

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №3, 2006 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.66.095.2/.4

**УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ ПРИНЦИПА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ
КОНЦЕНТРАЦИЙ В ТЕОРИИ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Д. С. ДАВТЯН, А. О. ТОНОЯН, А. О. ЗАКАРЯН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 3 III 2006

Проведен численный анализ одномерного фронта радикальной полимеризации виниловых мономеров. Показано, что зона реакции может быть как узкой, так и широкой. Получены условия применимости принципа квазистационарных концентраций. На основе численного счета и анализа полученных результатов сделан вывод о том, что в случае узких зон реакции принцип квазистационарных концентраций позволяет определить основные характеристики распространения фронта полимеризации в аналитическом виде.

Рис. 7, библиографических ссылок 19.

В литературе достаточно много экспериментальных [1-7] и теоретических [8-15] работ по фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров, однако условия применимости принципа квазистационарных концентраций (КСК) практически не исследованы. Дело в том, что, как и для процессов горения и СВС, в теории фронтальной радикальной полимеризации, кроме принципа КСК, широко используется метод узости реакционной зоны Франк-Каменецкого [16]. При этом, если для многих процессов горения и СВС реакционная зона является узкой, то для фронтальной радикальной полимеризации суммарный порядок полимеризации больше единицы, эффективные энергии активации относительно низкие ($40\div 80$ кДж/моль, реакционная зона оказывается не всегда узкой. Следовательно, для процессов фронтальной полимеризации температурный интервал, где происходит основное превращение мономера в полимер, зависит от ряда кинетических факторов: порядка реакции по мономеру, инициатору, от энергии активации констант скоростей инициирования и роста цепей. Поэтому при фронтальной

полимеризации либо осуществляется узость зоны реакции и полимер практически образуется при постоянной температуре, близкой к температуре предельного разогрева, либо при переменной. Можно ожидать, что точность квазистационарного приближения определяется узкой или широкой зонами реакции. Поэтому, прежде чем исследовать вопрос о применимости принципа КСК в процессах фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров, необходимо исследовать количественное соотношение профилей температуры и конверсии.

Анализ конверсионных и температурных профилей. Уравнения, описывающие изменение температуры¹ (Т), концентрации инициатора (I), мономера (М) и макрорадикалов (R) в условиях распространения одномерного фронта полимеризационных волн, могут быть записаны следующим образом:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - Q \frac{\partial M}{\partial t}, \quad (1)$$

$$- \frac{\partial I}{\partial t} = fK_i I, \quad (2)$$

$$- \frac{\partial M}{\partial t} = K_p RM, \quad (3)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = fK_i I - K_t R^2, \quad (4)$$

где c , ρ , γ – теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности; Q – тепловой эффект реакции; f – эффективность инициирования, значение которой в дальнейшем для простоты принимается равным единице; x – координата

реакции, а $K_i = K_{i0} \exp(-\frac{E_i}{RT})$, $K_p = K_{p0} \exp(-\frac{E_p}{RT})$,

$K_t = K_{t0} \exp(-\frac{E_t}{RT})$ – температурные зависимости констант скоростей

инициирования роста и бимолекулярного обрыва цепей, где K_{i0} , K_{p0} , K_{t0} , E_i , E_p , E_t – предэкспоненциальные множители и энергии активации указанных констант скоростей, соответственно. Предполагается, что в начальный момент времени:

$$t = 0, \quad T(x) = T_0, \quad T(x = 0) = T_3; \quad I = I_0, \quad M = M_0, \quad R = 0$$

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0}^{x=+\infty} = 0 \quad (5)$$

¹ Предполагается, что теплофизические характеристики не зависят от температуры и глубины превращения.

T_0 – начальная температура, T_3 – температура внешнего источника для иницирования тепловой волны, I_0 , M_0 – начальные концентрации инициатора и мономера.

