

УДК 541(64+24):542.952

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ПРИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

**Жирков П. В., Давтян С. П., Карян А. А.**

Теоретически рассмотрено действие реакционного разогрева при радикальной полимеризации на характеристики ММР. Основное внимание уделено зависимостям степени полимеризации и ширины ММР от параметра Семенова (степени неизотермичности процесса). Изучено влияние реакции передачи цепи, гель-эффекта и термического инициирования на характер ММР.

Расчету ММР посвящена обширная литература. Однако влияние на ММР таких макрокинетических факторов, как разогрев в ходе реакции или проток реагентов, изучены довольно слабо [1–3]. Цель настоящей работы — теоретическое исследование влияния неизотермичности радикальной полимеризации на ММР полимера. В отличие от работы [4], где подобное исследование проводили для адиабатического случая, в данной работе рассматривается широкая область неизотермичности — от изотермического случая до адиабатического.

Рассматривается радикальная полимеризация в реакторе идеального смешения периодического действия с теплоотводом в окружающую среду по закону Ньютона. Схема реакции включает стадии инициирования, роста цепи, обрыва цепи путем диспропорционирования и передачи цепи с реинициированием. Кроме того, отдельно рассмотрено наличие гель-эффекта и термического инициирования.

Процесс полимеризации описывается системой уравнений баланса по участвующим в реакции веществам и по теплу, к которым добавлены четыре уравнения для вычисления моментов ММР для «живых» и «мертвых» цепей [4]. Переходя к безразмерным концентрациям и группируя кинетические константы в комплексы, получим систему уравнений

$$\begin{aligned} \frac{di}{dt} &= -c_1 i e^{\sigma_{\pi} \theta / (1+\beta \theta)} & \frac{d\eta}{dt} &= c_2 (1-\eta) (R + \Gamma y) e^{\theta / (1+\beta \theta)} \\ \frac{dX}{dt} &= -c_3 RX e^{\sigma_{\pi} \theta / (1+\beta \theta)} \\ \frac{dy}{dt} &= c_4 RX e^{\sigma_{\pi} \theta / (1+\beta \theta)} - c_4 y (1-\eta) e^{\theta / (1+\beta \theta)} \\ \frac{dR}{dt} &= c_5 i e^{\sigma_{\pi} \theta / (1+\beta \theta)} - c_5 R^2 e^{\sigma_{\pi} \theta / (1+\beta \theta)} + c_6 y (1-\eta) e^{\theta / (1+\beta \theta)} - c_6 RX e^{\sigma_{\pi} \theta / (1+\beta \theta)} \\ \frac{dP}{dt} &= c_3 R^2 e^{\sigma_{\pi} \theta / (1+\beta \theta)} + c_6 RX e^{\sigma_{\pi} \theta / (1+\beta \theta)} \\ \frac{d\theta}{dt} &= c_7 (R + \Gamma y) (1-\eta) e^{\theta / (1+\beta \theta)} - c_8 \theta \\ \frac{d(jR)}{dt} &= c_4 R (1-\eta) e^{\theta / (1+\beta \theta)} - c_5 R (jR) e^{\sigma_{\pi} \theta / (1+\beta \theta)} + \\ &\quad + c_6 y (1-\eta) e^{\theta / (1+\beta \theta)} - c_6 (jR) X e^{\sigma_{\pi} \theta / (1+\beta \theta)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d(j^2R)}{dt} &= c_4(1-\eta)(R+2(jR))e^{\theta/(1+\beta\theta)} - c_5R(j^2R)e^{\sigma_0\theta/(1+\beta\theta)} + \\ &\quad + c_6y(1-\eta)e^{\theta/(1+\beta\theta)} - c_8X(j^2R)e^{\sigma_n\theta/(1+\beta\theta)} \\ \frac{d(jP)}{dt} &= c_5R(jR)e^{\sigma_0\theta/(1+\beta\theta)} + c_8(jR)Xe^{\sigma_n\theta/(1+\beta\theta)} \\ \frac{d(j^2P)}{dt} &= c_5R(j^2R)e^{\sigma_0\theta/(1+\beta\theta)} + c_8(j^2R)Xe^{\sigma_n\theta/(1+\beta\theta)}\end{aligned}$$

