 37}. Исследования макрокинетики эмульсионной, суспензионной и других типов полимеризации в неизотермических условиях в литературе отсутствуют.

2. Простая кинетическая схема

Тепловые режимы реакций такого типа в целом подобны процессам истинного или вырожденного теплового взрыва. Вследствие этого при макрокинетическом описании таких процессов полимеризации возможно эффективное использование методов классической теории теплового взрыва (см. выше) для непроточных реакторов. Необходимо только учесть такие специфические особенности полимеризационных процессов, как меньшие значения и более широкий диапазон значений тепловых эффектов Q и энергий активации E полимеризационных процессов по сравнению с величинами, характерными для взрывчатых систем.

В реакторе идеального смешения (в каждом сечении) градиенты температуры и концентрации вещества отсутствуют. Такая модель может

быть описана уравнением баланса тепла (4) и кинетическим уравнением (2). Применительно к полимеризационным процессам с учетом широкого диапазона значений параметров Q и E анализ системы (2) — (4) проведен в ^{38, 39}. При этом обнаружена возможность существования трех характерных областей тепловых режимов.

1) Область невырожденного режима теплового самоускорения. В зависимости от соотношения между тепловыделением и теплоотводом, характеризуемого критерием Семенова $\kappa = QErk_0 \exp(-E/RT_0) / [\alpha(S/V) \cdot RT_0^2]$, разогрев при полимеризации либо невелик (при $\kappa < \kappa_{кр}$), либо развивается с резким ускорением (при $\kappa > \kappa_{кр}$). Критическое значение $\kappa_{кр}$ выражено очень четко. Превращение вещества за время достижения максимального разогрева мало, поэтому режим при $\kappa > \kappa_{кр}$ обычно нежелателен в технологии полимеров.

2) Область вырожденного режима теплового самоускорения. В этом случае существует подкритический режим, когда скорость роста температуры во времени непрерывно убывает, и надкритический режим, когда происходит тепловое самоускорение. Однако переход между этими режимами осуществляется постепенно: происходит вырождение критических условий. Ускорение полимеризации ограничено исчерпанием мономера, степень превращения ко времени достижения максимальной температуры значительна.

3) Область несамоускоряющихся тепловых режимов. В этой области параметров скорость разогрева уменьшается во времени, и за время достижения максимальной температуры происходит почти полное исчезновение мономера.

Границы между этими тремя областями не являются четкими, они определяются значениями двух безразмерных параметров $\gamma = CrRT_0^2 / (QE)$ и $\beta = RT_0 / E$, характеризующих тепловой эффект и экзотермичность реакции. Последние две области представляют технологический интерес.

Аналогичные закономерности (существование трех тепловых режимов) имеют место и в случае полимеризации в периодическом реакторе без смешения ^{40–42}. В этом случае используется уравнение теплопроводности с учетом кондуктивного теплопереноса (1). Граничные условия по температуре могут быть различными. Обычно задаются условия теплоотвода в виде некоторого значения критерия Био. Вследствие неоднородности температурного поля по сечению реактора неравномерным в общем случае является и распределение глубины превращения. Степень неоднородности увеличивается с ростом критерия Франк-Каменецкого $\delta = Qk_0Er^2 / (\lambda RT_0^2 e^{E/RT_0})$, характеризующего соотношение скоростей тепловыделения и тепловой релаксации за счет кондуктивной теплопередачи. При малых значениях δ полимеризация протекает в режиме относительно равномерного по объему распределения глубины превращения (объемная полимеризация). При больших значениях δ реакция завершается сначала во внешних слоях реакционного объема, а затем фронт полимеризации продвигается к центру реактора (фронтальная полимеризация) ^{40, 41}.

В исходных уравнениях (1), (2) и (4), на которых базировались дальнейшие рассуждения этого раздела, в качестве единственной кинетической характеристики выбиралась величина η . Такой характеристикой при полимеризации может быть, например, концентрация мономера в реакционной смеси. Однако структура и свойства образующегося продукта зависят от всей совокупности реакций, происходящих с растущей цепью, что приводит к получению полимеров с различными молекулярно-массовыми распределениями (ММР) и в общем случае с различной разветвленностью. При неизотермической полимеризации — а при таких ус-

ловиях протекает большинство реальных технологических процессов — константы различных стадий реакции полимеризации в общем случае по-разному зависят от температуры и это приводит к значительному изменению ММР по сравнению с ожидаемым для изотермической полимеризации. Данное обстоятельство серьезно, а иногда решающим образом отражается на свойствах получаемого продукта (см., например, ^{43, 44}).

Конкретная оценка влияния неизотермичности процесса полимеризации на величину ММР образующегося полимера является самостоятельной задачей, решение которой во многом зависит от особенностей кинетики процесса. Однако возможен общий подход к анализу этого явления, основанный на введении «обобщенного» времени τ , которое определяется предысторией изменения температуры в ходе процесса. Так, для анионной полимеризации с очень быстрым инициированием, когда существенной для кинетики процесса является только одна константа скорости роста цепи K , это обобщенное время τ определяется как ⁴⁵:

$$\tau = \int_0^{\tau} K[T(t)] M(t) dt, \quad (13)$$

где M — концентрация мономера в реакционной смеси, зависящая от времени t , а K зависит от температуры, которая в свою очередь также меняется во времени. Такой подход позволяет далее рассматривать ММР образующихся полимеров в квазиизотермических условиях по переменной τ . Некоторые технологические аспекты влияния неизотермичности процесса полимеризации на ММР получаемого полимера рассмотрены в ^{46, 47}.

Следует подчеркнуть, что совершенно аналогичный подход, основанный на введении «обобщенного» времени, значительно раньше был предложен для анализа неустановившихся процессов вязкоупругой релаксации ⁴⁸. Этот подход позволяет исследовать любые неизотермические деформационные или релаксационные явления как квазиизотермические; наиболее полно данный вопрос изучен применительно к ползучести полимеров ^{49, 50}.

3. Радикальная полимеризация

Исследование макрокинетических закономерностей радикальной полимеризации в неизотермических условиях началось с работ Максимова ^{31, 51–53}, который рассматривал кинетические уравнения реакций роста цепи и распада инициатора совместно с уравнением теплового баланса (1) при допущении о постоянстве концентрации свободных радикалов в ходе полимеризации (квазистационарное допущение).

В случае радикальной полимеризации вследствие кинетических особенностей могут возникать новые интересные закономерности. Особенность кинетической схемы, связанная с расходом инициатора, приводит к тому, что во «взрывном» режиме из-за быстрого «выгорания» инициатора высокие степени разогрева не достигаются. Другой характерной особенностью радикальной полимеризации является наличие гель-эффекта, заключающегося в повышении скорости полимеризации, обусловленном увеличением вязкости реакционной среды и уменьшением скорости реакции обрыва цепей по мере увеличения глубины превращения. Учет гель-эффекта в макроскопическом описании проводится обычно по различным эмпирическим формулам ^{53–55}. В неизотермических условиях повышение температуры облегчает возможность движения макроцепей, и гель-эффект сдвигается в сторону более высоких глубин превращения или вообще может отсутствовать.

Наличие гель-эффекта при радикальной полимеризации приводит к появлению существенно нового теплового режима, названного промежуточным⁵³. В этом режиме полимеризация длительное время протекает с небольшим разогревом, но далее — вследствие быстрого возрастания скорости — реакционная масса разогревается до высоких температур.

4. Распространение фронта реакции полимеризации

Реакция полимеризации может протекать послойно — в условиях распространения фронта полимеризации, когда теплота, выделяемая в зоне реакции, передается в холодные слои, в которых в свою очередь начинается реакция. Такой режим «фронтальной» полимеризации в последнее время является перспективным, поскольку его реализация позволяет снизить температурные и полимеризационные (усадочные) напряжения.

Ениколопян с сотр. в работах^{56–59}, посвященных макрокинетическому описанию этого режима, исходят из стационарных уравнений типа (8) — (10). Задача состояла в определении линейной скорости полимеризации, ширины фронта и его структуры, распределения температуры и глубины превращения; при этом использовались приемы и методы теории тепловых волн^{25–29}. Основное допущение, позволяющее получить аналитическое решение системы (9) — (11), заключается в возможности пренебречь протеканием реакции всюду, кроме узкой зоны вблизи области с максимальной температурой T_m . Следует также учитывать различие теплофизических свойств исходной смеси и продуктов полимеризации, т. е. зависимость теплофизических свойств системы от глубины превращения. Существующими методами расчета это не учитывается.