Система дифференциальных уравнений (1)-(4) с условиями (5) решалась численно. При этом были использованы кинетические и теплофизические параметры, характерные для процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров [2, 9, 10, 17-19].

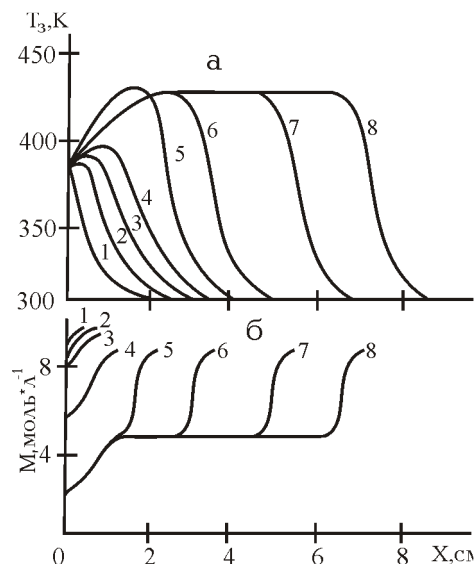


Рис. 1. Профили изменения температуры (а) и концентрации мономера (б) по направлению фронта реакции. t , с: 200(1), 800(2), 1600(3), 2400(4), 3000(5), 3600(6), $I_0=10^{-2}$ моль·л⁻¹, $M_0=10$ моль·л⁻¹.

На рис. 1 представлены профили изменения температуры и глубины превращения по направлению фронта полимеризации. Видно, что в близлежащих от начала реактора слоях разогрев идет за счет внешнего источника ($T_3=380K$) тепла, что и приводит к полимеризации в этих слоях.

По мере протекания полимеризации выделившееся тепло передается в соседние слои, где иницируется полимеризация, и таким образом на расстоянии 2-3 см от начала реактора внешний источник уже не играет существенной роли. Начиная с этого момента распространение полимеризационного фронта осуществляется за счет экзотермичности

реакции полимеризации и устанавливается стационарное состояние. В стационарном состоянии глубина превращения, предельная температура разогрева и скорость фронта остаются неизменными по всей длине реактора. В установившемся стационарном режиме фронтальной полимеризации глубина превращения определяется “выгоранием” инициатора [2]. Сравнение кр. 1 и 2 рис. 2, которые определены для установившегося стационарного процесса фронтальной полимеризации, показывает, что ширина² реакционной зоны (Δx_M) намного меньше ширины изменения температуры (Δx_T). При этом основная масса мономера реагирует при температурах, близких к температуре предельного разогрева реакционной смеси. В данном случае реакционная зона

² В качестве ширины зоны реакции и ширины изменения температуры принято считать соответствующие интервалы по координате фронта (x), где происходит основное превращение мономера (Δx_M) и изменение температуры от максимального значения до начального (Δx_T).

является узкой – полимеризация протекает при температуре, близкой к температуре предельного разогрева.

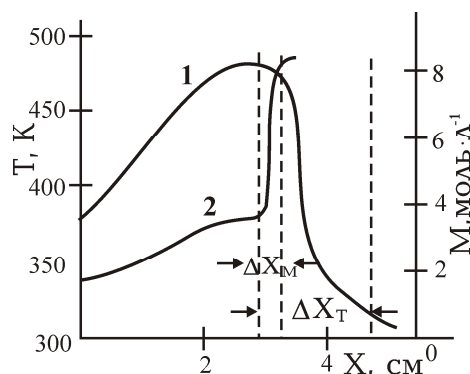


Рис. 2. Профили изменения температуры (1) и концентрации мономера (2) на стационарном участке полимеризационной волны. Пунктирными линиями показана ширина зоны превращения мономера (ΔX_M) и изменения температуры (ΔX_T)

Для изучения влияния различных кинетических параметров на ширину реакционной зоны численный счет системы (1)-(4) проводили при варьировании значений констант скоростей реакций, их энергии активации, концентрации мономера, инициатора, а также порядка реакции по мономеру и инициатору. Анализ результатов численного счета показывает, что при варьировании значений констант скоростей, концентрации мономера и инициатора в разумных пределах реакционная зона практически остается узкой. Лишь при увеличении порядка реакции по мономеру или по инициатору и при уменьшении эффективной энергии активации процесса полимеризации наблюдается расширение реакционной зоны. Для примера зависимость отношения $\Delta X_M / \Delta X_T$ от формального порядка (n) реакции по мономеру приведена на рис. 3.

