

## НЕСТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

П. Л. Гусика, В. Г. Жижин

(Ленинград)

Определяются семейство и условия бифуркаций трехмерных структурно-устойчивых фазовых портретов системы уравнений, описывающей нестационарные процессы радикальной полимеризации в идеально перемешиваемом проточном объеме. Используются методы качественного исследования дифференциальных уравнений [1-5]. Проводятся численные расчеты интегральных характеристик нестационарных режимов для условий полимеризации этилена при высоком давлении. Сопоставляются свойства полной системы уравнений и рассмотренной ранее [6] укороченной системы уравнений, отвечающей предположению постоянства концентрации мономера.

1. Система макрокинетических уравнений материального и теплового баланса, описывающих процессы радикальной полимеризации в идеально перемешиваемом проточном объеме, имеет вид (предполагается, что эффективность инициатора остается неизменной, а энергетические затраты на его распад не учитываются) [6-9]

$$(1.1) \quad \frac{dC_1}{dt} = F_1(C_1, C_2, \theta) = \lambda(C_{10} - C_1) - \alpha C_1 C_2 e^{-\omega/\theta}$$

$$(1.2) \quad \frac{dC_2}{dt} = F_2(C_1, C_2, \theta) = \lambda(C_{20} - C_2) - C_1^m C_2^n e^{-1/\theta}$$

$$(1.3) \quad \frac{d\theta}{dt} = F_3(C_1, C_2, \theta) = \gamma C_1^m C_2^n e^{-1/\theta} - \mu(\theta_0 - \theta)$$

$$\theta = \frac{RT}{E_2}, \quad \omega = \frac{E_1}{E_2}, \quad t = k_{02}\tau, \quad \alpha = \frac{k_{01}}{k_{02}}, \quad \lambda = \frac{u}{k_{02}V} = \frac{1}{Da}$$

$$\gamma = \frac{QR}{\rho C_p E_2}$$

$$\mu = \lambda(1 + \delta) = \frac{\kappa F + c_p \rho u}{\rho V k_{02} c_p} = \frac{1}{Se}, \quad \delta = \frac{\kappa F}{c_p \rho u}$$

$$\theta_0 = \frac{RT_0}{E_2} \frac{1 + \delta T_x/T_0}{1 + \delta} = \frac{R}{E_2} \frac{c_p \rho u T_0 + \kappa F T_x}{c_p \rho u + \kappa F}$$

Здесь  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\tau$  — время,  $\kappa$  — коэффициент теплоотдачи,  $F$  — поверхность теплообмена,  $c_p$  — удельная теплоемкость среды при постоянном давлении,  $u$  — объемная скорость реагентов на входе и выходе из реакционного объема,  $\rho$  и  $V$  — соответственно плотность и объем смеси,  $Q$  — удельная теплота реакции полимеризации,  $E$  — энергия активации,  $k_0$  — константа скорости реакции,  $T_0$  — начальная температура реагентов,  $T_x$  — температура теплообменной поверхности,  $C_0$  — концентрация реагентов в потоке на входе в реакционный объем,

индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к инициатору или реакции инициирования и к мономеру или реакции полимеризации,  $k_{02} = k_* (k_{01}/k_{**})^{1/2}$ , индексы \* и \*\* относятся, соответственно, к реакциям роста и обрыва цепи,  $Da$  — число Дамкелера, равное отношению времени пребывания в реакторе  $V/u$  к характерному времени реакции  $1/k_{02}$ ,  $Se$  — число Семенова, равное отношению характерного времени теплоотвода  $\rho V c_p / (\kappa F + \rho u c_p)$  к времени  $1/k_{02}$ .

Значения показателей  $m$  и  $n$  изменяются в пределах  $n \geq 1$  и  $0 \leq m \leq 1$ . В частности,  $m = 0.5$  и  $n = 1.5$  отвечают полимеризации этилена, а  $m = 0.5$  и  $n = 1$  — полимеризации стирола [7, 9]. В случае  $m = n = 1$  и  $\omega = 1$  система (1.1) — (1.3) описывает процесс реакции  $A + B \rightarrow D$ , рассмотренной ранее [10]. При  $m = 0$  уравнения (1.2), (1.3) описывают хорошо изученную динамику одной экзотермической реакции  $n$ -го порядка в проточном реакторе идеального смешения [6, 11–16]. Если пренебречь изменением концентрации мономера в ходе реакции, то система уравнений (1.1) — (1.3) сводится к укороченной системе уравнений (1.1), (1.3) [6].

Решения системы уравнений (1.1) — (1.3) можно представить траекториями в трехмерном фазовом пространстве  $(C_1, C_2, \theta)$ . Структура их совокупности определяется нулевыми поверхностями  $F_1 = 0$ ,  $F_2 = 0$  и  $F_3 = 0$ . Поверхность  $F_1 = 0$  проходит через прямую  $C_1 = C_{10}$ ,  $C_2 = 0$  и монотонно приближается к плоскости  $C_1 = 0$ . Поверхность  $F_2 = 0$  проходит через прямые  $\theta = 0$ ,  $C_2 = 1$  и  $C_1 = 0$ ,  $\theta = \theta_0$  и монотонно приближается к плоскости  $C_2 = 0$ . Поверхность  $F_3 = 0$  проходит через прямые  $C_1 = 0$ ,  $\theta = \theta_0$  и  $C_2 = 0$ ,  $\theta = \theta_0$ , а в каждом сечении плоскостью  $C_2 = \text{const}$  поверхность имеет два экстремума — максимум и минимум.

Точки пересечения поверхностей  $F_1 = 0$ ,  $F_2 = 0$ ,  $F_3 = 0$  представляют собой положения равновесия системы (1.1) — (1.3).