В условиях распространения фронта реакции при инициированной радикальной полимеризации необходимо учитывать наличие гель-эффекта. Попытка учета гель-эффекта с помощью эмпирических формул предпринята в⁶⁰.

5. Проблема оптимизации технологических процессов

Из макрокинетического описания полимеризационных процессов следует постановка оптимизационных задач. Критерий оптимизации может быть различным; в итоге он должен определять обоснованные методы расчета и прогнозирования работы полимеризационных реакторов. Для решения оптимизационных задач следует учитывать изменения структурных параметров и физико-механических характеристик в процессе полимеризации, так как именно эти параметры определяют потребительские свойства готовых полимерных изделий. Исследования в этом направлении только начинаются. Так, в работах^{61–63} целью решения оптимизационной задачи было нахождение наименьшего времени процесса полимеризации, при котором градиенты температуры и глубины превращения, а также разность температур по радиусу, могут быть отрегулированы внешними условиями и сведены к допустимым при любой степени превращения.

6. Определение кинетических характеристик

Рассмотрение неизотермического процесса образования полимера без учета экзотермических эффектов реакции, приводящих к возникновению распределения температуры, скорости реакции и степени превращения по объему реакционного сосуда, может привести к существенным ошибкам при изучении кинетики процесса. Очень показателен в этом отношении давно дискутируемый в литературе вопрос о кинетике отверждения фенолформальдегидной смолы — в различных работах приведены про-

тиворечивые суждения об основных особенностях кинетики этой реакции. Тем не менее большинство авторов полагали, что при отверждении существует значительный индукционный период, поскольку временная зависимость изучаемого кинетического фактора имеет S-образный характер. В⁶⁴ рассмотрена зависимость наблюдаемого продолжительного индукционного периода $t_{инд}$ от размера реакционного сосуда, причем реакция проводилась в одномерных плоских сосудах различной толщины d . Опыты показали, что зависимость $t_{инд}$ от d квадратичная, и при экстраполяции к $d=0$ индукционный период исчезает ($t_{инд}=0$). Это означает, что появление индукционного периода является кажущимся «неизотермическим» эффектом. При экстраполяции полученных экспериментальных результатов к изотермическому случаю скорость поликонденсации оказывается постоянной, и индукционный период исчезает.

Следствием развития теории неизотермической полимеризации явилась разработка методов определения кинетической модели процесса и расчета кинетических параметров. Наиболее полное решение этой обратной задачи основано на непрерывном измерении кривых разогрев — время. В работах этот способ реализуется в условиях равномерного нагрева исследуемой среды, когда распределением температуры в реакционном объеме можно пренебречь.

При проведении полимеризации в адиабатических условиях можно записать^{65, 66}:

$$C_p dT/dt = -Q dM/dt, \quad (14)$$

где M — концентрация мономера. Если отношение Q/C_p является постоянным, то справедливо выражение

$$M_0 - M = (T - T_0) C_p / Q, \quad (15)$$

где M_0 , T_0 — начальные концентрация и температура. В момент завершения реакции имеем

$$\Delta T = T_\infty - T_0 = M_0 Q / C_p. \quad (16)$$

Таким образом, тот факт, что величина разогрева $\Delta T = T_\infty - T_0$ не зависит от T_0 и пропорциональна начальной концентрации мономера M_0 , свидетельствует, с одной стороны, об истинно адиабатическом характере процесса полимеризации, а с другой — о постоянстве отношения $Q/(C_p)$.

Глубину превращения можно выразить с помощью безразмерного параметра $\eta = (M_0 - M)/M_0$ или

$$\eta = (T - T_0) / (T_\infty - T_0). \quad (17)$$

Для реакции n -го порядка имеем

$$-dM/dt = k_0 M^n \exp(-E/RT). \quad (18)$$

В этом случае соотношения (14) — (18) позволяют записать скорость изменения температуры в следующем виде:

$$(T_\infty - T)^{-n} \frac{dT}{dt} = k_0 (T_\infty - T_0)^{1-n} \exp(-E/RT). \quad (19)$$

Тогда график в координатах $\lg[(T_\infty - T)^{-n} dT/dt] - 1/T$ должен быть линейным и по нему можно найти кинетические константы реакции k_0 , E и n , причем значение n находится перебором различных вариантов. Этот метод был использован в ряде работ⁶³⁻⁷³.

Описанная простая методика была распространена на случай сложной кинетической схемы⁷⁴⁻⁷⁶. Рассмотрим ее применение для радикальной полимеризации с учетом трех основных элементарных реакций: иницирование, рост цепи, обрыв цепи. Обычно принимают допущение о

квазистационарности — скорость изменения концентрации макрорадикалов много меньше скоростей их образования и гибели, и скорость инициирования равна скорости обрыва цепи. Тогда кинетика радикальной полимеризации в простейшем виде может быть представлена следующим образом:

$$-dM/dt = k_{эфф} I^{1/2} M \exp(-E_{эфф}/RT), \quad (20)$$

$$-dI/dt = k_{i0} I \exp(-E_i/RT). \quad (21)$$

Здесь M , I — текущие концентрации мономера и инициатора; $k_{эфф}$ и $E_{эфф}$ — эффективные кинетические константы процесса полимеризации: $k_{эфф} = = k_{p0} (k_{i0}/k_{t0})^{1/2}$, $E_{эфф} = E_p + \frac{1}{2}(E_i - E_t)$; k_{i0} , k_{t0} , k_{p0} , E_i , E_t , E_p — предэкспоненты и энергии активации соответственно для реакций инициирования, обрыва и роста цепей.

В адиабатических условиях проведения реакции справедливо выражение:

$$-QmdM = (C_1 m_1 + C_2 m_2 + C_3 m_3) dT \quad (22)$$

или

$$dM/dT = -C/Q, \quad (23)$$

где $C = C_1 + C_2 m_2/m_1 + C_3 m_3/m_1$; Q — тепловой эффект реакции роста цепи; C_1 , C_2 , C_3 и m_1 , m_2 , m_3 — теплоемкости и массы реакционной среды, растворителя и ампулы соответственно. В уравнении (22) пренебрегается тепловым вкладом реакций инициирования и обрыва цепи вследствие их малой экзотермичности по сравнению с реакцией роста цепи.

Заменяя M на безразмерный параметр $\eta = (M_0 - M)/M_0$, можно переписать уравнение (20) в виде

$$d\eta/dt = k_{эфф} (1 - \eta) I^{1/2} \exp(-E_{эфф}/RT). \quad (24)$$

Если для упрощения принять, что концентрация инициатора остается постоянной ($I = I_0 = \text{const}$), то $k' = k_{эфф} I_0^{1/2}$, и с учетом (24) рассмотрение сводится к случаю адиабатической полимеризации с простой кинетической схемой. В⁷⁴ предлагается формула для концентрации инициатора с учетом ее зависимости от температуры и времени:

$$I = I_0 \exp[-k_{i0} t \exp(-E_i/RT)]. \quad (25)$$

В этом случае (24) можно преобразовать к виду

$$\lg \left(\frac{1}{T_\infty - T} \frac{dT}{dt} \right) + \frac{k_i t}{4,6} \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right) = \lg k_0 + \frac{1}{2} \lg I_0 - \frac{E}{RT}. \quad (26)$$

Чисто адиабатические условия проведения реакции обычно не выполняются, и при решении обратной задачи приходится сталкиваться с необходимостью учета отвода тепла в окружающую среду. Для этого случая предложен термографический метод^{77, 78}, позволяющий в случае простой кинетики определить вид функции $\varphi(\eta)$. Этот метод использован также в³⁷.

Когда можно пренебречь распределением температуры по объему реактора, тепловой режим протекания реакции описывается уравнением теплового баланса

$$C_p \frac{dT}{dt} = Q_p \frac{d\eta}{dt} - \alpha \frac{S}{V} (T - T_0) \quad (27)$$

с начальными условиями

$$t=0 \quad T=T_n, \quad T_0=T_{0n}, \quad \eta=0. \quad (28)$$

Из уравнения (27) скорость неизотермического процесса и глубина превращения определяются выражениями

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{C}{Q} \frac{dT}{dt} + \frac{\alpha(S/V)}{Q_0} (T - T_0), \quad \eta = \frac{C}{Q} (T - T_n) + \frac{\alpha(S/V)}{Q_0} \int_0^t (T - T_0) dt. \quad (29)$$

Исключая из (29) время как параметр, можно определить кинетическую функцию $d\eta/dt = \varphi(\eta)$. Если зависимость скорости реакции от обратной температуры при фиксированном η в полулогарифмических координатах описывается прямой линией, то возможно определить предэкспоненту и энергию активации. Может оказаться, что энергия активации, начиная с определенной глубины превращения, зависит от нее. Это указывает на возникновение различных эффектов, связанных с ростом вязкости реакционной среды. Проведение неизотермической полимеризации при отсутствии градиента температуры позволяет пересчитывать неизотермические кинетические кривые к изотермическим, и таким образом существенно упрощается обработка экспериментальных данных. Поэтому для определения кинетики неизотермической полимеризации целесообразно в эксперименте специальными приемами обеспечить эти условия. Решение рассмотренной выше обратной задачи при наличии распределения температуры требует экспериментального определения распределения температур и расчетов на ЭВМ.

