

УДК 541(24+64):542.952

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ГЛУБОКИХ КОНВЕРСИЯХ

Жирков П. В., Эстрин Я. И.

Рассмотрен процесс радикальной полимеризации в периодическом реакторе идеального смешения. Проведен численный анализ влияния на характеристики ММР реакции передачи цепи на полимер, условий теплообмена и замедления реакции обрыва вследствие роста вязкости (кинетический гель-эффект). Показано, что влияние передачи цепи на полимер принципиально различно для обрыва цепей диспропорционированием и рекомбинацией. Влияние гель-эффекта на ММР для обоих вариантов обрыва аналогично. Исследованы своеобразные температурные режимы процесса с разогревами в стадии завершения реакции, возникновение которых связано с ухудшением теплообмена с возрастанием вязкости в ходе полимеризации. Показано, что разогревы в ходе реакции ведут к ослаблению влияния передачи цепи на полимер и гель-эффекта на ММР, особенно сильному в высокотемпературном режиме.

Существенная характеристика полимера — его ММР, которое в общем случае определяется механизмом процесса полимеризации и соотношением скоростей элементарных стадий, а также предельным значением конверсии мономера. На характеристики ММР влияют и макрокинетические факторы, т. е. условия тепло- и массообмена, в которых происходит процесс [1–6]. При глубоких конверсиях, особенно при радикальной полимеризации в массе, становятся важными следующие особенности процесса: реакция передачи цепи на полимер (ПЦНП) и возможное диффузионное замедление реакции обрыва вследствие роста вязкости (кинетический гель-эффект) [7]. Эти процессы могут привести к образованию гигантских разветвленных или «спицых» макромолекул, т. е. так называемого геля. Наличие геля в полимере, как правило, существенно ухудшает его технологические и эксплуатационные характеристики, поэтому на практике во избежание гелеобразования приходится прерывать процесс при сравнительно низких конверсиях. В связи с этим задача определения точки гелеобразования в зависимости от условий проведения реакции полимеризации представляет не только теоретический, но и практический интерес с точки зрения оптимизации технологических процессов.

Настоящая работа посвящена анализу влияния ПЦНП с учетом гель-эффекта на характеристики ММР в изотермических и неизотермических условиях.

Рассматривали радикальную полимеризацию в реакторе идеального смешения периодического действия. Обрыв цепей может происходить как диспропорционированием, так и рекомбинацией. Для учета влияния на характеристики ММР только ПЦНП пренебрегаем передачей на мономер, растворитель, примеси. Воспользуемся разработанным в работах [8, 9] подходом. Считаем, что выполняется условие квазистационарности по «весовым» концентрациям радикалов

$$\frac{\partial \sum_i i R_i}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial \sum_i i^2 R_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

Здесь i — число звеньев в молекуле, R_i — концентрация радикалов для-

ны i . Из условия (1) можно найти (из кинетических уравнений) концентрации $\sum_i iR_i$ и $\sum_i i^2R_i$. После их подстановки получается следующая система уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} &= -k_{ii}I \exp \frac{-E_{ii}}{R_r T}, \quad \frac{dM}{dt} = -k_p R M \exp \frac{-E_p}{R_r T} \\ \frac{dR}{dt} &= k_{ii}I \exp \frac{-E_{ii}}{R_r T} - R^2 \left(k_{od} \exp \frac{-E_{od}}{R_r T} + k_{oc} \exp \frac{-E_{oc}}{R_r T} \right) \\ \frac{d\Pi}{dt} &= R^2 \left(\frac{1}{2} k_{oc} \exp \frac{-E_{oc}}{R_r T} + k_{od} \exp \frac{-E_{od}}{R_r T} \right) \\ \frac{d \sum_i i\Pi_i}{dt} &= -\frac{dM}{dt} \quad (2) \\ \frac{d \sum_i i^2\Pi_i}{dt} &= k_p M \left(R + 2 \sum_i iR_i \right) + k_{oc} \left(\sum_i iR_i \right)^2 \\ c\rho \frac{dT}{dt} &= Q k_p R M \exp \frac{-E_p}{R_r T} - \alpha(\mu)(T - T_0) \\ \sum_i iR_i &= \frac{k_p M R \exp \frac{-E_p}{R_r T} + k_{ii} R \sum_j i^2\Pi_j \exp \frac{-E_{ii}}{R_r T}}{R \left(k_{od} \exp \frac{-E_{od}}{R_r T} + k_{oc} \exp \frac{-E_{oc}}{R_r T} \right) + k_{ii} \sum_i i\Pi_i} \end{aligned}$$