2. Для определения числа положений равновесия системы (1.1) — (1.3) предварительно рассмотрим возможные пересечения поверхностей  $F_1 = 0$  и  $F_3 = 0$ . Обратимся к следам пересечения этими поверхностями плоскости  $C_2 = \text{const}$ . Они определяются соответственно уравнениями

$$(2.1) \quad \lambda_1'(C_{10} - C_1) - C_1 e^{-\omega/\theta} = 0, \quad \lambda_1 = \frac{\lambda}{\alpha C_2}$$

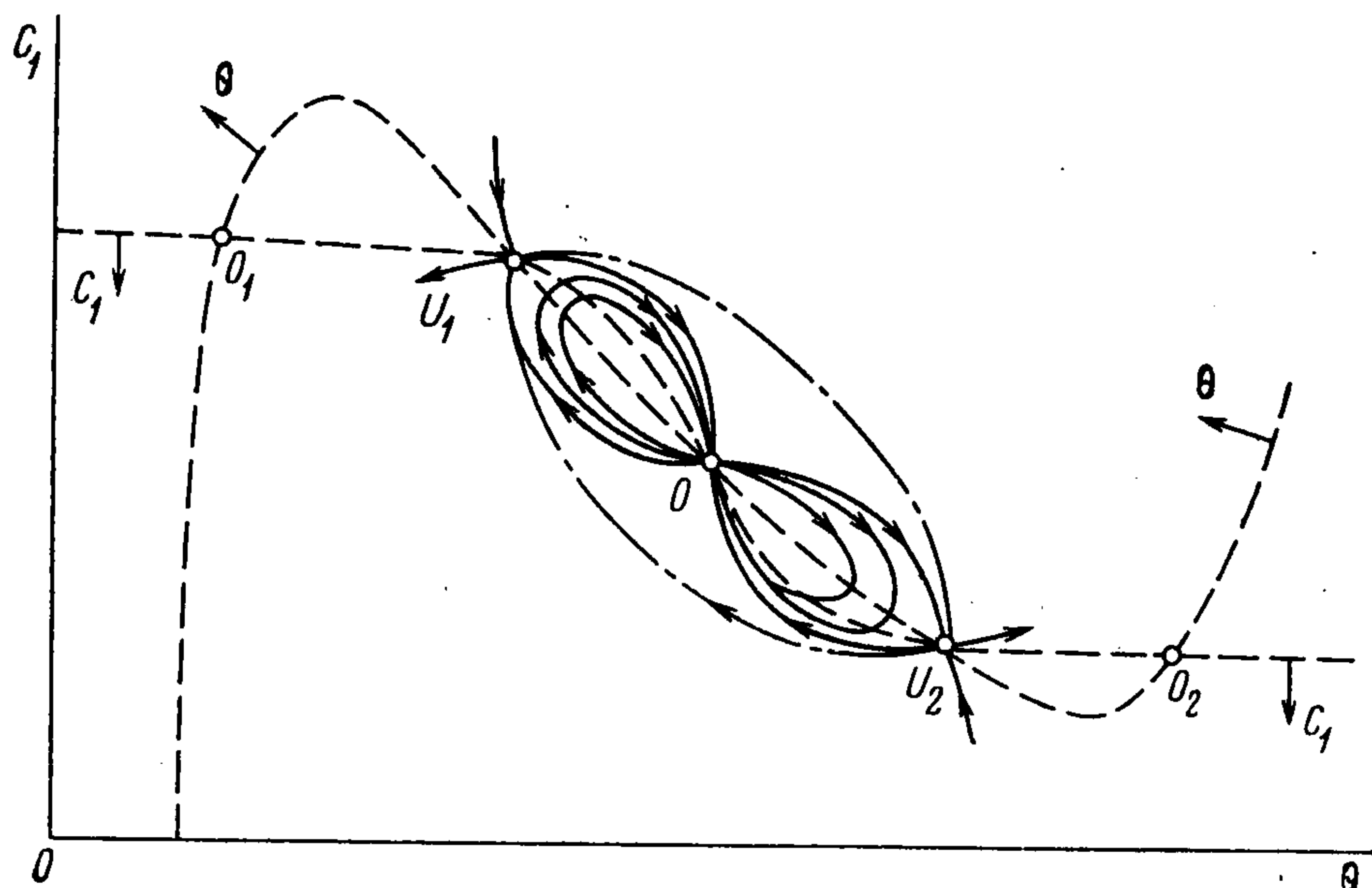
$$(2.2) \quad C_1^m e^{-1/\theta} + \mu_1(\theta_0 - \theta) = 0, \quad \mu_1 = \frac{\mu}{\gamma C_2^n}$$

Уравнения (2.1), (2.2) задают нулевые изоклины  $dC_1/dt = 0$ ,  $d\theta/dt = 0$  укороченной системы уравнений в фазовой плоскости  $(C_1, \theta)$  при условии постоянства концентрации мономера  $C_2$ . Характер пересечения определяется их видом и, в частности, наличием точек перегиба.

Изоклина (2.1) имеет одну точку перегиба при  $\theta > 0$ , так как вторая производная  $d^2 C_2/d\theta^2$  вдоль этой линии обращается в нуль в единственной точке пересечения убывающей функции  $f_1(\theta) = \lambda_1(\omega - 2\theta)/(\omega + 2\theta)$  и возрастающей функции  $f_2(\theta) = e^{-\omega/\theta}$ . Изоклина (2.2) для наиболее распространенного значения  $m = 0.5$  имеет между экстремумами одну точку перегиба.

Линии (2.1) и (2.2) могут пересекаться в одной, трех и пяти точках. Случаи существования одного и трех стационарных состояний в фазовой плоскости  $(C_1, \theta)$  подробно рассмотрены [6]. Было показано также, что существование пяти стационарных состояний возможно в сравнительно узком диапазоне изменения параметров.