IV. НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

1. Циклическое деформирование

Тепловыделения при циклических деформациях твердых полимеров возникают как следствие неидеальности упругих деформаций, из-за которой некоторая часть механической работы, совершаемой за цикл, необратимо диссипирует, превращаясь в тепло. Эта работа A_τ , когда можно пренебречь изменением свойств материала в пределах цикла, вычисляется как

$$A_\tau = \pi \varepsilon_0 \sigma_0 \sin \delta, \quad (30)$$

где ε_0 и σ_0 — амплитуды деформации и напряжения соответственно при частоте колебаний ω ; δ — характеристика материала, называемая углом механических потерь. Существенно, что δ зависит от температуры и частоты, причем в некоторых диапазонах этих параметров значения δ изменяются очень резко. Для целей настоящего рассмотрения существен факт резкого падения упругости и возрастания механических потерь твердых полимеров в областях релаксационных переходов, важнейшим из которых является стеклование. Также резкое изменение механических свойств и соответственно величины δ наблюдается при фазовом переходе, если повышение температуры при деформировании приводит к такому переходу.

Так как в единицу времени совершается $\omega/(2\pi)$ колебаний, то энергия A , выделяемая в единицу времени при циклическом деформировании полимерных материалов, равна

$$A = \frac{\omega}{2\pi} A_\tau = \frac{\varepsilon_0 \sigma_0}{2} \omega \sin \delta = \frac{\varepsilon_0^2 \omega}{2} G'', \quad (31)$$

где G'' — характеристика механических свойств вязкоупругих материалов, называемая модулем потерь.

Значения δ и G'' для различных полимерных материалов в любых физических состояниях приводятся в специальной литературе (см., например, ^{2, 79}). Здесь только важно подчеркнуть, что всегда $G'' > 0$, т. е. процесс деформирования по своей природе всегда диссипативен. Формулы (30) и (31) относятся как к твердым, так и к каучукообразным веществам. Рост температуры при этом, как и во всех других рассматриваемых процессах, контролируется теплоотводом во внешнюю среду, а константы материала, характеризующие интенсивность тепловыделений, существенно зависят от температуры, по крайней мере в некоторых критических областях температур. Поэтому указанное механическое явление, как было подчеркнуто в ⁸⁰⁻⁸³, аналогично неизотермической химической реакции. Сходство доходит до подобия критических эффектов — теплового взрыва при химической реакции и аналогичного ему резкого и неконтролируемого роста температуры при циклическом деформировании (приводящего к разрушению полимерного изделия или к исчерпанию его возможностей противостоять искажению формы).

При циклическом деформировании возможны различные режимы изменения температуры материала ^{80, 84}. При достаточно интенсивном теплоотводе и ограниченном уровне действующих напряжений наблюдается разогрев вплоть до достижения некоторой равновесной температуры, которая зависит от амплитудного значения напряжения ⁸⁵, поскольку оно определяет интенсивность тепловыделений. Этот «стационарный» случай, наиболее благоприятный для эксплуатации изделий, является механическим аналогом неизотермической реакции, по своей кинетике далеко отстоящей от режима «теплового взрыва» и напоминающей реакции полимеризации с относительно слабыми тепловыми эффектами. Аналогию можно видеть и в характере завершения процесса — окончании реакции вследствие исчерпания реагентов (если не происходит «подпитки»), и разрушении изделия при исчерпании его механической долговечности.

Весьма полная аналогия между тепловыми эффектами циклического деформирования и химической реакцией имеет место в условиях нестационарного разогрева, выражающегося в лавинообразном росте температуры в конечной стадии деформирования, после чего образец (изделие) разрушается или теряет устойчивость. Здесь существенно, что повышение температуры приводит к росту не только теплоотдачи к окружающей среде (вследствие увеличения перепада температур), но и тепловыделений в объеме деформируемого материала, так как в области температуры размягчения или релаксационного перехода существует максимум механических потерь. При этом, если температурная зависимость тепловыделений (dQ_+/dT) сильнее, чем теплоотдача (dQ_-/dT), то это приводит к дальнейшему росту температуры вплоть до достижения критических условий размягчения материала и потери деформационной устойчивости.

Эти общие положения определяют условия перехода между нестационарным режимом роста температуры при циклическом нагружении и стационарными условиями изотермического (но при температуре, большей исходной) деформирования. Согласно ⁸⁰⁻⁸³, они определяются совместным решением системы двух уравнений:

$$Q_+ = Q_-; \quad dQ_+/dT = dQ_-/dT. \quad (32)$$

Решения этой системы зависят от особенностей температурной (и частотной) зависимости механических потерь при циклическом нагружении данного полимерного материала, от размеров и формы образца, от конкретной схемы нагружения, определяющей степень неоднородности рас-

пределения действующих напряжений (и соответственно интенсивности тепловыделений) и от условий теплоотвода. Некоторые результаты расчетов критических параметров, т. е. решения уравнений (32) для наиболее типичных случаев нагружения, описаны в литературе^{84, 86}.

Таким образом, результаты исследования неизотермических режимов циклического нагружения твердых полимерных материалов приводят к выводу о существовании двух основных режимов неизотермического деформирования — стационарного с достижением некоторого «нового» изотермического состояния, причем рост температуры зависит от амплитуды действующих напряжений; и нестационарного режима, характеризующегося достижением некоторого критического разогрева ΔT_k при соответствующем амплитудном значении напряжения. Существенно, что величина ΔT_k практически не зависит от внешних условий — режима нагружения и условий теплоотвода, и в этом смысле является характерной константой материала. Критические значения разогрева ΔT_k и напряжений для многих конструкционных полимерных материалов известны⁸⁴.

Описанные выше стационарный и нестационарный режимы разогрева при циклическом деформировании представляют собой «чистые» проявления тепловых эффектов, вызванных определенным сочетанием диссипативного фактора и теплоотвода. При очень высоком уровне действующих напряжений разогрев может оказаться малым, так как разрушение произойдет раньше, нежели будет достигнуто значительное повышение температуры. Другое наиболее существенное отклонение от крайних случаев может заключаться в практически непрерывном медленном повышении температуры или даже в повышении, сменяющемся понижением температуры без достижения стационарного режима. Это явление обычно связывается с изменением механических (вязкоупругих) свойств материала в процессе деформирования вследствие протекания разного рода физических или химических структурных процессов при циклическом нагружении полимера^{87–91}.

2. Одноосное растяжение

Тепловыделения при нециклическом деформировании твердых полимеров — в режиме одноосного растяжения — отражают специфику молекулярного механизма структурных превращений при деформации материала. Эти превращения обязательно сопровождаются тепловыми эффектами^{92–99}, по которым можно судить об отклонениях поведения исследуемого полимера в конкретных условиях деформирования от моделей «идеально упругого тела» или «идеальной резины», которым отвечают чисто энергетический или энтропийный механизмы обратимых деформаций. В предельном случае структурные превращения могут приводить к ориентационной кристаллизации с сопутствующим ей тепловым эффектом фазового перехода¹⁰⁰.

Тепловыделения такого рода относительно мало влияют на закономерности деформирования полимера вследствие относительно слабой температурной зависимости механических свойств материала в пределах одного физического (или релаксационного) состояния, т. е. здесь в сущности отсутствует эффект «обратной связи», играющий центральную роль в комплексе рассматриваемых неизотермических процессов. Сильных эффектов следует ожидать, если рост температуры, обусловленный тепловыделениями при деформировании, приводит к достижению областей перехода, в которых очень резко изменяются свойства полимера, что влияет на последующий процесс деформирования. Наиболее ярко это

проявляется, если разогрев застеклованного полимера таков, что достигается температура стеклования T_g . Достижение T_g изменяет механизм процесса растяжения. Наиболее важным аспектом расстекловывания при деформировании (безотносительно к тому, произошло ли это в изотермических условиях вследствие увеличения свободного объема¹⁰¹ или вследствие повышения температуры вплоть до T_g) является образование шейки, т. е. скачкообразный переход из неориентированного в ориентированное состояние¹⁰². Резко возросшая при достижении условий расстекловывания молекулярная подвижность способствует ускорению релаксации и скачкообразному падению интенсивности тепловыделений.