с начальными условиями

$$\begin{aligned} t=0, \quad I=I_0, \quad M=M_0, \quad R=0, \quad \Pi=0 \\ \sum_i i\Pi_i=0, \quad \sum_i i^2\Pi_i=0, \quad T=T_0 \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь I_0 , I , M_0 , M — начальные и текущие концентрации инициатора и мономера; $R = \sum_i R_i$ — суммарная концентрация радикалов; $\Pi = \sum_i \Pi_i$ — суммарная концентрация полимерных молекул; t — время; k_{ii} , E_{ii} , k_p , E_p , k_{ii} , E_{ii} , k_{od} , E_{od} , k_{oc} , E_{oc} — предэкспоненты и энергии активации реакций инициирования, роста, ПЦНМ, обрыва диспропорционированием и рекомбинацией (соединением); R_r — универсальная газовая постоянная; Q — тепловой эффект полимеризации; c , ρ — теплоемкость и плотность вещества; α — коэффициент теплоотдачи; T , T_0 — температуры текущая и окружающей среды.

Считаем, что энергия активации обрыва рекомбинацией $E_{oc}=0$.

Коэффициент теплоотдачи α при высокой вязкости μ изменяется по следующему закону, полученному в работах [10, 11] из приведенных в работе [12] зависимостей: $\alpha \sim \mu^{-0,34}$, $\alpha(\mu) = \alpha_n / \mu^{0,34}$.

Зависимость вязкости от переменных процесса примем в следующем виде [13]:

$$\mu = \mu_n (1 + A \eta \bar{P}_w^{0,68})^5 \exp \frac{U}{R_r T}, \quad (4)$$

где α_n , μ_n — начальные значения α и μ ; $\eta = (M_0 - M) / M_0$ — глубина превращения мономера; U — энергия активации вязкого течения; \bar{P}_w — средневесовая степень полимеризации. Коэффициент A определяется из данной величины конечной вязкости. В расчетах принимали, что в изотермиче-

ских условиях $\mu(\eta=0,99)/\mu_n=10^5$. При этом в случае резкого роста \bar{P}_w значения $\mu(\eta)$ намного превышали 10^5 .

Замедление реакции обрыва вследствие уменьшения коэффициента диффузии с ростом вязкости и перехода процесса обрыва в диффузионную область (гель-эффект) [7] было смоделировано следующим образом. Считалось, что $k_0=\text{const}$ вплоть до значения $\mu(\eta)/\mu_n=\mu_{kp}$, а далее в ходе реакции константа обрыва уменьшается обратно пропорционально вязкости, т. е.

$$k_o = k_{oc} + k_{od} = \begin{cases} \text{const} = k_n & \text{при } \mu < \mu_{kp} \\ k_n \frac{\mu_{kp}}{\mu(\eta)} & \text{при } \mu \geq \mu_{kp} \end{cases}$$

Из решения системы (2) можно получить не только текущие значения концентраций I , M , R , Π , температуры и вязкости, но и характеристики ММР: среднечисленной \bar{P}_n , мгновенной P_n^{*} и средневесовой степени полимеризации

$$\bar{P}_n = \frac{\sum_i i \Pi_i}{\Pi}, \quad P_n^{*} = \frac{\sum_i i R_i}{R}, \quad \bar{P}_w = \frac{\sum_i i^2 \Pi_i}{\sum_i i \Pi_i} \quad (5)$$