Здесь

$$i = \frac{[I]}{[I]_0}, \quad \eta = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}, \quad y = \frac{[Y]}{[y]_0}, \quad X = \frac{[X]_p}{[X]_0}, \quad R = \frac{[r]}{[r]_0},$$

$$\theta = \frac{E_p}{R_p T_0^2} (T - T_0), \quad \beta = \frac{R_p T_0}{E_p}, \quad \sigma_u = \frac{E_u}{E_p}, \quad \sigma_n = \frac{E_n}{E_p}, \quad \sigma_o = \frac{E_o}{E_p},$$

$$P = \frac{p}{r_0}, \quad \Gamma = \frac{[y]_0}{[r]_0}, \quad c_1 = k_u(T_0), \quad c_2 = k_p(T_0)[r]_0,$$

$$c_3 = k_u(T_0)[r]_0, \quad c_4 = k_p(T_0)[M]_0, \quad c_5 = \frac{k_u(T_0)[I]_0}{[r]_0},$$

$$c_6 = k_n(T_0)[X]_0, \quad c_8 = \frac{\alpha S}{C\rho V}, \quad c_7 = \frac{E_p}{R_p T_0^2} \frac{Q}{C\rho} k_p(T_0)[M]_0[r]_0.$$

Здесь  $[r]_0 = \sqrt{\frac{k_u(T_0)[I]_0}{k_o(T_0)}}$ ,  $[y]_0 = \frac{k_u(T_0)[X]_0}{k_p(T_0)[M]_0}[r]_0$  — квазистационарные концентрации радикалов;  $R = \sum_j R_j$ ,  $jR = \sum_j jR_j$ ,  $j^2R = \sum_j j^2R_j$ ,

$$P = \sum_j P_j, \quad jP = \sum_j jP_j, \quad j^2P = \sum_j j^2P_j — безразмерные концентрации и первый и второй моменты распределений «живых» и «мертвых» цепей.$$

Обозначения:  $t$  — время;  $T$  и  $T_0$  — температура реагентов и температура окружающей реактор среды, равная начальной температуре вещества в реакторе;  $[I]$ ,  $[M]$ ,  $[X]_p$ ,  $[p]$ ,  $[Y]$ ,  $[r]$  — текущие концентрации инициатора, мономера, регулятора, полимера, радикалов;  $[I]_0$ ,  $[M]_0$ ,  $[X]_0$  — начальные концентрации инициатора, мономера, регулятора;  $E_p$ ,  $E_u$ ,  $E_n$ ,  $E_o$  — энергии активации реакций роста цепи, инициирования, переноса, обрыва цепей;  $k_p(T_0)$ ,  $k_u(T_0)$ ,  $k_n(T_0)$ ,  $k_o(T_0)$  — константы этих реакций при  $T = T_0$ ,  $\eta = 0$ ;  $R_p$  — универсальная газовая постоянная;  $C$ ,  $\rho$  — теплопроводность и плотность вещества;  $S$ ,  $V$  — поверхность и объем реактора;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $Q$  — тепловой эффект полимеризации;  $j$  — число звеньев в молекуле полимера.

Отношение моментов распределения позволяет определить среднечисленные и средневесовые степени полимеризации [1, 4] «живых»  $P_n^{**}$ ,  $P_w^{**}$  и «мертвых»  $P_n$ ,  $P_w$  молекул

$$P_n^{**} = \frac{jR}{R}, \quad P_w^{**} = \frac{j^2R}{jR}, \quad \frac{P_w^{**}}{P_n^{**}} = \frac{(j^2R)R}{(jR)^2},$$

$$P_n = \frac{jP}{P}, \quad P_w = \frac{j^2P}{jP}, \quad \frac{P_w}{P_n} = \frac{(j^2P)P}{(jP)^2}.$$

Решение приведенной выше системы позволяет определить изменение во времени всех концентраций, температуры, степеней полимеризации и

ширины ММР (равной отношению  $P_w/P_n$ ). Начальные условия этой системы очевидны: при  $t=0$   $i=1$ ,  $\eta=0$ ,  $XY=1$ ,  $y=0$ ,  $R=0$ ,  $P=0$ ,  $\theta=0$ ,  $jR=0$ ,  $j^2R=0$ ,  $jP=0$ ,  $j^2P=0$ .