Из рассмотрения изоклин (2.1), (2.2) следует, что пять стационарных состояний в фазовой плоскости могут возникнуть, когда производная  $dC_1/d\theta$  в точке перегиба кривой (2.1) больше производной  $dC_1/d\theta$  в точке перегиба кривой (2.2). Из фазового портрета укороченной системы по нулевым изоклинам в этом случае следует (см. фиг. 1; стрелками на изоклинах фиг. 1 указаны области с положительными значениями производных), что три положения равновесия ( $U_1, O, U_2$ ), расположенные между двумя крайними положениями равновесия ( $O_1, O_2$ ), неустойчивы. При этом среднее положение равновесия представляет собой сложную особую точку, общую двум эллиптическим секторам [15], расположенным между точками  $U_1, O$  и  $O, U_2$ , а точки  $U_1, U_2$  имеют тип седла. Поскольку все промежуточные положения равновесия неустойчивы, процесс в реакторе, описываемый уравнениями (1.1), (1.3) при  $C_2 = \text{const}$ , как и в случае существования трех положений равновесия (см., например, [14]), будет стре-



Фиг. 1

миться с течением времени к равновесному состоянию, отвечающему одной из крайних точек устойчивого положения равновесия, либо приблизится к устойчивому предельному циклу вокруг этих положений равновесия.

Таким образом, динамика системы с пятью положениями равновесия существенно не отличается от динамики системы с тремя положениями равновесия.

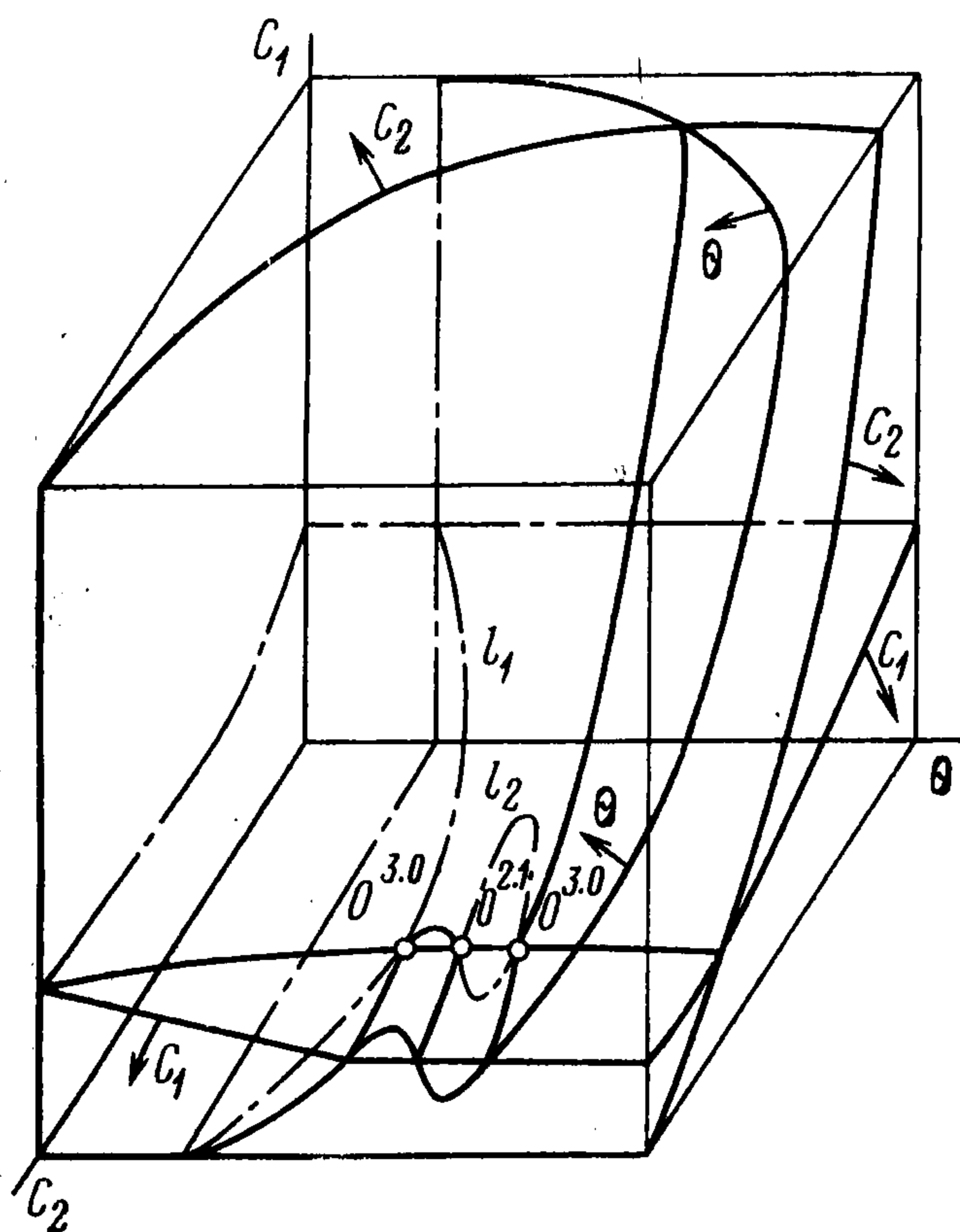
3. В трехмерном фазовом пространстве ( $C_1, C_2, \theta$ ) точки пересечения поверхностей  $F_1 = 0, F_3 = 0$  образуют линии. Точка, отвечающая положению равновесия укороченной системы с наименьшей температурой, образует в пространстве одну линию, а остальные точки последовательно попарно образуют одну или две (если общее число положений равновесия укороченной системы три или пять соответственно) линии параболического типа. Точки пересечения этих линий с нулевой поверхностью  $F_2 = 0$  — невырожденные положения равновесия системы уравнений (1.1) — (1.3).