Характер развития описанного процесса зависит от ряда факторов — соотношения интенсивностей тепловыделений при деформировании жесткого полимера и теплоотвода в окружающую среду, податливости (способности запасать упругую энергию) образовавшейся шейки или деформируемых элементов растягивающего устройства, а также от прочности полимера. В простейшем и наиболее очевидном случае локальный разогрев в области образования шейки, который может составить десятки градусов, приводит к стационарному режиму образования шейки^{98, 103, 104}.

Мы не будем здесь сопоставлять альтернативные механизмы и причины эффекта образования шейки и обсуждать возможности образования шейки в строго изотермических условиях (что вполне возможно и указывает на необязательность теплового механизма этого явления^{102, 105}). Для целей настоящего рассмотрения важно лишь указать на существование относящегося к кругу рассматриваемых явлений неизоотермического механизма образования шейки (точнее — квазиизоотермического, подобного стационарному процессу циклического нагружения, который подробно рассмотрен в предыдущем разделе). Этот механизм связан с резкими локальными тепловыделениями, ростом температуры, скачкообразным возрастанием молекулярной подвижности до достижений условий расстекловывания и обусловленной этим возможностью перехода из одного физического состояния в другое, приводящего к подавлению подвижности из-за молекулярной ориентации полимера. Такой тепловой механизм образования шейки реализуется в форме ее стационарного распространения по всему образцу со скоростью, равной скорости растяжения, до тех пор, пока весь образец не перейдет в шейку.

Этим однако не исчерпываются неизоотермические явления при одноосном растяжении. В определенной ситуации, подробно изученной в^{106, 107}, стационарный механизм распространения шейки, который можно уподобить стационарной химической реакции, сменяется автоколебательным механизмом растяжения, пожалуй, не имеющим аналогии в области полимеризационных процессов, но подобным автоколебательным режимам протекания химических реакций¹⁰⁸.

Критическим условием для возникновения автоколебательного механизма растяжения в неизоотермических условиях является некоторое сочетание механических свойств материала, определяющих упругие и диссипативные свойства деформируемого образца, и условий теплоотдачи, определяющих возможность повышения температуры полимера вплоть до достижения T_g . Тогда в растягиваемом образце в некоторый момент времени скачкообразно выделяется накопленная упругая энергия, что приводит — после стадии упругого растяжения и достижения критического напряжения — к взрывному росту скорости деформирования в десятки раз вследствие повышения локальной температуры в области образования шейки до T_g и чрезвычайно резкого возрастания податливости полимера в этой области. Рост температуры приводит к падению напряжения и столь же резкому снижению тепловыделений.

Область высокой температуры оказывается ограниченной по длине образца из-за его низкой теплопроводности. Поэтому после падения напряжения и достижения холодной зоны начинается вновь стадия медленного растяжения в упругой области с накоплением новой порции энергии в легко деформируемых элементах кинематической схемы и с медленным ростом напряжения, пока вновь не произойдет «срыв», обусловленный сильным неизотермическим эффектом. Повторение описанных явлений приводит к периодическому (автоколебательному) механизму неизотермического растяжения, и вся образовавшаяся шейка приобретает совершенно четко выраженный «полосатый» вид.

Непосредственная связь между пиками локальной скорости деформации, характером изменения напряжений при растяжении и всплесками тепловыделений с соответствующим скачкообразным изменением температуры была подтверждена прямыми наблюдениями^{98, 99, 109}. Это наглядно иллюстрирует неизотермическую природу обсуждаемого эффекта, в котором проявляются все специфические особенности явлений, служащих предметом рассмотрения в настоящем обзоре — наличие тепловыделения как внутреннего свойства процесса, резкая зависимость параметров, определяющих интенсивность тепловыделений, от температуры (в чем проявляется механизм обратной связи) и определяющее влияние условий теплоотдачи окружающей среде.

Описанные экспериментальные факты, касающиеся автоколебательного режима образования шейки при растяжении полимеров, и их физическая трактовка, как следствия рассмотренной выше принципиальной неизотермичности процесса растяжения, обсуждавшиеся в^{106, 107}, были позднее сформулированы на языке математической теории этого явления¹¹⁰.

3. Внешнее трение

Внешнее трение как типично диссипативный эффект (который ограничивается отводом тепла либо к твердой подложке, либо в окружающую атмосферу) связано с тепловыделениями и ростом температуры поверхностей трения. Поэтому в конце концов обычно достигается некоторая равновесная температура, отвечающая условию равенства теплоподвода и теплоотвода, которая может существенно превышать исходную температуру материала. Это явление хорошо известно, так же как и эффект чрезмерного роста температуры (подобный «тепловому взрыву» при химической реакции), приводящий к плавлению изготовленных из легкоплавких металлов опор трения при перегрузках. При использовании для изготовления опор трения полимерных материалов последствия тепловыделений и неконтролируемого роста температуры могут быть столь же катастрофическими, особенно если учесть плохую теплопроводность полимеров, способствующую росту температуры в тонком слое на поверхности трения. Здесь могут иметь место как собственно подплавление поверхностного слоя, так и резкое его размягчение (потеря жесткости и прочности), если полимер не может плавиться.

Явление критического разогрева развивается в основных чертах подобно неконтролируемому росту температуры при циклическом деформировании и в значительной степени по тому же механизму, поскольку сопротивление скольжению при трении частично обусловлено периодическими вязкоупругими деформациями полимерного материала. Суммарной мерой сопротивления деформациям и тепловыделений при трении служит коэффициент трения, зависящий от скорости скольжения, до некоторой степени от нагрузки, и от температуры, причем существен-

ным обстоятельством является очень резкое возрастание коэффициента трения в области температуры плавления (размягчения) полимера, что в предельном случае отвечает переходу от внешнего скольжения к вязкому течению в слое с очень высокой вязкостью^{111–115}. В¹¹⁶ предложена математическая теория этого явления.

Явление плавления как следствие тепловыделений при внешнем трении полимеров не всегда играет отрицательную роль в технологии пластмасс. Напротив, в процессах переработки полимеров на начальных стадиях различных операций, когда важно перевести материал в текучее состояние, тепловыделение при интенсивном внешнем трении способствует достижению этой цели и часто дает основной вклад в повышение температуры перерабатываемой массы вплоть до плавления. Особенно существен этот фактор при экструзии, поскольку на начальных витках червяка в «загрузочной зоне» переход твердого полимера в текучее состояние достигается в значительной степени за счет теплоты внешнего трения.

Обратный переход — из текучего в твердое состояние, происходящий параллельно с течением полимера — играет существенную роль в литниковых каналах литьевых машин и при заполнении литьевых форм. В этом случае текущий материал охлаждается от стенок канала, и образуется нарастающий твердый слой. Однако вследствие продолжающегося течения происходит диссипация в слое, сохранившем текучесть, и тем самым увеличение толщины твердого слоя затормаживается, причем в рассматриваемом случае имеет место сложное взаимодействие между ростом вязкости за счет теплоотдачи к холодным стенкам канала и увеличением вследствие этого интенсивности диссипации, контролирующим рост вязкости. Сложная задача о нарастании твердого слоя в таких неизо термических условиях, важная для технологических приложений, рассматривалась в ряде работ^{117–121}. Наиболее четкие результаты получены недавно в работе¹²², в которой расчетным путем на примере материала с конкретными теплофизическими свойствами (полиэтилена) установлены основные закономерности этого явления. В частности показано существование области, в которой границы твердого слоя идут почти параллельно друг другу (в плоском канале), что обусловлено балансом указанных выше эффектов. В целом же нарастание толщины твердого слоя происходит пропорционально t^m (t — время); при этом показатель степени $m \approx 0,4$, но точное значение m зависит от конкретных свойств материала. Расчетная схема, описанная в¹²², может оказаться полезной для любых других конкретных случаев, представляющих прикладной интерес.