Рассматриваемая задача содержит большое количество параметров, что затрудняет ее анализ. В ходе нашего исследования изучали влияние неизотермичности при фиксированных значениях кинетических констант (за исключением константы реакции переноса). Влияние изменения эффективных кинетических констант на ММР для неизотермического процесса было рассмотрено ранее на основе квазистационарного приближения [3]. Расчеты показали, что результаты решения нестационарной задачи качественно не отличаются от результатов работы [3].

Таким образом, основное внимание было уделено влиянию на ММР теплоотдачи в окружающую среду. Анализ решения удобно вести с использованием известного в теории теплового взрыва [5] параметра Семенова

$$\kappa = \frac{E_{\text{аф}}}{R_f T_0^2} \frac{Q[M]_0[r]_0 k_p(T_0)}{\alpha S/V} = \frac{c_1}{c_8} \frac{E_{\text{аф}}}{E_p}$$

$(E_{\text{аф}} = \frac{1}{2} E_u + E_p - E_o)$ , характеризующего отношение скоростей теплоподвода и теплопотребления.

Известно, что существует критическое значение параметра Семенова  $\kappa_{\text{кр}}$  такое, что при  $\kappa < \kappa_{\text{кр}}$  разогревы невелики (не более  $15-20^\circ$ ), реакция протекает в низкотемпературном режиме. При  $\kappa > \kappa_{\text{кр}}$  процесс происходит существенно неизотермично (разогревы достигают  $60-100^\circ$  и более), осуществляется высокотемпературный режим.

Задачу численно решали на ЭВМ. Принимали значения размерных параметров, типичные для радикальной полимеризации, в частности для полимеризации стирола [6] при  $T_0=360\text{ K}$ .

На рис. 1 и 2 представлены типичные кривые изменения в ходе реакции средней степени полимеризации «живых» цепей и ширины ММР «мертвых» молекул. Мгновенная степень полимеризации  $P_n^*$  равна отношению скоростей расходования мономера и инициатора [1]

$$P_n^* = \frac{[M][r]k_p(T)}{[I]k_i(T)} \quad \text{В изотермическом случае величина } P_n^* \text{ непрерывно уменьшается в ходе реакции, так как практически всегда инициатор расходуется медленнее мономера. Ширина распределения при этом монотонно возрастает, поскольку увеличивается разброс размеров цепей. Чем больше интервал изменения } P_n^*, \text{ тем, естественно, шире ММР.}$$

Наличие реакционных разогревов может нарушить монотонность кривых  $P_n^*(\eta)$  и  $\frac{P_w}{P_n}(\eta)$  даже в низкотемпературном режиме. Увеличение

$P_n^*$  в ходе полимеризации связано с остывлением реагентов. Рост температуры ведет к быстрому уменьшению степени полимеризации, так как скорость инициирования сильнее зависит от температуры, чем скорость расходования мономера ( $E_u > E_{\text{аф}}$ ), и, кроме того, с температурой быстро возрастает скорость реакции обрыва, пропорциональная квадрату концентрации радикалов. При уменьшении температуры скорость инициирования уменьшается быстрее скорости роста цепи, концентрация радикалов падает и степень полимеризации возрастает из-за уменьшения скорости гибели цепей. В дальнейшем, при приближении к температуре  $T_0$ , преобладает изотермическая тенденция уменьшения  $P_n^*$  по ходу реакции. В результате в низкотемпературном режиме степень полимеризации последовательно проходит минимум и максимум (рис. 1).