Линии параболического типа не пересекают и не касаются координатной плоскости  $C_2 = 0$  (см. фиг. 2). Следовательно, число стационарных состояний полной системы нечетно и не превышает числа стационарных состояний укороченной системы.

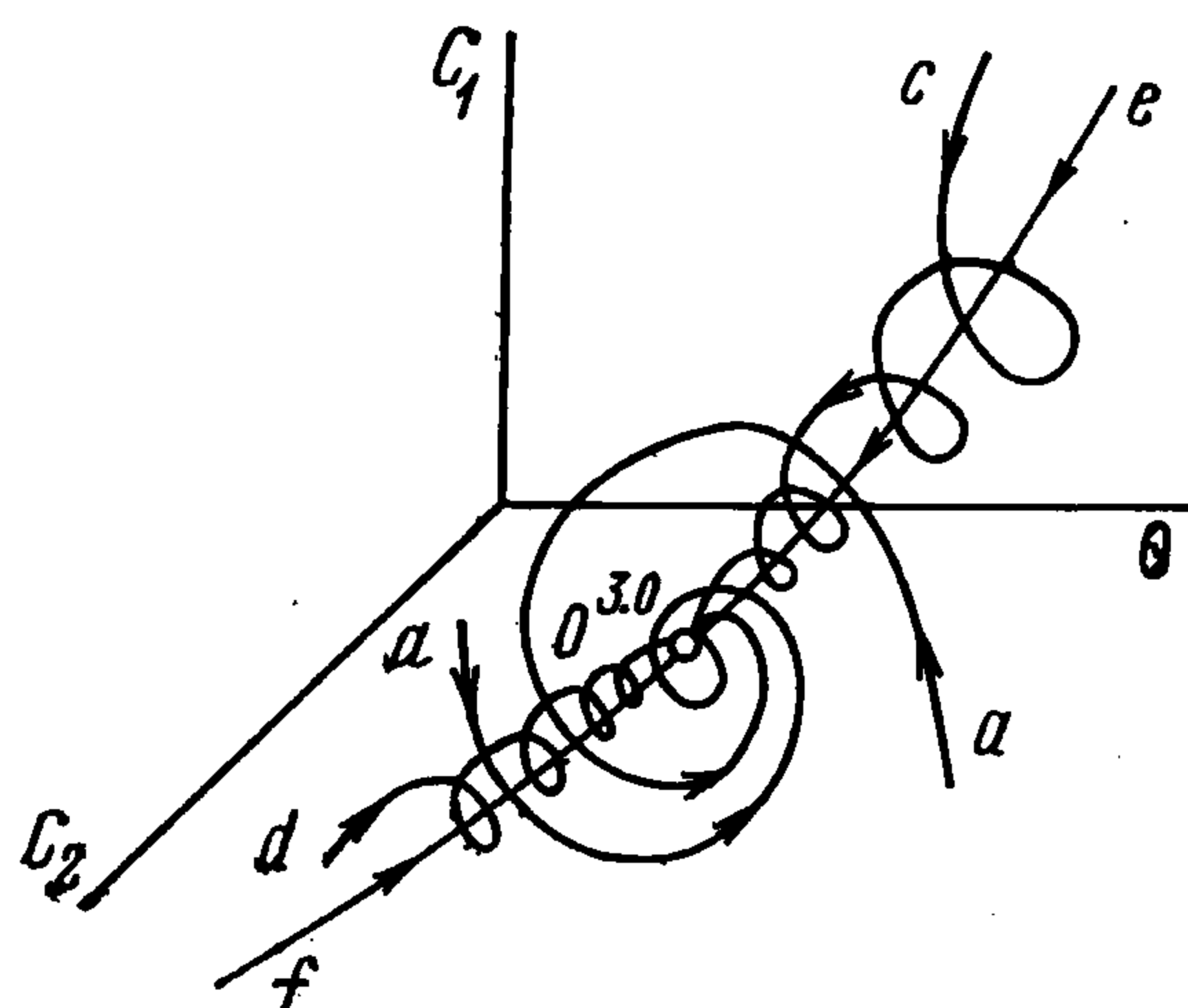
Условия устойчивости положений равновесия, как известно [16], можно найти из характеристического уравнения системы (1.1) — (1.3), а типы особых точек в трехмерном фазовом пространстве могут быть определены по знакам свободного члена и дискриминанта характеристического уравнения [17] с помощью классификации Сидериадиса [18].

Нулевые поверхности, пересекаясь, делят фазовое пространство на области с постоянными знаками производных (на фиг. 2 области положительных значений производных указываются стрелками у нулевых поверхностей). Используя это, можно представить различные варианты фазового портрета системы. В качестве примера на фиг. 2 показана одна из возможных фазовых диаграмм системы (1.1) — (1.3) с тремя положениями равновесия, а на фиг. 3 — фазовый портрет с одним положением равновесия.

Можно сделать вывод, что крайние устойчивые положения равновесия имеют тип узла — фокуса (точки  $O^{3.0}$  — см. [2,19]). При этом существуют траектории различных типов (фиг. 3):  $a$  и  $b$ , отвечающие



Фиг. 2



Фиг. 3

колебательному процессу вокруг положений равновесия;  $c$  и  $d$ , отвечающие колебаниям вокруг линий пересечения поверхностей  $F_2 = 0$  и  $F_3 = 0$ ;  $e$  и  $f$ , отвечающие монотонному приближению к положениям равновесия внутри спиралей  $c$  и  $d$ .

Промежуточное положение равновесия неустойчиво — особая точка  $O^{2.1}$  типа седла.

Принципиальным отличием полной системы уравнений от укороченной является существование колебательных режимов приближения к положениям равновесия, сопровождающихся колебаниями концентрации мономера  $C_2$ .