Обсуждавшийся выше переход расплава из текучего в твердое (нечекучее) состояние происходит принципиально в неизо термических условиях и связан с кристаллизацией полимера. Поэтому его не следует путать с существенно иным случаем перехода из текучего в нетекучее состояние, описанным и изученным в^{123–126}, который происходит принципиально в изо термических условиях и обусловлен релаксационными явлениями. Отметим, что кристаллизация при течении может также происходить в изо термических условиях, будучи вызвана ориентационными явлениями и смещением вследствие этого температуры фазового перехода^{127–131}. Здесь также имеет место переход в нетекучее состояние, однако и он отличен по своему механизму от рассмотренного выше неизо термического перехода, связанного с теплопередачей и тепловыделениями при деформировании — двумя факторами, общими для всей рассматриваемой в настоящем обзоре группы механических явлений.

V. НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ТЕЧЕНИЯ

1. Диссипативные течения и неизотермическая вискозиметрия

Одной из важнейших особенностей процесса деформирования текучих систем является выделение тепла. Можно указать различные причины неизотермического характера деформирования. Прежде всего, это вязкое трение. Особенно существенным вязкое или диссипативное тепловыделение становится при больших скоростях деформирования для сильновязких систем. В реологически сложных системах тепловые эффекты сопутствуют структурным превращениям на различных уровнях, происходящим при деформировании. В случае деформирования реакционноспособных сред тепло может выделяться за счет химической реакции, например реакции отверждения.

При неизотермическом течении жидкости зависимость сопротивления деформированию от скорости течения имеет немонотонный характер. Эту особенность легко выяснить, например, в случае простого сдвигового течения ньютоновской жидкости, для которой

$$\tau = \mu(T)\dot{\gamma}, \quad (33)$$

где τ — напряжение, $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, а $\mu(T)$ — зависящие от температуры значения вязкости жидкости. Величины коэффициентов вязкости многих полимерных систем (растворов и расплавов) хорошо известны и систематизированы в соответствующих источниках (например^{2, 79, 132–135}).

В изотермическом случае увеличение $\dot{\gamma}$ вызывает возрастание τ согласно формуле (33). В неизотермическом же случае сопротивление деформированию возрастает лишь до тех пор, пока разогревы достаточно малы. Далее же интенсивность диссипативного тепловыделения возрастает, разогрев увеличивается и вязкость уменьшается. При нелинейной зависимости вязкости от температуры влияние этого фактора становится все более существенным, и τ начинает уменьшаться. Зависимость диссипативного тепловыделения $q(T)$ от вязкости различна при разных условиях течения¹³⁶. Так как

$$q(T) = \tau\dot{\gamma}, \quad (34)$$

то в случае, когда поддерживается постоянным кинематический параметр $\dot{\gamma}$ (расход при напорном течении или скорость подвижной границы для куэттовского течения), имеем

$$q(T) = \dot{\gamma}^2 \mu(T). \quad (35)$$

В этом случае $q(T)$ падает с ростом температуры.

Если же поддерживать заданным динамический параметр τ (перепад давления или усилие на подвижной границе), то

$$q(T) = \tau^2 / \mu(T). \quad (36)$$

В этом случае тепловыделение возрастает с ростом температуры, и возможен прогрессивный разогрев жидкости, обусловленный тепловой обратной связью¹³⁶. В этом состоит глубокая аналогия между процессами протекания химической реакции и неизотермического течения вязкой жидкости.

С указанными особенностями связан ряд диссипативных явлений^{136–139}. Среди них наиболее исследовано явление гидродинамического теплового взрыва¹³⁶, экспериментально реализованное в модели ротационного вискозиметра¹⁴⁰. Сущность этого явления заключается в тепловой неустойчивости течения, когда генерируемое в процессе внутреннего трения тепло не успевает отводиться через стенки, и происходит прогрессивное нарастание температуры и скорости вращения ротора при постоянном крутящем моменте.

Специфические диссипативные явления возможны при напорном течении полимеров в трубе конечной длины. Конвективный отвод тепла через выходное сечение и ограниченность времени пребывания жидкости в трубе аналогичны выгоранию вещества при химической реакции. Но проявление нелинейности диссипативной функции тепловыделения выражается не в виде гидродинамического теплового взрыва, а в возможности резкого скачкообразного перехода при непрерывном изменении перепада давления от низкотемпературного стационарного режима течения с малым расходом к высокотемпературному и обратно; при этом критические условия переходов не совпадают (гистерезисный эффект). Это явление названо гидродинамическим тепловым воспламенением и потуханием¹³⁸.

Интересные эффекты имеют место при взаимодействии диссипативного тепловыделения и упругого деформирования. В этом случае в определенной области значений характерных времен тепловыделения, теплоотвода и упругого деформирования возможен автоколебательный режим течения с релаксационным характером колебаний напряжения, температуры и функции тепловыделения во времени. Различные соотношения между характерными временами определяют большое многообразие возможных режимов течения¹³⁹.

Важным практическим приложением теории неизотермических течений вязких жидкостей явилось создание неизотермического метода исследования их реологических свойств^{141–143}, использующего саморазогрев жидкости как благоприятную особенность для измерения вязкости при различных температурах. Неизотермический метод основывается на анализе экспериментально измеряемых непрерывных временных зависимостей температуры жидкости $T(t)$ и скорости вращения ротора ротационного вискозиметра $n(t)$ при постоянном крутящем моменте $M = \text{const}$, либо $M(t)$ при $n = \text{const}$. При этом обеспечивается равномерность нагрева жидкости по всему ее объему и слабый теплообмен с окружающей средой. При условии гидродинамической квазистационарности, справедливом в случае достаточно больших критериев Прандтля $Pr = \mu / (\rho a) \gg 1$ (μ — вязкость, ρ — плотность, a — коэффициент температуропроводности), из экспериментальных кривых $T = T(t, M)$ и $n = n(t, M)$ можно определить зависимость эффективной вязкости от температуры и напряжения сдвига.

Предложенная схема особенно перспективна для определения зависимости вязкости от температуры T и глубины превращения полимеризующихся масс η , величину которой, а также скорость полимеризации $d\eta/dt$, можно определить из уравнения теплового баланса^{77, 78}.

2. Неизотермическая полимеризация в проточных реакторах

Макрокинетические исследования применительно к проточным реакторам развиваются относительно медленно. Специфические особенности этих реакторов (проток продуктов реакции и ограниченное пребывание

их в объеме) не допускают прямого использования теории теплового взрыва, построенной для периодических реакторов. Однако и здесь при анализе тепловых режимов процесса эффективны методы этой теории. В этом отношении показательны работы^{8, 144, 145}, посвященные исследованию закономерностей протекания экзотермической реакции в реакторах идеального смешения, идеального вытеснения и реактора вытеснения с продольным переносом. Система уравнений, описывающая тепловой режим в этих реакторах, отличается от рассматриваемых в предыдущем разделе уравнений для периодических реакторов лишь наличием дополнительных членов, выражающих скорость отвода тепла и продуктов реакции потоком. В простейшем случае одной экзотермической реакции для проточного реактора идеального смешения система уравнений имеет следующий безразмерный вид¹⁴⁵:

$$\gamma d\theta/dt = \exp[\theta/(1 + \beta\theta)] \varphi(\eta) - \theta/\kappa, \quad (37)$$

$$d\eta/dt = \exp[\theta/(1 + \beta\theta)] \varphi(\eta) - \eta/Da, \quad (38)$$

$$\theta = \frac{E}{RT_*^2} (T - T_*), \quad \tau = k_0 e^{-E/RT_*} t, \quad \eta = \frac{M_0 - M}{M_0}, \quad \beta = \frac{RT_*}{E},$$

$$\gamma = \frac{C}{Q} \frac{RT_*^2}{E}, \quad \kappa = \frac{Q\rho}{\alpha_* (S/V)} \frac{E}{RT_*^2} M_0 e^{-E/RT_*},$$

$$Da = \frac{V}{\omega} k_0 e^{-E/RT_*}, \quad \alpha_* = \alpha + \frac{C\rho}{S} \omega.$$

Здесь T_* — масштабная температура, которая выбирается следующим образом:

$$T_* = (\alpha S T_0 + C\rho\omega T_{вх}) / (\alpha S + C\rho\omega), \quad (39)$$

где T , T_0 , $T_{вх}$ — температуры вещества, окружающей среды и входящего потока соответственно; α_* — эффективный коэффициент теплоотдачи, учитывающий суммарные теплотери; ω — объемная скорость потока вещества; κ — критерий Семенова; Da — критерий Дамкелера.

Основными параметрами являются критерий Семенова, выражающий отношение характеристических времен теплоотдачи и тепловыделения, и критерий Дамкелера, выражающий отношение времен пребывания вещества в реакторе и химической реакции.