В высокотемпературном режиме вследствие полного выгорания инициатора мгновенная степень полимеризации  $P_n^*$  возрастает неограниченно, хотя и в очень узком интервале глубины превращения. Поэтому резкий рост степени полимеризации  $P_n^*$  не оказывает существенного влияния на степень полимеризации «мертвых» молекул, являющейся интегральной

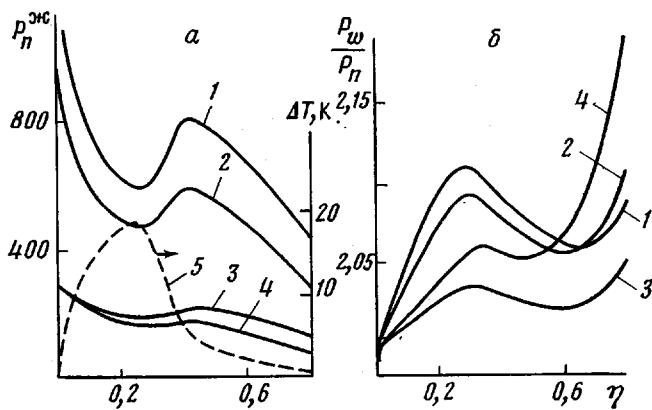


Рис. 1. Изменение степени полимеризации  $P_n^*$  (а) и ширины ММР (б) в ходе реакции в низкотемпературном режиме  $\kappa=0,5$ . Здесь и на рис. 2 и 3: 1 —  $k_n=0$ ; 2 —  $k_n(T_0)=10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ ,  $X_0=50 \text{ моль}/\text{м}^3$ ; 3 —  $k_n(T_0)=10^{-1} \text{ м}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ ,  $X_0=50 \text{ моль}/\text{м}^3$ ; 4 —  $k_n(T_0)=10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ ,  $X_0=500 \text{ моль}/\text{м}^3$ ; 5 — изменение разогрева вещества в ходе реакции при  $k_n=0$

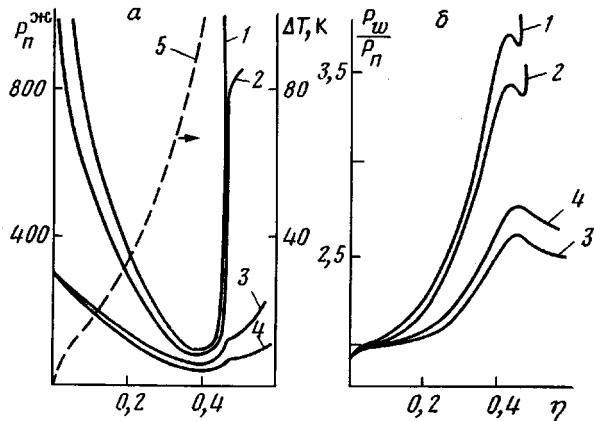


Рис. 2. Изменение степени полимеризации  $P_n^*$  (а) и ширины ММР (б) в высокотемпературном режиме при  $\kappa=0,6$

характеристикой  $P_n(\eta_1)=\frac{1}{\eta_1} \int_0^{\eta_1} P_n^*(\eta) d\eta$ . Однако на величине средневес-

овой степени полимеризации  $P_w$  участок резкого роста оказывается достаточно значительно, так как длинные цепочки вносят в величину  $P_w$  намного больший вклад, чем в величину  $P_n$  [1].

При наличии немонотонного изменения степени полимеризации «живых» молекул  $P_n^*$  наблюдается и немонотонное изменение ширины ММР. Рост  $P_n^*$  после минимума означает уменьшение разброса молекул по их длине, поэтому распределение при этом сужается как в низкотемпературном, так и в высокотемпературном режимах, во втором случае пока значение  $P_n^*$  не достигнет максимальной величины в начале реакции при  $\eta \approx 0$ . Эта особенность изменения ММР хорошо видна из рис. 1 и 2.