В системе с несколькими стационарными состояниями при некоторых изменениях параметров возможны быстрые переходы (тепловой взрыв) из одного крайнего стационарного состояния в другое. Критическим условием существования этих переходов для системы, описываемой двумя дифференциальными уравнениями первого порядка, является условие касания нулевых изоклин в фазовой плоскости, что соответствует точке бифуркации в пространстве параметров.

В трехмерном фазовом пространстве точке бифуркации отвечает новое условие: касание линий пересечения трех нулевых поверхностей. Оно

выражается уравнением

$$(3.1) \quad C_1^2 \beta_1 + C_1 C_{10} \beta_2 + C_{10}^2 \beta_3 = 0$$

$$\beta_1 = \omega + \frac{\theta^2}{\theta - \theta_0} \left( 1 + C_{20} \frac{\alpha}{\lambda} e^{-\omega/\theta} \right)$$

$$\beta_2 = \frac{1}{m} - 2\omega - \frac{\theta^2}{\theta - \theta_0} \left[ 2 + \frac{1-n}{m} + \left( 1 - \frac{n}{m} \right) C_{20} \frac{\alpha}{\lambda} e^{-\omega/\theta} \right]$$

$$\beta_3 = \omega - \frac{1}{m} + \frac{\theta^2}{\theta - \theta_0} \left( 1 + \frac{1-n}{m} \right)$$

Из уравнения (3.1) можно исключить концентрацию  $C_1$ , которая в точке пересечения нулевых поверхностей определяется выражением

$$(3.2) \quad C_1 = C_{10} \left[ 1 + \frac{\alpha}{\lambda} e^{-\omega/\theta} \left( C_{20} - \mu \frac{\theta - \theta_0}{\gamma \lambda} \right) \right]$$

Корни уравнения (3.1) при  $C_1 = C_1(\theta)$  по уравнению (3.2) дают критическую температуру реакционной смеси. Критическая температура определяет точку бифуркации — слияния двух особых точек  $O^{3,0} + O^{2,1} \rightarrow \emptyset$  [1,2].

Для значений  $n = 0$ ,  $m = 0$  уравнения (3.1), (3.2) переходят в известную формулу Н. Н. Семенова для критической температуры воспламенения смеси [20].

Условие касания линий пересечения нулевых поверхностей (3.1) вытекает из следующей теоремы.

*Теорема.* Если в общей точке трех нулевых поверхностей  $F_1 = 0$ ,  $F_2 = 0$ ,  $F_3 = 0$  производные одной любой из координат фазового пространства по любой другой координате этого пространства вдоль двух линий пересечения поверхностей равны, то три линии пересечения поверхностей в общей точке поверхностей касаются одна другой.

*Доказательство.* Уравнения линий пересечения поверхностей задаются равенствами

$$(3.3) \quad F_i(C_1, C_2, \theta) = 0, \quad F_j(C_1, C_2, \theta) = 0; \quad i \neq j, \quad i, j = 1, 2, 3$$

При параметрическом задании этих линий [21] в виде  $C_1 = C_1^{(i,j)}(z)$ ,  $C_2 = C_2^{(i,j)}(z)$  и  $\theta = \theta^{(i,j)}(z)$ , где верхние индексы  $(i, j)$  указывают на принадлежность линии поверхностям  $F_i$  и  $F_j$ , уравнения (3.3) выполняются тождественно. Следовательно, справедливы равенства

$$(3.4) \quad \frac{\partial F_i}{\partial C_1} dC_1^{(i,j)} + \frac{\partial F_i}{\partial C_2} dC_2^{(i,j)} + \frac{\partial F_i}{\partial \theta} d\theta^{(i,j)} = 0$$

$$\frac{\partial F_j}{\partial C_1} dC_1^{(i,j)} + \frac{\partial F_j}{\partial C_2} dC_2^{(i,j)} + \frac{\partial F_j}{\partial \theta} d\theta^{(i,j)} = 0$$

Разрешая системы уравнений (3.4) относительно производных  $(dC_1 / d\theta)^{(i,j)}$ ,  $(dC_2 / d\theta)^{(i,j)}$  с учетом значений частных производных в положениях равновесия, получим

$$\left( \frac{dC_1}{d\theta} \right)^{(1,2)} = \frac{C_1}{\theta^2} \left[ \omega \left( \frac{A}{C_2 - A} + n \right) - 1 \right] \left[ m - \frac{C_{10}}{C_{10} - C_1} \left( \frac{A}{C_{20} - A} + n \right) \right]^{-1}$$

$$\left( \frac{dC_2}{d\theta} \right)^{(1,2)} = \frac{1}{\theta^2} \left[ \omega B + C_{10} \left( \frac{1}{m} - \omega \right) \right] \times$$

$$\times \left[ \frac{\alpha}{\lambda} B e^{-\omega/\theta} - \frac{C_{10}}{m} \left( \frac{1}{C_{20} - C_2} + \frac{n}{C_2} \right) \right]^{-1}$$

$$\left( \frac{dC_1}{d\theta} \right)^{(1,3)} = \frac{C_1}{\theta^2} \left( n\omega - 1 + \frac{\theta^2}{\theta - \theta_0} \right) \left( m - n \frac{C_{10}}{C_{10} - C_1} \right)^{-1}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{dC_2}{d\theta}\right)^{(1,3)} &= \frac{1}{\theta^2} \left[ \omega D - C_{10}\omega - \frac{C_{10}}{m} \left( \frac{\theta^2}{\theta - \theta_0} - 1 \right) \right] \times \\ &\times \left( \frac{\alpha}{\lambda} D e^{-\omega/\theta} - \frac{C_{10}}{C_2} \frac{n}{m} \right)^{-1} \\ \left(\frac{dC_1}{d\theta}\right)^{(2,3)} &= \frac{C_1}{m} \left[ \frac{n}{\theta - \theta_0} \frac{C_{20}C_1}{C_{10} - C_1} \frac{\alpha}{\lambda} e^{-\omega/\theta} + \frac{1-n}{\theta - \theta_0} - \frac{1}{\theta^2} \right] \\ \left(\frac{dC_2}{d\theta}\right)^{(2,3)} &= -\mu \frac{\theta - \theta_0}{\gamma\lambda} \\ A &= \frac{C_{10} - C_1}{\alpha C_1} \lambda e^{\omega/\theta}, \quad B = \left( \frac{C_{20} - C_2}{C_2^n} \lambda e^{1/\theta} \right)^{1/m}, \quad D = \left( \mu \frac{\theta - \theta_0}{\gamma C_2^n} e^{1/\theta} \right)^{1/m} \end{aligned}$$