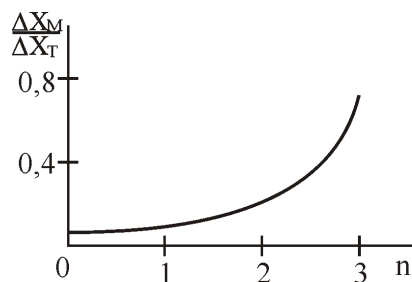


Рис. 3. Зависимость величины $\Delta X_M / \Delta X_T$ от формального порядка реакции по мономеру.

Видно, что при значениях n , равных 0 или 1, реакционная зона является узкой. Начиная с значений n больше 1 наблюдается расширение зоны реакции и полимеризация протекает при переменной температуре. В качестве иллюстрации широкой зоны реакции на рис. 4 приведены профили изменения

глубины превращения (кр. 2) и температуры (кр.1). Как видно из рисунка, величины ΔX_M и ΔX_T соизмеримы.

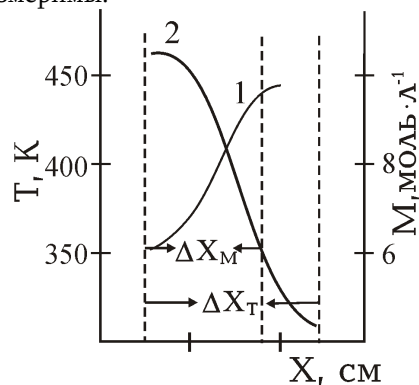


Рис. 4. Профили температуры (1) и концентрации мономера (2) при формальном порядке реакции по мономеру, равному 3.

Условия применимости принципа квазистационарных концентраций в условиях изотермической полимеризации. В условиях изотермической радикальной полимеризации виниловых мономеров использование принципа КСК сводится [19] к тому, что скорость изменения концентрации макрорадикалов намного меньше скорости полимеризации, т.е. $|dR/dt| \ll |dM/dt|$. Следовательно, в уравнении для концентрации макрорадикалов

$$\frac{dR}{dt} = K_i I - K_t R^2 \quad (6)$$

можно полагать, что $dR/dt = 0$. Тогда для квазистационарной концентрации макрорадикалов получим:

$$R_{\text{кв}} = \left(\frac{K_i I}{K_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

При постоянной скорости инициирования ($K_i I = \text{const}$) решением уравнения (6) является:

$$R(t) = \left(\frac{K_i I}{K_t} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \text{th} \left((K_i I K_t)^{\frac{1}{2}} \cdot t \right) \quad (8)$$

На основании выражений (7), (8) получим:

$$\frac{R(t)}{R_{\text{кв}}} = \text{th} \left((K_i I K_t)^{\frac{1}{2}} \cdot t \right) \quad (9)$$

Анализ выражения (9) показывает, что если среднее время жизни полимерных растущих цепей ($t_{ц} \propto 1/(K_i K_t)^{1/2}$) намного меньше характерного времени полимеризации ($t_{п} \propto 1/K_p R_{кв} = (1/K_p) (K_t/K_i)^{1/2}$), т.е. если $t_{ц} \ll t_{п}$, то $R(t)/R_{кв} = 1$ и принцип КСК применим. Из неравенства $t_{ц} \ll t_{п}$ следует