Наличие агента — передатчика цепи (регулятора) может значительно изменить физическую картину процесса. Намного снижается степень полимеризации за счет появления еще одной причины гибели «живых» молекул. Намного менее отчетливыми становятся экстремумы кривой  $P_n^*(\eta)$ . Регулятор «выравнивает» эту кривую.

Концентрация регулятора, как правило, уменьшается намного медленнее концентрации мономера ( $k_n < k_{\alpha\phi}$ ). Энергия активации реакции пере-

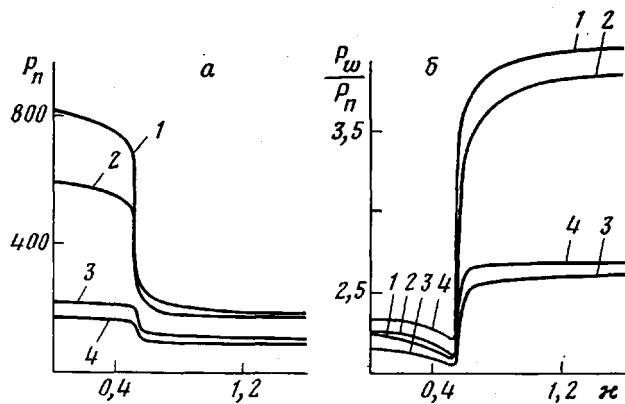


Рис. 3. Зависимости характеристик ММР от параметра  $\chi$

носа намного больше, чем энергия активации реакции обрыва  $E_a > E_o$ , поэтому роль переноса возрастает с глубиной превращения и разогревом (рис. 1, 2).

Существенное уменьшение диапазона изменения  $P_n^{**}$  (выравнивание) при действии регулятора ведет, как правило, к сужению ММР. Однако возможно и обратное. При  $\eta > 0,6 - 0,7$  реакция переноса может настолько уменьшить величину  $P_n^{**}$ , что происходит значительное расширение распределения по сравнению с отсутствием регулятора (рис. 1, б).

Качественное изменение ММР реакция переноса цепи дает в высокотемпературном режиме. Когда разогревы в системе достигают 90–120 К, инициатор полностью выгорает. Мгновенная степень полимеризации будет определяться при этом не реакцией гибели, а реакцией передачи цепи (участки кривых рис. 2, а после излома). Скорость реакции роста цепи на 2–3 порядка меньше, чем на участке инициированной полимеризации, так как концентрация радикалов резко падает. Тенденции изменения ММР те же, что и при наличии инициатора,— рост  $P_n^{**}$  и сужение распределения (рис. 2).

Очень интересно, что в зависимости от концентрации регулятора и константы переноса возможно осуществлять в высокотемпературном режиме различные задачи регулирования ММР — большее или меньшее изменение степени полимеризации или ширины распределения (рис. 2), в частности, после выгорания инициатора.

Наибольший интерес представляет изменение ММР от степени неизотермичности процесса, т. е. зависимости  $P_n(\chi)$  и  $\frac{P_w}{P_n}(\chi)$  (рис. 3). Сравнение характеристик ММР в низкотемпературном режиме проводили при одинаковой глубине превращения мономера  $\eta = 0,8$ . В высокотемпературном режиме предельная глубина превращения падает с увеличением параметра Семенова  $\chi$ . Поэтому здесь «привязывались» к определенному значению  $P_n^{**} = P_1$ , после прохождения минимума  $P_n^{**}(\eta)$ . Для кривой 1 рис. 3 (отсутствие переноса)  $P_1 = 3000$ , для кривой 2 —  $P_1 = 800$ , для кривых 3, 4 —  $P_1 = 100$ .