Задачу (2)–(5) решили численно стандартными методами. В качестве основных значений кинетических параметров были выбраны следующие характерные для радикальной полимеризации величины [7, 14]: $k_n(T_0) = k_n \exp \frac{-E^u}{R_g T_0} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $k_p(T_0) = 200 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, $k_o(T_0) = 10^6 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{с}$, $I_0 = 0,02 \text{ моль/л}$, $M_0 = 10 \text{ моль/л}$. Анализ проводили с использованием известных безразмерных переменных (например, [3]).

Изложим вначале результаты, полученные при исследовании изотермического процесса. Очевидно, что в любых условиях ПЦНП не влияет на значение среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n .

Расчеты при различных значениях кинетических констант и исходных концентраций показали, что в случае наличия реакции ПЦНП можно выделить два варианта изменения ММР в ходе полимеризации (рис. 1). При малых отношениях k_n/k_p изменение средневесовой степени полимеризации \bar{P}_w во времени аналогично случаю $k_n=0$. При больших отношениях k_n/k_p изменение \bar{P}_w и ширины ММР полностью определяется передачей цепи на полимер. Интересным и важным результатом является то, что диапазон перехода от одного варианта к другому узок и соответствует изменению k_n в 2–5 раз.

Качественно отлично изменение ММР при ПЦНП в случае обрыва диспропорционированием и рекомбинацией. В первом случае при высоких k_n \bar{P}_w растет почти линейно и намного слабее, чем во втором (рис. 1, a). Ход кривой $\bar{P}_w-\eta$ полностью определяется ее начальным участком: начальный рост или падение продолжается до самых глубоких конверсий. При обрыве рекомбинацией уже при сравнительно малых константах ПЦНП наблюдается отчетливо выраженный ускоренный рост \bar{P}_w (и, следовательно, и ширины ММР, определяемой отношением \bar{P}_w/\bar{P}_n). Рост этот, однако, не имеет скачкообразного характера, для кривой $\bar{P}_w-\eta$ нет асимптоты типа $\eta=\text{const}$.

Следует оговорить, что при сильном росте \bar{P}_w происходит выход за рамки модели, так как нарушается условие квазистационарности (1). Поэтому при больших значениях \bar{P}_w можно говорить только о качественных результатах, т. е. о тенденции.

В случае комбинированного обрыва ($k_{od} \neq 0$, $k_{oc} \neq 0$) кривые $\bar{P}_w-\eta$ и $\bar{P}_n-\eta$ представляют собой результат алгебраического сложения кривых рис. 1, a, b, т. е. сглаженные кривые рис. 1, b.

При изменении кинетических констант происходит чисто количественное изменение характеристик ММР. Влияние ПЦНП на ММР при

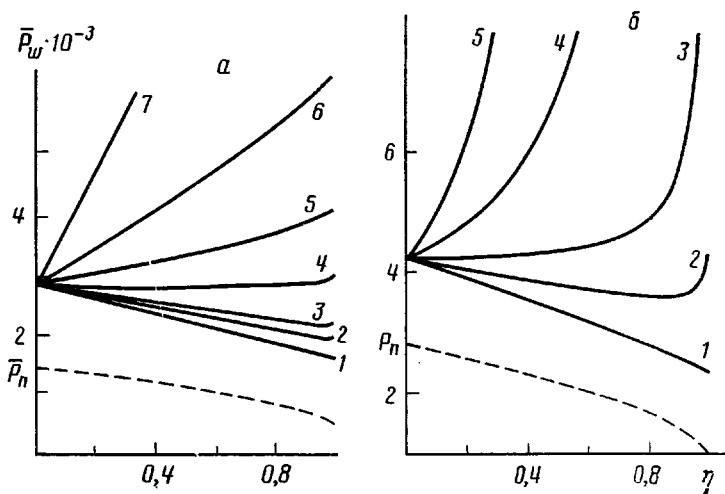


Рис. 1. Изменение характеристик ММР в ходе полимеризации при обрыве диспропорционированием (а) и рекомбинацией (б). Здесь и далее штриховые линии – зависимости $\bar{P}_n - \eta$. $(k_n/k_p) \cdot 10^4 = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 5 (4), 10 (5), 20 (6) и 50 (7)