$$A_1 = \frac{K_t}{K_p} \gg 1, \quad (10)$$

которое является необходимым условием использования принципа КСК. Дело в том, что в случае, когда скорость инициирования в ходе полимеризации меняется, необходимо дополнительно потребовать, чтобы среднее время жизни растущих макромолекул было намного меньше времени полного расходования инициатора (t_i). Поскольку $t_i \propto 1/K_i$, то из условия $t_i \gg t_{ц}$ получим:

$$A_2 = \frac{(IK_t)^{1/2}}{K_i} \gg 1 \quad (11)$$

Таким образом, одновременное выполнение неравенств (10) и (11) позволяет использовать принцип КСК для процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров в изотермических условиях. Теперь с учетом условий (10), (11) рассмотрим принцип КСК применительно к процессам фронтальной радикальной полимеризации.

Малый параметр и физические критерии применимости принципа КСК. Для установившегося стационарного режима фронтальной полимеризации система уравнений (1)-(4) с условиями (5) может быть заменена системой с безразмерными переменными – температуры (θ), глубины превращения (α), концентрации макрорадикалов (r) и инициатора (i) следующим образом:

$$\frac{d\theta}{d\xi} = u \frac{[\gamma(\theta - \theta_0) - \alpha]}{\gamma} \quad (11)$$

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{\omega \Gamma \varphi_0(\theta)(1 - \alpha)r}{\Omega(\theta, \alpha)} \quad (12)$$

$$\frac{dr}{d\theta} = \omega \frac{b\eta\varphi_1(\theta)(1 - i) - B\varphi_2(\theta)r^2}{\Omega(\theta, \alpha)} \quad (13)$$

$$\frac{di}{d\theta} = \omega\eta \frac{\varphi_1(\theta)(1 - i)}{\Omega(\theta, \alpha)} \quad (14)$$

$$\omega = \frac{\gamma^2}{u^2}, \quad \Omega(\theta, \alpha) = \gamma(\theta - \theta_n) - \alpha$$

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_0; & \alpha &= r = i = 0 \\ \theta &= \theta_k; & \alpha &= \alpha_k; \quad r = 0; \quad i = 0 \end{aligned} \quad (15)$$

$$\theta_k = \theta_0 + \frac{\alpha_k}{\gamma}$$

$$\varphi_j(\theta) = \begin{cases} 0 & \text{при } \theta_0 \leq \theta \leq \theta_0 + \delta \\ \exp\left(\frac{S_j \theta}{1 + \beta \theta}\right) = [\varphi(\theta)]^{S_j} & \text{при } \theta > \theta_0 + \delta; \quad j = 0, 1, 2 \end{cases} \quad (16)$$

В уравнениях (11)-(16) использованы следующие обозначения:

$$\theta = \frac{E_{\text{эф}}}{R_{\text{газ}} T_*^2} (T - T_*), \quad \theta_0 = \frac{E_{\text{эф}}}{R_{\text{газ}} T_*^2} (T_0 - T_*), \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad \xi = \frac{x}{x_*}, \quad x_*^2 = \frac{\lambda t_*}{c\rho}$$

$$t_* = \frac{\gamma}{K_{\text{эф}} \exp(-E_{\text{эф}} / RT_*) \cdot M_0^{\frac{1}{2}}}, \quad \gamma = \frac{c\rho \cdot \beta T_*}{QM_0}, \quad \beta = \frac{RT_*}{E_{\text{эф}}}, \quad \alpha = \frac{M_0 - M}{M_0}$$

$$i = \frac{I_0 - I}{I_0}; \quad r = \frac{R}{M_0}; \quad b = \frac{I_0}{M_0}; \quad B = K_{i0} \exp\left[\frac{(E_{\text{эф}} - E_t)}{RT_*}\right] \cdot \frac{M_0^{\frac{1}{2}}}{K_{\text{эф}}}; \quad (17)$$