На рис. 3 явно выражено скачкообразное изменение зависимостей  $P_n(\chi)$  и  $\frac{P_w}{P_n}(\chi)$  при переходе от низкотемпературного (квазизотермического) к высокотемпературному (квазиадиабатическому) режиму. Как уже отмечалось, роль регулятора заключается в резком уменьшении степени полимеризации в обоих режимах. Выравнивая кривую  $P_n^{**}(\eta)$  в основном вследствие снижения начальных высоких значений  $P_n^{**}$ , регулятор существенно сужает ММР. Чем активнее действует регулятор, т. е. чем больше его концентрация или значение константы передачи цепи, тем значительнее отклонение кривых  $P_n(\chi)$  и  $(P_w/P_n)(\chi)$  от случая отсут-

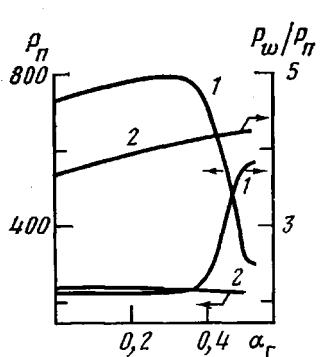


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости характеристик ММР от константы  $\alpha_r$  для  $x=0,4$  (1) и  $0,6$  (2)

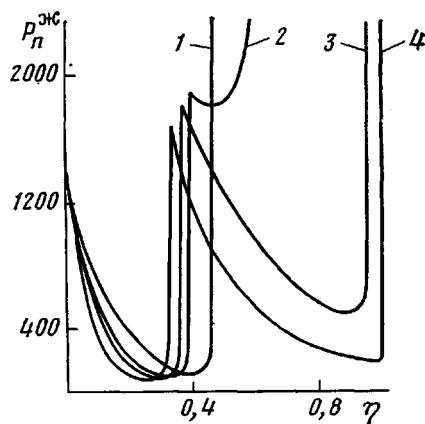


Рис. 5

Рис. 5. Изменение степени полимеризации  $P_n^*$  в ходе реакции при наличии термического инициирования при  $x=0,6$  (1),  $0,9$  (2),  $1,2$  (3) и  $x=\infty$  (4)

вия переноса цепи. Важно, что закономерности изменения ММР с изменением неизотермичности процесса одинаковы как при действии регулятора, так и в его отсутствие.

При радикальной полимеризации в массе часто наблюдается явление изотермического самоускорения реакции — гель-эффект. Скорость полимеризации возрастает в результате уменьшения скорости реакции обрыва цепей: длинным цепочкам радикалов становится все труднее встретиться во все более вязкой реагирующей массе. В работах [7, 8] была предложена формула, учитывающая наличие гель-эффекта при полимеризации

$$k_0(T, \eta) = k_1 \exp \left[ -\frac{E_0}{R_r T} (\alpha_r - \eta) \right]$$

Здесь  $k_1$  — предэкспонент,  $\alpha_r$  — безразмерная константа. Поправку ( $\alpha_r - \eta$ ) необходимо записать в уравнение баланса по радикалам и в уравнения для вычисления моментов ММР, считая, что начальная скорость обрыва  $k_0(T_0)$  постоянна при любых значениях константы  $\alpha_r$ . В ходе полимеризации с ростом глубины превращения мономера скорость реакции обрыва непрерывно уменьшается тем сильнее, чем больше константа  $\alpha_r$ .

Наличие гель-эффекта не отражается качественно на ходе кривых  $P_n^*(\eta)$  и  $(P_w/P_n)(\eta)$ . Не изменяется качественно и зависимость степени полимеризации и ширины ММР от параметра  $x$  (от степени неизотермичности процесса). Количественные изменения связаны с ускорением тепловыделения. Уменьшается величина критического значения  $x$ , т. е. переход от низкотемпературного режима к высокотемпературному происходит при более интенсивном отводе тепла.

На рис. 4 представлены зависимости характеристик ММР от константы  $\alpha_r$  при фиксированных тепловых условиях. В низкотемпературном режиме  $P_n$  растет, а отношение  $P_w/P_n$  уменьшается с увеличением  $\alpha_r$  (кривые 1), так как уменьшение скорости обрыва непосредственно приводит к удлинению полимерных цепочек и к уменьшению интервала изменения  $P_n^*$ . Изменение этой тенденции на кривой 1 связано с переходом к высокотемпературному режиму (при  $\alpha_r=0,5$ ,  $x_{kp}<0,4$ ).