Для реакторов идеального вытеснения существенно изменение конвективных потоков тепла и вещества вдоль продольной координаты, в связи с этим появляется граничное условие на входе в реактор. В случае реактора вытеснения с продольным переносом требуется ввести в уравнение дополнительные члены второго порядка, отражающие влияние диффузионных потоков тепла и вещества в направлении потока, что приводит к появлению граничного условия на конце реактора.

Особенностью полимеризации в проточных реакторах является возможность нескольких стационарных состояний. Зельдович^{146, 147}, а позднее Ван-Хирден¹⁴⁸ показали, что в зависимости от соотношения между параметрами Семенова и Дамкелера для реактора идеального смешения возможны устойчивые низкотемпературный и высокотемпературный режимы. Переходы от низкотемпературного режима к высокотемпературному и обратно — воспламенение и потухание — имеют гистерезисный характер: критические условия этих переходов в общем случае не совпадают. Аналогичные закономерности имеют место в адиабатическом реакторе вытеснения конечной длины^{149–151}. Наличие бокового теплообмена увеличивает число возможных стационарных состояний до пяти^{152, 153}.

Экспериментально существование низкотемпературного (квазиизотермического) и высокотемпературного (квазиadiaбатического) режимов для реактора идеального смешения показано в ¹⁵⁴, а для реактора вытеснения — в ¹⁴⁹. В указанных работах резкий переход от одного режима к другому связывался с изменением критериев, содержащих внешние параметры процесса. В работе ¹⁵⁵ также отмечалось наличие двух режимов в реакторе вытеснения, но это различие связывалось с изменением внутреннего критерия γ , т. е. с вырождением критических условий, как и в ^{38, 39}.

В общей постановке нестационарная задача с учетом продольного переноса в реакторе рассматривалась в ^{156, 144}. Полученные в этих работах результаты важны для понимания вопроса о справедливости моделей проточных реакторов идеального смешения и вытеснения.

Тепловые режимы работы проточных реакторов рассматривались выше как процесс перемещения элементарного объема в пространстве. В ¹⁵⁶ предпринята попытка учесть существование радиального распределения скоростей жидкости, которое принималось в виде паузейлевого профиля. Этот фактор обуславливает сильную неравномерность времен пребывания вещества в реакторе. Отсюда следуют «седлообразная» форма радиальных профилей температуры и глубины превращения, а также существование высокотемпературного (квазиadiaбатического) режима даже при условии, что среднее время пребывания меньше периода индукции aдиабатического теплового взрыва.

В ^{157, 158} путем численного решения системы уравнений, описывающей процесс полимеризации в трубчатом реакторе, показано, что учет зависимости вязкости реагента от температуры и концентрации приводит к «вытягиванию» в осевом направлении исходного параболического профиля скоростей течения реагента.

Время пребывания вещества в реакторе зависит от вязкости. По мере нарастания вязкости вследствие увеличения степени превращения образующихся продуктов становится существенным фактор диссипативного разогрева вещества. Учет этого фактора весьма важен при анализе условий смены режимов и приводит к качественно новым гидродинамическим эффектам. Даже в отсутствие химического тепловыделения возможны критические гистерезисные явления, обусловленные нелинейностью зависимости вязкости от температуры ¹⁵⁸ или от глубины превращения ¹⁵⁹. Эти явления выражаются в скачках расхода при изменении перепада давления. Нарастание вязкости при напорном течении может привести даже к закупорке канала ¹⁵⁹.

Взаимодействие диссипативного и химического тепловыделений рассматривалось в работах ^{160–164}. Проведенный анализ позволил установить наличие различных «гидродинамических», «химических» и «промежуточных» режимов течения; при таком рассмотрении увеличивается число стационарных состояний системы.

Полная математическая постановка задачи о протекании полимеризации в текущей среде содержится в работе ¹⁶⁴, где эта проблема рассматривается для одномерного случая вискозиметрического течения между двумя вращающимися цилиндрами с узким зазором между ними. Это, конечно, модельная схема, призванная выявить только принципиально возможные эффекты, связанные с неизотермическим течением при течении полимеризующейся жидкости. В такой модельной постановке предполагается, что существует экспериментальная зависимость вязкости μ от обратной температуры и глубины превращения:

$$\mu = \mu_0 \exp(U/RT + B\eta), \quad (40)$$

где U — энергия активации вязкого течения, R — газовая постоянная, B — константа, учитывающая влияние химической реакции на изменение вязкости реакционной массы и как следствие этого — на интенсивность диссипации. При этом предполагается, что U от η не зависит.

Полная постановка задачи включает формулировку кинематического уравнения для распределения скоростей в зазоре, уравнения для распределения температуры с учетом диссипативных факторов и условий теплоотвода через стенки обоих цилиндров и кинетического уравнения для η , учитывающего сильную температурную зависимость скорости реакции. Следует отметить, что η входит в формулу (40), как и в (4), т. е. имеет место очень сложное взаимодействие рассматриваемых факторов: температуры, скорости течения и скорости химической реакции, что типично для неизотермических задач рассматриваемого класса.

Изучение некоторых вариантов решения этой модельной задачи показало¹⁶⁴, что наличие диссипативных источников тепла, связанных с течением реагирующей массы, облегчает условия перехода к режиму течения, подобному гидравлическому тепловому взрыву, т. е. к резкому неконтролируемому падению вязкости и возрастанию скорости вращения (если задан крутящий момент, действующий на вращающийся цилиндр) или падению крутящего момента (если задана скорость вращения). Однако здесь существенно, что при задании постоянной угловой скорости вращения цилиндров и пренебрежении теплотой химической реакции всегда возможен стационарный режим течения¹⁶⁰. Роль параметра B , входящего в формулу (40) и отражающего влияние химической реакции на диссипацию вследствие вязкого трения, особенно существенна в режимах, когда условия теплового взрыва не достигались. В этом случае от B , т. е. от характера влияния глубины превращения на вязкость системы, зависят и максимальный разогрев, и изменение степени превращения во времени.

Несмотря на принципиальную и технологическую важность совместного рассмотрения неизотермического течения и химической реакции существующая в этой области литература крайне ограничена. Фактически в настоящее время только начинается изучение этой области; имеющиеся работы ограничиваются анализом очень частых модельных случаев, который показывает существование здесь нетривиальных эффектов, но недостаточен для перенесения полученных результатов на какие-либо реальные технологические схемы или даже лабораторные эксперименты.

* *
*

Неизотермические эффекты в химии и механике полимеров чрезвычайно многообразны. В настоящее время известны их основные качественные проявления в различных режимах полимеризации и деформирования и описаны важнейшие эффекты, связанные с неизотермичностью соответствующих процессов. Однако проведенные исследования ограничиваются в основном областью лабораторных наблюдений. Между тем основные процессы в технологии полимеров протекают в существенно неизотермических условиях. Этот факт довольно очевиден, но обычно никак не связывается с общим подходом к анализу неизотермических процессов, что обусловлено сложностью адекватного количественного рассмотрения взаимовлияющих явлений диссипации, деформирования и теплоотдачи. Лишь в последнее время, в связи с развитием соответствующих теоретических методов и вычислительной техники, начали ставиться и решаться модельные задачи, отвечающие этому направлению