$$\Gamma = K_{p0} \exp\left[\frac{(E_{\text{эф}} - E_p)}{RT_*}\right] \cdot \frac{M_0^{\frac{1}{2}}}{K_{\text{эф}}}; \quad \eta = \frac{B}{\Gamma^2} = \frac{K_{i0}}{K_{\text{эф}} \cdot M_0^{\frac{1}{2}}} \exp\left[\frac{(E_{\text{эф}} - E_i)}{RT_*}\right]$$

$$S_0 = \frac{E_p}{E_{\text{эф}}}; \quad S_1 = \frac{E_i}{E_{\text{эф}}}; \quad S_2 = \frac{E_t}{E_{\text{эф}}}; \quad \xi = \xi_0 + u\tau$$

В уравнениях и обозначениях (11)-(17) $\theta_k = \theta(+\infty)$, $\alpha_k = \alpha(+\infty)$ – конечные значения безразмерной температуры и глубины превращения; θ_0 – начальная температура; T_* , t_* , x_* – некоторые масштабные температура, время, координата; u

– скорость фронта; δ – величина обрезки источника³ тепловыделения; $K_{эф}$, $E_{эф}$ – эффективные константа скорости полимеризации и энергия активации; $\varphi_j(\theta)$ ($j=0,1,2$) – непрерывные функции от θ а $S_1>1$, $S_1>S_2$.

В данной задаче величины θ_k и α_k являются неизвестными величинами, которые необходимо определить наряду со скоростью фронта – u . Именно этим исследуемая задача отличается от обычно рассматриваемых задач подобного рода.

Задачу (11)-(16) будем называть полной задачей, тогда как использование принципа КСК сводит задачу к квазистационарной, т.е.

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{\omega b^{\frac{1}{2}} \varphi_0(\theta)(1-\alpha)(1-i)^{\frac{1}{2}}}{\Omega(\theta, \alpha)} \quad (12)$$

$$r = \frac{1}{\Gamma} [b\varphi_1(\theta)(1-i)/\varphi_2(\theta)]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

$$\frac{di}{d\theta} = \omega \eta \frac{\varphi_1(\theta)(1-i)}{\Omega(\theta, \alpha)} \quad (14)$$

$$\theta = \theta_0; \quad \alpha = i = 0$$

$$\theta = \theta_k; \quad \alpha = \alpha_k; \quad i = 1$$

Сравнение систем уравнений (12)-(15) и (12)-(15) показывает, что квазистационарная система (12)-(15) может быть получена из полной (12)-(15) как асимптотика по малому параметру (ϵ). Систему с малым параметром можно получить, например, если представить (Γ и B в виде $\Gamma = \frac{\bar{\Gamma}}{\epsilon}$, $B = \frac{\bar{B}}{\epsilon^2}$, где $\alpha \ll 1$, Γ , B – величины порядка единицы. Вводя переменную $v = \Gamma/\epsilon$ вместо системы (12), (13), (15), получим:

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \omega \frac{\bar{\Gamma} \varphi_0(\theta)(1-\alpha)v}{\Omega(\theta, \alpha)} \quad (18)$$

$$\epsilon \frac{dv}{d\theta} = \frac{\omega b \eta \varphi_1(\theta)(1-i) - \bar{B} \varphi_2(\theta)v^2}{\Omega(\theta, \alpha)} \quad (19)$$

³ Процедура с обрезкой функции тепловыделения связана с тем, что скорость тепловыделения вблизи начальной температуры среды T_0 должна быть равна нулю. В противном случае, уравнение теплопроводности стационарного решения не имеет.

$$\theta = \theta_0; \quad \alpha = v = i = 0 \quad (20)$$

Как уже было отмечено, в качестве критериев применимости принципа КСК в изотермическом режиме используются условия (10), (11), где значения константы скоростей K_t , K_p , K_i определяются при температуре изотермического процесса. При полимеризации в неизотермических условиях A_1 , A_2 являются функциями температуры и могут существенно меняться. Из (17) следует, что

$$\Gamma = \frac{A_2(T_*)}{b^{Y_2}}; \quad B = \frac{A_1(T_*)A_2(T_*)}{b^{Y_2}}; \quad \eta = \frac{B}{\Gamma^2};$$