В высокотемпературном режиме (кривая 2) с ростом  $\alpha_r$  преобладающей является тенденция ускорения тепловыделения и роста разогревов. В результате степень полимеризации уменьшается, а распределение расширяется.

Было изучено влияние термического инициирования при радикальной полимеризации. Для учета термического инициирования в уравнение баланса по радикалам добавлялся квадратичный член  $k_{tr}[M]^2$ , где при-

нималось  $k_{\text{тн}} = 1,5 \cdot 10^4 \exp \left( -\frac{23300}{RT} \right)$  (константа термоинициирования для

стирола [6]). В низкотемпературном режиме и вообще при малых разогревах роль термоинициирования ничтожна ( $k_{\text{тн}}(T_0) \approx 10^{-10}$  л/моль·с ( $10^{-13}$  м<sup>3</sup>/моль·с)). С ростом температуры скорость термического инициирования быстро возрастает (высокая энергия активации  $E_{\text{тн}} = 22\,300$  ккал/моль (97 500 кДж/моль)) и при разогревах  $\sim 100$  К становится сравнимой со скоростью распада инициатора.

В высокотемпературном режиме влияние термоинициирования качественно зависит от значения параметра  $\kappa$ , т. е. от интенсивности теплоотвода. При  $\kappa$ , близких к критическому значению, роль термического инициирования несущественна (рис. 5, кривая 1). С увеличением  $\kappa$  все более высокие разогревы достигаются при все меньших глубинах превращения мономера, скорость термического инициирования к моменту выгорания инициатора быстро растет. При разогревах в 120–130 К «включается» термоинициирование и начинается, по существу, вторая ступень полимеризации (рис. 5). Отметим, что переходная зона от низкотемпературного процесса к двухступенчатому достаточно узка.

В адиабатическом случае полимеризация происходит до полного расходования мономера (кривая 4). При наличии теплоотвода уменьшение скорости полимеризации с глубиной превращения мономера неизбежно ведет к тому, что интенсивность теплоотвода превышает интенсивность тепловыделения. Начинается охлаждение, скорость термоинициирования резко падает, полимеризация прекращается. Интересно, что если при инициированной полимеризации процесс заканчивался вследствие «выгорания инициатора», то при термоинициировании — вследствие «замораживания» мономера. В данном случае, как и при инициированной полимеризации, на конечных стадиях процесса мгновенная степень полимеризации может расти неограниченно (рис. 5), что приводит к росту отношения  $P_w/P_n$  для «мертвого» полимера. Подобное возрастание  $P_w^*$  и  $P_w/P_n$  при термической полимеризации связано с теплоотводом и является характерной особенностью по сравнению с процессом, протекающим в сугубо адиабатических условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978. 322 с.
2. Берлин А. А., Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Ошмян В. Г., Свинухов А. Г., Кириллов А. П., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 566.
3. Жирков П. В. Хим. физика, 1982, № 5, с. 657.
4. Куварина Л. З., Тоноян А. О., Алексанян Г. Г., Прут Э. Э., Давтян С. П., Жаров А. А., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 1005.
5. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967, с. 491.
6. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 300 с.
7. Давтян С. П., Гукасова Е. А., Макарова С. П., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 6, с. 1392.
8. Эдельштейн О. А., Смирнов Б. Р., Грачев В. П., Королев Г. В. В кн.: Химия ароматических и непредельных соединений. Иркутск: Изд-во Иркутск. ун-та, 1971, с. 132.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
21.XII.1982

#### MOLECULAR MASS DISTRIBUTION DURING NON-ISOTHERMAL RADICAL POLYMERIZATION

Zhirkov P. V., Davtyan S. P., Karyan A. A.

#### Summary

The action of reaction heating during radical polymerization on characteristics of MMD is described theoretically. The main attention is spared to dependences of degree of polymerization and of MMD width on Semenov parameter (degree of non-isothermality of the process). The influence of the chain-transfer reaction, gel effect and thermal initiation of the character of MMD is studied.