Рассмотрим равенства

$$(3.5) \quad \left(\frac{dC_1}{d\theta}\right)^{(1,2)} = \left(\frac{dC_1}{d\theta}\right)^{(1,3)} = \left(\frac{dC_1}{d\theta}\right)^{(2,3)}, \quad \left(\frac{dC_2}{d\theta}\right)^{(1,2)} = \left(\frac{dC_2}{d\theta}\right)^{(1,3)} = \left(\frac{dC_2}{d\theta}\right)^{(2,3)}$$

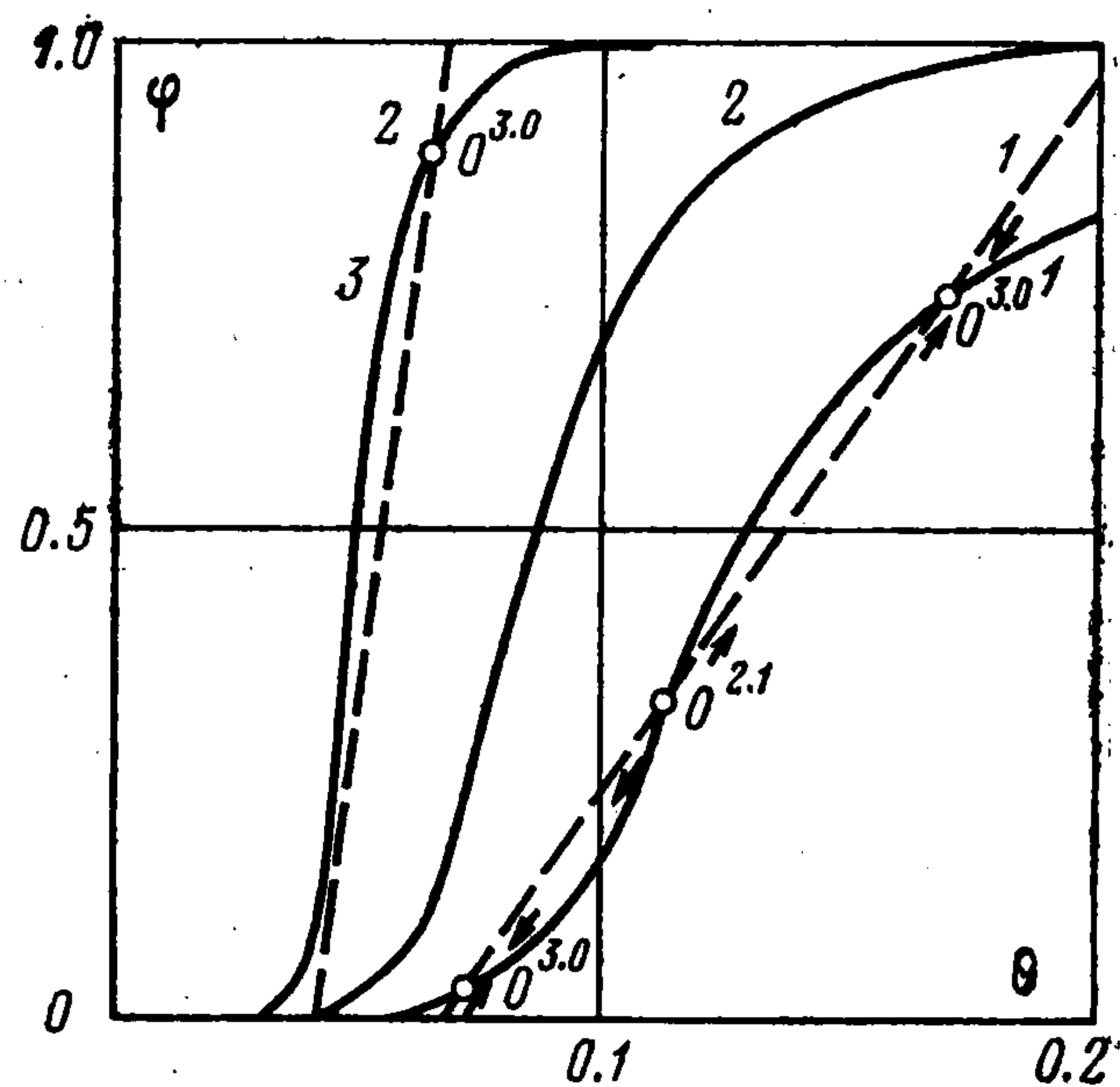
в точке пересечения трех нулевых поверхностей. Учитывая, что в этой точке на основании уравнений  $F_1 = 0$ ,  $F_2 = 0$ ,  $F_3 = 0$  выполняются равенства

$$B = D = C_1, \quad A = G^{1/n} = C_2 \quad \left( G = \mu \frac{\theta - \theta_0}{\gamma C_1^m} e^{1/\theta} \right)$$

можно показать, что все уравнения (3.5) преобразуются (без потери корней) к одному и тому же уравнению (3.1). Следовательно, если выполняется одно из равенств (3.5), то справедливы и все остальные три равенства (3.5).]

Это доказывает теорему, так как если вдоль трех линий в общей их точке все производные координат пространства по каждой другой координате равны, то эти линии касаются одна другой (соприкосновение линий первого порядка).