В условиях фронтальной полимеризации в качестве T_* удобнее брать температуру, соответствующую максимуму функции тепловыделения, т.е. температуру, при которой A_1 , A_2 обычно имеют значения, близкие к минимальным. Поэтому, если условия (10), (11) выполняются во всем диапазоне изменения температуры в процессе полимеризации, то в силу $\Gamma = \frac{\bar{\Gamma}}{\varepsilon}$,

$B = \frac{\bar{B}}{\varepsilon^2}$, $\alpha \ll 1$, можно предполагать, что метод КСК должен обеспечить хорошее приближение.

Результаты численного счета и их анализ. Для различных наборов кинетических и теплофизических параметров, характерных для процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров, решались полная и квазистационарная задачи. Сравнивались безразмерные скорости фронта (u) и конечные температуры (θ_k). Оказалось, что для варианта с параметрами, обеспечивающими узость реакционной зоны, и при точности определения стационарной безразмерной скорости фронта, равной 0,01%, $\Delta u = 0,02\%$, $\Delta \theta = 0,063\%$, где Δu и $\Delta \theta$ – относительные отклонения

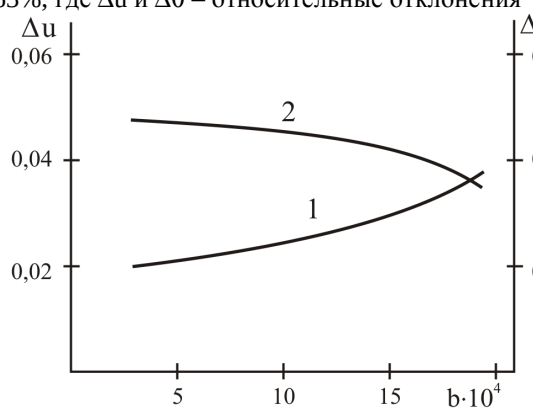


Рис. 5 Зависимость величин $\Delta u(1)$ и $\Delta \theta(2)$ от параметра b .

между решениями квазистационарной и полной задач и равны

$$\Delta u = \frac{u - u_0}{u_0} \cdot 100\%;$$

$$\Delta \theta = \frac{\theta_k - \theta_{k0}}{\theta_{k0}} \cdot 100\%.$$

Здесь u , u_0 , θ_k , θ_{k0} – скорости и конечные температуры для полной и квазистационарной задач, соответственно. В безразмерной системе

уравнение было принято $\varepsilon \sim 10^{-6}$. В последующих вариантах параметры изменялись

таким образом, что ϵ принимал значения 10^{-4} , 10^{-2} , 10^{-1} и 1. Δu и $\Delta \theta$ были соответственно равны 1,8 и 1,8, 8 и 22, 20 и 97%.

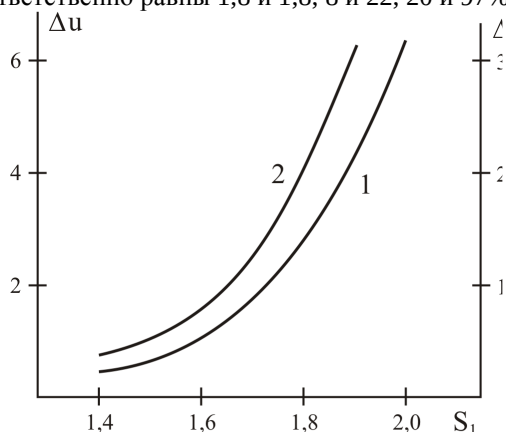


Рис. 6 Влияние параметра S_1 на $\Delta u(1)$ и $\Delta \theta(2)$

Зависимость величин Δu и $\Delta \theta$ от ряда кинетических параметров приведена на рис. 5 и 6. Из рис. 5 (кр. 1,2) видно, что с увеличением отношения I_0/M_0 величина Δu незначительно растет, тогда как $\Delta \theta$ уменьшается. Однако Δu и $\Delta \theta$ настолько слабо зависят от I_0/M_0 , что в исследованном диапазоне изменения I_0/M_0 квазистационарное приближение выполняется с точностью до 1%.