исследований. Развитие этого подхода должно составить важнейшую проблему количественного изучения неизотермических технологических процессов получения и применения полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, «Мир», М., 1963.
2. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», М., 1977.
3. Вязкоупругая релаксация в полимерах, сб., составитель М. Шен, перевод под ред. А. Я. Малкина, «Мир», М., 1974.
4. S. Gilham, Rubber Chem. Techn., 30, 1202 (1957).
5. Н. Н. Семенов, Успехи физ. наук, 23, 251 (1940) 24, 433 (1940).
6. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», М., 1967.
7. Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации газов, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1944.
8. А. Г. Мержанов, в сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии, «Наука», М., 1975, стр. 5.
9. А. Г. Мержанов, V Congres «CHISA», Praha, Combustion Processes in Chemical Reaction Engineering, 1975, p. 33, K4.20.
10. J. Sestak, V. Satava, W. W. Wenla, Thermochimica Acta, 7, 333 (1973).
11. А. Г. Мержанов, Физика горения и взрыва, 9, 4 (1973).
12. A. G. Merzhanov, V. V. Barzykin, A. S. Shteinberg, V. T. Gontkovskaya, Thermochim. Acta, 21, 301 (1977).
13. Н. Н. Семенов, ЖРФХО, ч. физ., 60, 247 (1928).
14. О. М. Тодес, Ж. физ. химии, 4, 71 (1933); 13, 868 (1939).
15. Д. А. Франк-Каменецкий, Там же, 13, 738 (1939); 20, 139 (1946).
16. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий, Успехи химии, 35, 656 (1966).
17. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов, ДАН СССР, 120, 1271 (1958).
18. P. H. Thomas, Trans. Faraday Soc., 54, 60 (1968); 56, 833 (1960).
19. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов, Ж. физ. химии, 38, 2640 (1964).
20. А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин, В. Г. Абрамов, Ф. И. Дубовицкий, Там же, 35, 2083 (1961).
21. A. G. Merzhanov, E. A. Shtessel, Astronautica Acta, 18, 191 (1973).
22. Я. Б. Зельдович, Ж. эксперим. и теор. физики, 9, 1530 (1939).
23. A. G. Merzhanov, A. E. Averson, Combustion and Flame, 16, 89 (1971).
24. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, ДАН СССР, 19, 693 (1938).
25. Б. В. Новожилов, Там же, 141, 151 (1961).
26. A. G. Merzhanov, Combustion and Flame, 14, 143 (1969).
27. A. G. Merzhanov, Archiwum Procesow Spalania, 5, 17 (1974).
28. А. Г. Мержанов, В. В. Барелко, И. И. Курочка, К. Г. Шкадинский, ДАН СССР, 221, 1114 (1975).
29. А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов, в сб. Горение и взрыв, Материалы IV Всесоюзн. симпозиума по горению и взрыву, «Наука», М., 1977, стр. 149.
30. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Н. С. Ениколопан, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», М., 1977.
31. Э. И. Максимов, Теор. основы хим. технологии, 7, 380 (1973); 8, 618 (1974).
32. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
33. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, ИЛ, М., 1958.
34. А. И. Лукомская, П. Ф. Баденков, Л. М. Кеperша, Тепловые основы вулканизации резиновых изделий, «Химия», М., 1972.
35. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Онъон. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, ИЛ, М., 1961.
36. А. Я. Малкин, С. Л. Иванова, М. А. Корчагина, Высокомолекуляр. соед., А19, 2224 (1977).
37. А. Я. Малкин, А. Н. Иванова, С. Л. Иванова, З. С. Андрианова, Инж.-физ. ж., 4, 636 (1978).
38. А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман, В. Г. Абрамов, ДАН СССР, 180, 639 (1968).
39. Е. Г. Зеликман, Ж. физ. химии, 43, 236 (1969).
40. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, В. Т. Гонтковская, ДАН СССР, 148, 156 (1963).
41. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Физика горения и взрыва, 12, 354 (1976).
42. А. Г. Мержанов, Л. П. Смирнов, Там же, 12, 659 (1976).
43. A. Ya. Malkin, N. K. Blinova, G. V. Vinogradov, M. P. Zabugina, O. Yu. Sabsai, V. C. Shalganova, I. Yu. Kurchevskaya, V. P. Shatalov, Europ. Polymer J., 10, 445 (1974).
44. J. R. Martin, J. F. Johnson, A. R. Cooper, J. Macromol. Sci.—Rev. Macromol. Chem., C8, 57 (1972).

45. W. H. Ray, J. Macromol., Там же, C8, 1 (1972).
46. С. А. Вольфсон, Г. Г. Алексанян, Э. И. Максимов, в сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», М., 1973, стр. 329.
47. Г. Г. Алексанян, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1975.
48. J. Hopkins, J. Polymer Sci., 29, 63 (1958).
49. А. Я. Малкин, О. Ю. Сабсай, Н. Г. Громаковская, Мех. полимеров, 1974, 755.
50. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», М., 1968, стр. 96.
51. А. Г. Мержанов, Э. И. Максимов, И. Р. Черный, З. Б. Майофис, Отч. Макрокинетическое исследование полимеризации этилена при высоком давлении, ОИХФ АН СССР, М., 1970.
52. Э. И. Максимов, ДАН СССР, 191, 1091 (1970).
53. Э. И. Максимов, Л. П. Смирнов, в сб. Горение и взрыв, Материалы IV Всесоюзн. симпозиума по горению и взрыву, «Наука», М., 1977, стр. 164.
54. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», М., 1976.
55. О. А. Эдельштейн, Б. Р. Смирнов, В. П. Грачев, Г. В. Королев, в сб. Химия ароматических и непредельных соединений, Изд-во Иркутского ун-та, 1971.
56. Н. М. Чечило, Р. Я. Хвиливицкий, Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 204, 1180 (1972).
57. Б. Б. Ханукаев, М. А. Қожушнер, Н. С. Ениколопян, Там же, 214, 625 (1974).
58. Г. Г. Алексанян, Х. А. Арутюнян, В. Л. Боднева, С. П. Давтян, Э. В. Прут, Б. А. Розенберг, К. Г. Шкадинский, Н. С. Ениколопян, Высокомол. соед., A17, 913 (1975).
59. Н. Ф. Сурков, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 228, 141 (1976).
60. С. П. Давтян, И. Ф. Сурков, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Там же, 232, 379 (1977).
61. С. П. Давтян, Х. А. Арутюнян, А. О. Тоноян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Тезисы докладов на Всесоюзн. конф. «Процессы и аппараты производства полимерных материалов, методы и оборудование для переработки их в изделие», вып. 2. МИХМ, М., 1977, стр. 18.
62. Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон, Вестн. АН СССР, 1976, № 8, 62.
63. Р. Г. Глейзер, Г. И. Файдель, Ф. А. Шатхан, Пластмассы, 1976, № 7, 15.
64. Н. И. Басов, В. А. Любатович, В. А. Миронов, А. И. Леонов, Ю. В. Казанков, Мех. полимеров, 1971, 619.
65. Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский, Тепловой взрыв и распространение пламени в газах, Изд. Моск. механ. ин-та, 1947, стр. 103.
66. R. Wittmer, H. Gerrens, Makromol. Chem., 89, 27 (1965).
67. М. А. El-Azmirly, О. А. Abuzeid, Plaste und Kautschuk, 20, 335 (1973).
68. М. А. El-Azmirly, М. М. Attmar, Indian J. Techn., 10, 103 (1972).
69. Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 39, 1794 (1965).
70. Б. А. Арутюнов, В. В. Власов, О. А. Геращенко, С. В. Мищенко, Н. П. Пучков, Инж.-физ. ж., 29, 1080 (1975).
71. В. Д. Моисеев, Н. Г. Аветисян, А. Г. Черкова, А. А. Атрушкевич, Пластмассы, 1971, № 3, 12.
72. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашов, В. И. Зайцев, Деп. ВИНТИ № 6197-73 (1973).
73. А. Х. Арутюнян, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомол. соед., A16, 2115 (1974).
74. А. О. Тоноян, А. Д. Лейкин, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Там же, A15, 1847 (1973).
75. А. О. Тоноян, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Там же, A16, 611 (1974).
76. Н. М. Куварица, А. О. Тоноян, Г. Г. Алексанян, Э. В. Прут, С. П. Давтян, А. А. Жаров, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Там же, A16, 1005 (1974).
77. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Т. Абрамова, Ж. физ. химии, 41, 179 (1967).
78. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Т. Абрамова, ДАН СССР, 171, 901 (1966).
79. Д. В. Ван Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», М., 1976.
80. С. Б. Ратнер, В. И. Коробов, ДАН СССР, 161, 824 (1965).
81. С. Б. Ратнер, В. И. Коробов, Мех. полимеров, 1965, 93.
82. В. И. Коробов, канд. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1966.
83. С. Б. Ратнер, С. Г. Агамалян, С. Т. Бугло, А. В. Стинкас, ДАН СССР, 204, 335 (1972).
84. С. Б. Ратнер, С. Г. Агамалян, Обзоры НИИТЭХим, вып. 6 (56), М., 1974.
85. С. Б. Ратнер, А. В. Стинкас, Мех. полимеров, 1967, 179.
86. С. Б. Ратнер, С. Т. Бугло, Там же, 1969, 465.