4. Численные исследования системы уравнений (1.1) — (1.3) проведены для реакции полимеризации этилена ( $m = 0.5$ ,  $n = 1.5$ ), значения характерных параметров выбирались близкими к проектируемым и действующим опытным и промышленным полимеризационным реакторам автоклавного типа. Из качественного исследования следует существование одного или двух устойчивых стационарных состояний, к которым стремится процесс в реакторе, поэтому прежде всего определялись параметры и устойчивость этих состояний. Целесообразным для определения параметров и числа стационарных состояний оказалось использование графического метода отыскания решений



Фиг. 4

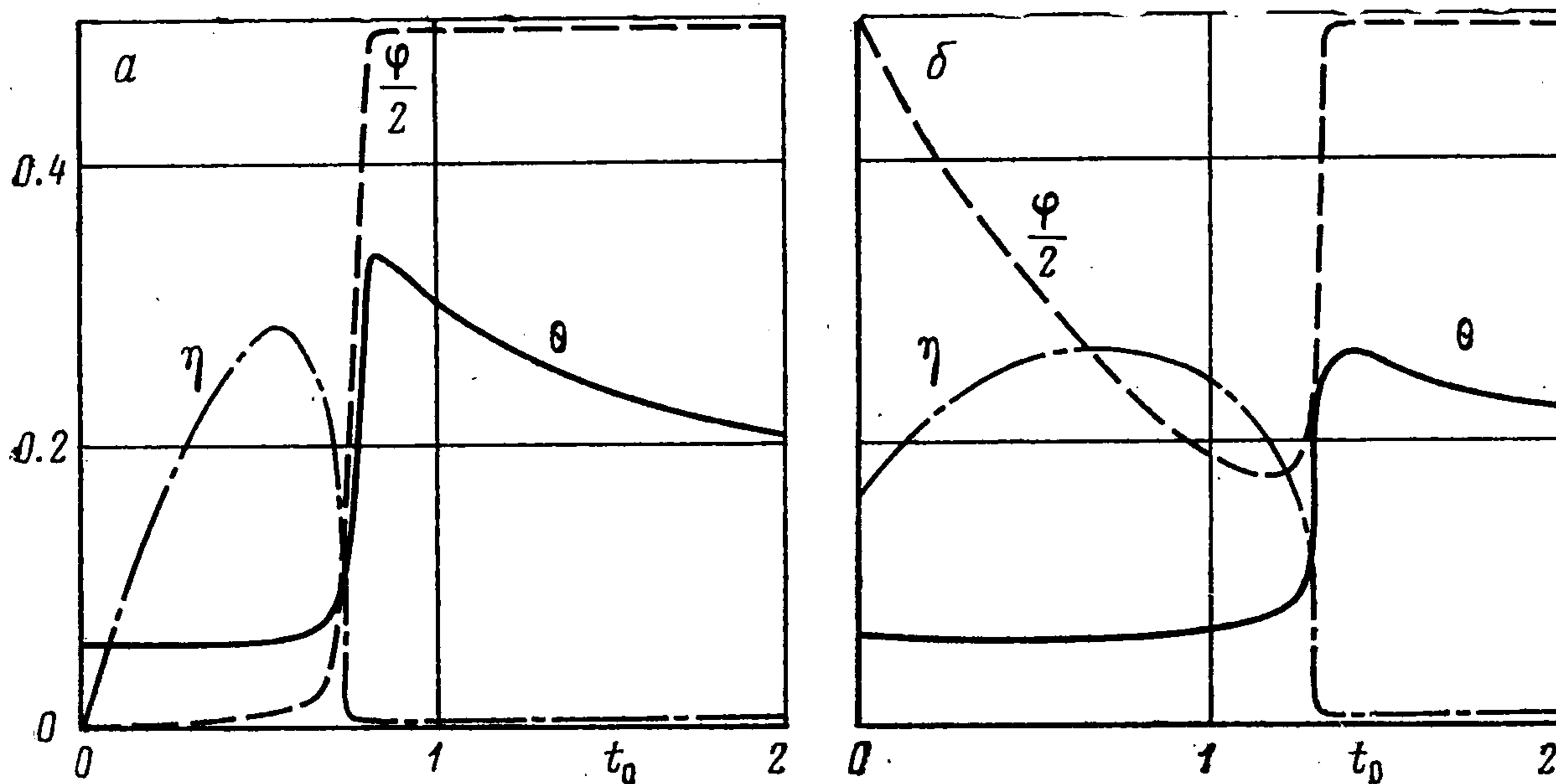
на плоскости  $\varphi, \theta$ , где  $\varphi = 1 - C_2 / C_{20}$  — глубина преобразования мономера.

Необходимо отметить, что условия существования пяти стационарных состояний для реакции полимеризации этилена на практике не реализуются.

Построив линии  $\varphi_1 = (\theta)$  (сплошные линии на фиг. 4; 1 —  $\Omega_2 = 10^2$ , 2 —  $\Omega_2 = 10^3$ , 3 —  $\Omega_2 = 10^5$ ) из уравнений (1.1) и (1.2) и  $\varphi_2(\theta)$  (штриховые линии на фиг. 4;

$1 - \Omega_3 = 7,4$ ,  $2 - \Omega_3 = 40$ ) из уравнений (1.4) и (1.3) при равенстве нулю производных, можно найти значения параметров в точках пересечения линий, которые отвечают стационарным состояниям системы (1.1) — (1.3). Из приведенных на фиг. 4 линий  $\varphi_1(\theta)$ ,  $\varphi_2(\theta)$  следует, что возможны от одного до трех пересечений, т. е. система имеет от одного до трех стационарных состояний.