Проведен численный счет по влиянию энергии активации констант распада инициатора, роста и бимолекулярного обрыва цепей на величины Δu и $\Delta \theta$. Анализ полученных результатов показывает, что если $E_i \geq (138-147)$ кДж/моль, то, независимо от значения E_p и E_b , квазистационарное приближение обеспечивает высокую точность. Если же $E_i < 138$ кДж/моль, то при $E_{эф} \leq 75$ кДж/моль точность приближения начинает ухудшаться. Для примера на рис. 6 представлены данные по влиянию параметра S_1 на величины Δu и $\Delta \theta$ при $E_i = 126$ кДж/моль. Видно, что в области значения $S_1 \leq 15 \div 16$ величины Δu и $\Delta \theta$ слабо зависят от S_1 тогда как при $S_1 > 16$ наблюдается достаточно сильное возрастание Δu и $\Delta \theta$.

Следует отметить, что когда решения полной и квазистационарной задач с достаточной точностью совпадают, реакционная зона является узкой. В этих условиях полимеризация протекает практически при температуре, близкой к предельному разогреву, т.е. закон расходования мономера фактически соответствует изотермическим условиям.

Результаты анализа профилей температуры и конверсии показывают, что, начиная с $E_{эф} \leq 75$ кДж/моль, наблюдается расширение реакционной зоны, что и является причиной увеличения относительных ошибок Δu и $\Delta \theta$ (рис. 6).

Кроме кинетических уравнений (1)-(4), численно была исследована кинетическая модель полимеризации, где в уравнении (3) формально был увеличен порядок реакции по M , т.е. $-\frac{dM}{dt} = K_p RM^n$, $n = 2, 3$. При $n = 2, 3$

были рассмотрены варианты с теми же кинетическими и теплофизическими параметрами, что и в случае уравнений (12)-(15).

Оказалось, что в безразмерной системе (12)-(15) параметр ϵ с увеличением n возрастает, что непосредственно сказывается на значениях Δu и $\Delta \theta$ (рис. 7). Анализ температурных и конверсионных профилей показывает, что и в этом случае увеличение относительных ошибок Δu и $\Delta \theta$ сопровождается расширением температурного интервала расходования мономера.

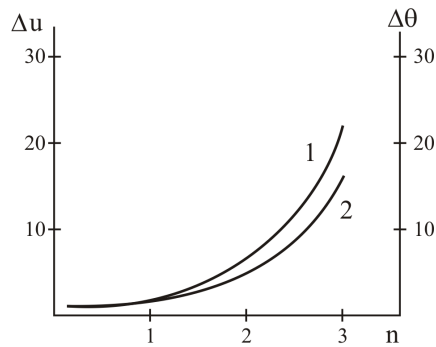


Рис. 7. Зависимость $\Delta u(1)$ и $\Delta \theta(2)$ от формального порядка реакции по мономеру

Таким образом, численный счет процесса фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров и анализ полученных результатов позволяет заключить следующее.

В случае узких реакционных зон условия (10), (11) обеспечивают высокую точность использования принципа КСК. Для широких реакционных зон наблюдается ухудшение неравенств (10), (11), что сказывается на точности квазистационарного приближения. В подобных случаях необходимо провести дополнительные исследования для использования принципа КСК, что и является целью наших дальнейших работ.

ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅՈՒՆՈՒՄ ՔՎԱԶԻՍՏԱՑԻՈՆԱԼ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՆԵՐԻ ՄԿՁԲՈՒՆՔԻ ԿԻՐԱՌԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐ

Դ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Հ. Հ. ԶԱՔԱՐՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Իրականացվել է վինիլային մոնոմերների ռադիկալային պոլիմերացման միաչափ ֆրոնտի թվային անալիզ: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիոն տիրույթը կարող է լինել ինչպես նեղ, այնպես էլ լայն: Ստացվել են քվազիստացիոնար կոնցենտրացիաների սկզբունքի (ՔՍԿ) կիրառման պայմաններ: Թվային հաշվարկների և ստացված արդյունքների հիման վրա եզրակացվել է, որ նեղ ռեակցիոն տիրույթների դեպքում ՔՍԿ սկզբունքը թույլ է տալիս որոշել պոլիմերացման ֆրոնտի տարածման հիմնական բնութագրիչները անալիտիկ տեսքով:

CRITERIAL CONDITIONS OF QUASI-STEADY-STATE ASSUMPTION IN THEORY OF FRONTAL POLYMERIZATION

D. S. DAVTYAN, A. H. TONoyAN, H. H. ZAKARYAN and S. P. DAVTYAN

Numerical analysis of one—dimensional front of radical polymerization of vinyl monomers was carried out. It's shown in the article that reaction zone can be both narrow and wide. Criterial conditions for validity of quasi—steady—state assumption (QSSA) are obtained. On the basis of numerical solution and analysis of the results we may conclude that in cases of narrow reaction zones, QSSA allows to determine basic characteristics of polymerization front propagation in an analytical mode.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1974, т. 214, №5, с. 113,
- [2] Давтян С.П., Жирков В.П., Вольфсон С.А. // Успехи химии, 1984, т. 53, вып. 2, с. 251.
- [3] Pojman I.A., Willis J., Fortenberry D., Pyashenko V., Khan A.M. // J. of Polymer Sci., P.A., Pol. Chem., 1995, v. 33, p. 643.
- [4] Давтян С.П., Давтян Д.С. // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, 13-4, с. 191.
- [5] Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Radugina A.A., Davtyan A.D.S., Abrosimov F., Savchenko V.I. // Polymer Sci., 1999, v. 41, №2, p. 138.
- [6] Davtyan S.P., Hambartsumyan A.F., Davtyan D.S., Tonoyan A.O., Hayrapetyan S., Bagyan S.H., Manukyan H.S. // European polymer I., 2002, №38, p. 2423.
- [7] Pujari N.S., Vishwakarma A.R., Kelkar M.K., Ponrathnam S. // e-Polymers, 2004, №49, p.1.
- [8] Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1974, т. 214, №39, с.625.
- [9] Алексанян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Давтян С.П. // Высокомолекулярные соединения, 1975, №4, с. 913.
- [10] Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1977, т. 232, с. 379.
- [11] Бостанджян С.А., Шуликовская М.В., Давтян С.П. // Теоретические основы хим. технологии, 1989, т. 23, №3, с. 340.
- [12] Меграбова И.Н., Вольперт Вит. А., Вольперт Вл. А., Давтян С.П. // ФГВ, 1990, №4, с. 45.
- [13] Volpert Vit., Volpert Vl., Pyashenko V., Pojman J.A. // Chem. Sci., 1998, №53, p. 1655.
- [14] Texier-Picard R., Pojman J.A., Volpert Vit. A. // CHAOS, 2000, v. 10, №1, p. 224.
- [15] Spade C.A., Volpert V.A. // Chem. Eng. Sci., 2000, v. 55, p. 624.
- [16] Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1987, 502с.

- [17] *Тоноян А.О., Лейкин С.П., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1974, т. 16А, №8, с. 1847.
- [18] *Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1974, т. 16А, №3, с. 611.
- [19] *Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Онъон П.* Кинетика радикальной полимеризации виниловых мономеров. М., ЦИЛ, 1961.