87. Р. А. Шапери, Д. Е. Кенти, Ракетная техника и космонавтика, 1966, № 2, 84.
88. П. П. Олдырев, Мех. полимеров, 1967, 111.
89. П. П. Олдырев, В. П. Тамуж, Там же, 1967, 864.
90. В. Г. Савкин, В. А. Белый, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Там же, 1966, 803.
91. О. Ф. Киреевко, А. М. Лексовский, В. Р. Регель, Там же, 1968, № 3, 483.
92. F. H. Müller, A. Engelter, Kolloid-Z., 152, 15 (1957).
93. F. H. Müller, Kunststoffe, 49, 67 (1959).
94. F. H. Müller, in Rheology. Theory and Applications, ed. F. Firich, v. 5, Acad. Press, N. Y., 1972.
95. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, В. С. Папков, Т. А. Дикарева, Мех. полимеров, 1970, 785.
96. Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, В. С. Папков, Т. А. Дикарева, Высокомол. соед., Б10, 798 (1968).
97. Ю. К. Годовский, Докт. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1972.
98. G. P. Andrianova, B. A. Arutjunov, Yu. V. Porov, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., in press.
99. Г. П. Андрианова, Ю. В. Попов, Б. А. Арутюнов, Высокомол. соед., А18, 2311 (1976).
100. Г. П. Андрианова, Ю. В. Попов, С. Д. Артамонова, Там же, Б17, 876 (1975).
101. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Там же, А12, 3 (1970).
102. Г. П. Андрианова, в сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», М., 1973, стр. 162.
103. Ю. В. Попов, Канд. дисс., МИХМ, М., 1974.
104. S. W. Allison, I. M. Ward, Brit. J. Appl. Phys., 18, 1151 (1967).
105. Ю. С. Лазуркин, Докт. дисс., Институт физ. проблем АН СССР, М., 1954.
106. А. С. Кечежян, Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Высокомол. соед., А12, 2424 (1970).
107. G. P. Andrianova, A. S. Kechekyan, A. V. Kargin, J. Polymer Sci., A-2, 9, 1919 (1971).
108. А. М. Жаботинский, Концентрационные автоколебания, «Наука», М., 1974.
109. R. Roseen, J. Mater. Sci., 9, 929 (1974).
110. G. I. Barenblatt, Rheol. Acta, 14, 924 (1974).
111. Г. А. Прейс, П. Ф. Павлик, Вестник машиностр., 1960, № 2, 39.
112. Ш. М. Билик, в сб. Трение и износ металлов и пластмасс, «Наука», М., 1964, стр. 87.
113. М. Д. Безбородько, Л. И. Шабаров, Пластмассы, 1964, № 9, 26.
114. Г. В. Виноградов, В. А. Мустафаев, Ю. Я. Подольский, Ю. М. Малинский, ДАН СССР, 163, 1419 (1965).
115. В. А. Мустафаев, Ю. Я. Подольский, Г. В. Виноградов, Мех. полимеров, 1965, № 5, 95.
116. А. И. Леонов, В. А. Мустафаев, в кн. Температурная задача трения. «Наука», М., 1965.
117. L. F. Toor, R. C. Ballman, L. Cooper, Mod. Plast., 1960, № 12, 38.
118. D. H. Harry, R. C. Parrot, Polymer Eng. Sci., 10, 209 (1970).
119. J. L. Berger, C. G. Godos, Там же, 13, 102 (1973).
120. M. R. Kamal, S. Kenig, Там же, 12, 294 (1972).
121. M. R. Kamal, S. Kenig, Там же, 12, 302 (1972).
122. C. Gutfinger, E. Broyer, Z. Tadmor, Там же, 15, 515 (1975).
123. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Ю. Г. Яновский, Е. К. Борисенкова, Б. В. Ярлыков, Г. В. Бережная, В. П. Шаталов, В. Г. Шалганова, В. П. Юдин, Высокомол. соед., А14, 2425 (1972).
124. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, Yu. G. Yanovskii, E. K. Borisenkova, B. V. Yarlykov, G. V. Berezhnaya, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed, 10, 1061 (1972).
125. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, V. V. Volosevitch, Appl. Polymer. Symp., 1975, № 27, 45.
126. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, B. W. Jarlykow, B. W. Raduschkewitch, W. D. Fichtman, Plaste und Kautschuk, 17, 241 (1970).
127. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. К. Борисенкова, Б. В. Ярлыков, В. А. Каргин, ДАН СССР, 179, 1366 (1968).
128. A. K. van der Vegt, P. P. A. Smith, Adv. Polymer. Sci. Techn. Ind. Soc. Chem. Ind. Monograph, 1967, № 26, 313.
129. V. L. Folt, R. W. Smith, C. E. Wilkes, Rubber Chem. Techn., 44, 1 (1971).
130. T. Kawai, T. Matsumoto, M. Kato, H. Maeda, Kolloid-Z. und Z. Polymere, 222, 1 (1968).
131. S. Torza, J. Polymer Sci., Polymer Phys., Ed, 13, 43 (1975).
132. V. E. Dreval, A. Ya. Malkin, G. O. Botvinnik, Там же, 11, 1055 (1973).
133. А. Я. Малкин, Rheol. Acta, 12, 486 (1973).

134. V. E. Dreval, A. Ya. Malkin, G. V. Vinogradov, A. A. Tager, *Europ. Polymer J.*, 9, 85 (1973).
135. D. W. van Krevelen, P. J. Hoftyzer, *Angew. Makromol. Chem.*, 52, 101 (1976).
136. А. Г. Мержанов, А. М. Столин, *ДАН СССР*, 198, 1291 (1971).
137. С. А. Бостанджиян, А. Г. Мержанов, С. И. Худяев, Там же, 163, 133 (1965).
138. А. Г. Мержанов, А. М. Столин, *Ж. прикл. механ. и техн. физ.*, 1974, № 1, 65.
139. А. М. Столин, С. И. Худяев, *ДАН СССР*, 207, 60 (1972).
140. А. Г. Мержанов, А. П. Посецельский, А. М. Столин, А. С. Штейнберг, Там же, 310, 52 (1973).
141. А. Г. Мержанов, А. М. Столин, Б. Н. Шаталов, в сб. *Тепло- и массоперенос*, Минск, 7, 18 (1976).
142. Б. И. Шаталов, А. М. Столин, В. И. Кукушкин, А. Г. Мержанов, Там же, 3, 417 (1972).
143. Ж. А. Зиненко, А. М. Столин, Ф. А. Хрисотомов, *Ж. прикл. механ. и техн. физ.*, 1977, № 3, 103.
144. В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов, *Физика горения и взрыва*, 4, 548 (1968).
145. A. G. Merzhanov, V. G. Abramov, *Chem. Eng. Sci.*, 32, 475 (1974).
146. Я. Б. Зельдович, *Ж. техн. физ.*, 11, 49 (1941).
147. Я. Б. Зельдович, Ю. А. Зысин, Там же, 11, 501 (1941).
148. C. van Heerden, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1242 (1953).
149. А. А. Бутаков, Э. И. Максимов, *ДАН СССР*, 209, 643 (1973).
150. Е. А. Иванов, В. С. Бесков, М. Г. Слинько, *Теор. основы хим. технологии*, 1, 488 (1967).
151. V. Hlavacek, H. Hofmann, *Chem. Eng. Sci.*, 25, 173 (1970).
152. V. Hlavacek, H. Hofmann, M. Kybicek, Там же, 26, 1629 (1971).
153. A. Varma, N. Amundson, *Canad. J. Chem. Eng.*, 51, 2, 1973.
154. Э. И. Максимов, В. Б. Соломонов, *Физика горения и взрыва*, 1977, № 3.
155. В. С. Бесков, В. П. Кузин, М. Г. Слинько, *Хим. пром-сть*, 1, 4 (1965).
156. Э. И. Максимов, Н. И. Перегудов, А. А. Бутаков, *Физика горения и взрыва*, 1975, 568.
157. S. Lynn, J. E. Huff, *AIChE J.*, 17, 475 (1971).
158. R. Sala, F. Valz-Gris, L. Zanderighi, *Chem. Eng. Sci.*, 29, 2205 (1974).
159. Д. А. Ваганов, *Ж. прикл. механ. и техн. физ.*, 1975, № 2, 168; 1977, № 1, 114.
160. С. А. Бостанджиян, А. Г. Мержанов, Н. М. Пручкина, *Ж. прикл. механ. и техн. физ.*, 1968, № 5, 38.
161. А. М. Столин, А. Г. Мержанов, *Физика горения и взрыва*, 7, 502 (1971).
162. А. М. Столин, *Физика горения и взрыва*, 11, 425 (1975).
163. И. Г. Дик, *Физика горения и взрыва*, 12, 81 (1976).
164. П. В. Жирков, С. А. Бостанджиян, В. И. Боярченко, Ж. А. Зиненко, в сб. *Тепло-массы* — V, Труды V Всесоюз. конф. по массообмену, т. 2, Минск, 1976, стр. 50.

Отделение Института химической физики АН СССР,
Черноголовка;
НИИ Пластмасс НПО «Пластмассы», Москва