Определяя численно по классификации Сидериадиса типы стационарных точек, заключаем, что крайние по температуре в случае трех пересечений и точка в случае одного пересечения являются устойчивыми и имеют тип  $O^{3,0}$ . Это согласуется с результатами качественного определения типов особых точек стационарных состояний.



Фиг. 5

Из анализа пересечений линий, отвечающих стационарным состояниям системы (1.1) — (1.3) на плоскости  $\varphi$ ,  $\theta$ , можно сделать следующие выводы:

- 1) изменение в широком интервале определяющих параметров

$$\Omega_1 = (C_{20}\alpha Da)^{-1} = \frac{u}{C_{20}k_{01}V}$$

$$\Omega_2 = \left(C_{10} \frac{Da}{\alpha}\right)^{1/2} = \left(\frac{C_{10}V}{k_{01}u}\right)^{1/2} k_{02}, \quad \Omega_3 = \frac{Da}{C_{20}\gamma Se} = \frac{\kappa F + \rho c_p u}{uRC_{20}Q} E_2$$

существенно не влияет на глубину преобразования  $\varphi$  и температуру  $\theta$  низкотемпературного стационарного состояния;

- 2) большая глубина преобразования для высокотемпературного стационарного режима, который следует рекомендовать для осуществления на практике, может быть получена при больших значениях  $\Omega_2$  и  $\Omega_3$  ( $\Omega_2 \geq \geq 10^3$ ,  $\Omega_3 \geq 10$ ).

Нестационарные режимы процесса в полимеризационном реакторе рассчитывались путем численного интегрирования системы (1.1) — (1.3) методом Рунге — Кутта на ЭВМ. В целом результаты расчетов подтверждают выводы качественного анализа. Характер приближения процесса в реакторе к стационарному режиму сопровождается колебаниями параметров. Причем в случае стремления к высокотемпературному стационарному состоянию наблюдается резкое по времени возрастание температуры  $\theta$  и глубины преобразования  $\varphi$ , подобное взрыву, после чего идет медленное

снижение  $\theta$  и  $\varphi$  до стационарных значений. Следует отметить, что расчеты проводились в предположении постоянства и независимости от характера изменения параметров в реакционном объеме значений параметров на входе в реактор.

На фиг. 5 в качестве примера показаны зависимости  $\varphi$ ,  $\theta$  и  $\eta$  от безразмерного времени  $t_0 = t\lambda = \tau u / V$  при  $\alpha = 5 \cdot 10^5 \lambda$ ,  $\gamma = 3 \cdot 10^5 \lambda$ ,  $\mu = 2\lambda$  ( $\delta = 1$ ),  $\omega = 0.8$  и  $\beta = (C_{10}C_{20})^{1/2} = 10^6 \lambda$ . В этом случае  $\Omega_2 = 1430$ ,  $\Omega_3 = 6.67$  и при  $\theta_0 = 0.06$  имеется одно стационарное состояние, в котором  $\varphi = 0.9875$ ,  $\theta = 0.2081$  и  $\eta = 0.0074$ . Траекториям  $d$  и  $a$  фиг. 3 отвечают соответственно фиг. 5,  $a$  и  $b$ .

Авторы благодарят Б. В. Вольтера за обсуждение результатов.

Поступила 26 II 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Арнольд В. И. Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М., «Наука», 1978.
2. Бутенин Н. В., Неймарк Ю. И., Фурфеев Н. А. Введение в теорию нелинейных колебаний. М., «Наука», 1976.
3. Вулис Л. А., Гусика П. Л., Жижин Г. В. Качественное исследование одномерного стационарного МГД-течения проводящего газа. Магнитная гидродинамика, 1971, № 4.
4. Вулис Л. А., Гусика П. Л., Жижин Г. В. Двухфазное течение в канале постоянного сечения. (Качественное исследование). ПМТФ, 1972, № 5.
5. Жижин Г. В. Двухфазные течения с трением. Инж.-физ. ж., 1977, т. 32, № 1.
6. Вольтер Б. В., Сальников И. Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М., «Химия», 1972.
7. Максимов Э. И. Макрокинетические особенности реакций радикальной полимеризации. Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 5.
8. Хачатурьянц А. В., Зайцева М. К. Скорость полимеризации этилена под высоким давлением при иницировании кислородом. Пластические массы, 1971, № 8.
9. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., Изд-во АН СССР, 1959.
10. Федоров Е. Л. Динамика проточного химического реактора. В сб.: Колебательные процессы в биологических и химических системах, т. 2, Пушино-на-Оке, 1971.
11. Буровой И. А., Горин В. Н., Ромм Р. Ф. Динамические свойства химических процессов при протекании одной экзотермической реакции. Докл. АН СССР, 1970, т. 193, № 4.
12. Скрябин Б. Н. О режимах проточного химического реактора при осуществлении экзотермической реакции произвольного порядка. Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 2.
13. Uppal A., Ray W. H., Poore A. B. On the dynamic behavior of continuous stirred tank reactors. Chem. Engng Sci., 1974, vol. 29, No. 4.
14. Vaganov D. A., Samoilenko N. G., Abramov V. G. Periodic regimes of continuous stirred tank reactors. Chem. Engng Sci., 1978, vol. 33, No. 8.
15. Андронов А. А., Леонтович Е. А., Гордон И. И., Майер А. Г. Качественная теория динамических систем второго порядка. М., «Наука», 1966.
16. Четаев Н. Г. Устойчивость движения. М.—Л., Гостехиздат, 1946.
17. Блэкьер О. Анализ нелинейных систем, М., «Мир», 1969.
18. Sideriades L. Méthodes topologiques et applicatiions. Ann. télécommuns, 1959, vol. 14, N 7/8.
19. Петровский И. Г. О поведении интегральных кривых системы обыкновенных дифференциальных уравнений вблизи особой точки. Матем. сб., 1934, т. 41, вып. 1.
20. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
21. Погорелов А. В. Дифференциальная геометрия. М., «Наука», 1974.