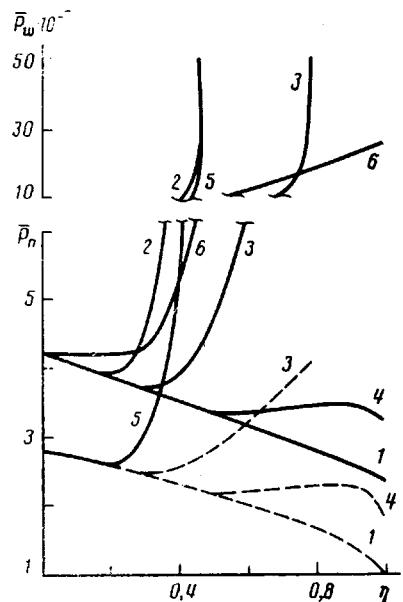


Рис. 2

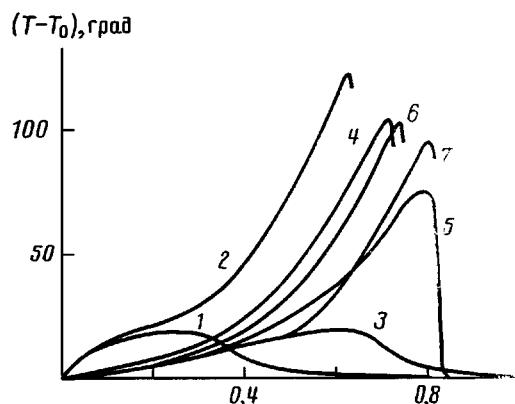


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости $\bar{P}_w - \eta$ и $\bar{P}_n - \eta$ при наличии диффузионного замедления реакции обрыва, $\mu_{kp} = \infty$ (гель-эффект отсутствует) (1), 500 (2), 2000 (3, 6), 10^4 (4), 500 ($k_{oc} = 0$, обрыв диспропорционированием) (5); $k_n/k_p = 2 \cdot 10^{-4}$ (6). $k_n = 0$ (1-5), $k_{od} = 0$ (1-4, 6)

Рис. 3. Развитие разогревов в ходе реакции. $\alpha = 0,51$ (1); 0,53 (2); 0,055 (3, 5-7); 0,070 (4); $\alpha(\mu) = \alpha_n/\mu^{0,34}$ (3-7); $k_n/k_p = 10^{-4}$ (5) и $2 \cdot 10^{-4}$ (6); $\mu_{kp} = 2000$ (7). $k_{od} = 0$

фиксированном отношении k_n/k_p определяется величиной начальной степени полимеризации $P_0 = \frac{M_0}{R_0} \frac{k_p(T_0)}{k_o(T_0)}$. Чем больше величина P_0 , тем сильнее в ходе реакций отклоняется от единицы отношение $\bar{P}_w(\eta)/\bar{P}_w(0)$.

Анализ влияния уменьшения скорости реакции обрыва с ростом вязкости показал, что в этом случае в отличие от ПЦНП нет качественного различия между обрывом диспропорционированием и рекомбинацией (рис. 2, кривые 2 и 5). В зависимости от величины вязкости μ_{kp} , при которой происходит переход к диффузионному режиму обрыва ($k_o \sim$

$\sim 1/\mu(\eta)$), возможны различные варианты изменения ММР в ходе полимеризации. При относительно малых μ_{kp} (кривые 2, 3) скорость реакции обрыва сильно падает, резко возрастает концентрация радикалов, увеличивается длина молекул \bar{P}_n и наблюдается скачкообразный рост \bar{P}_w . При высоких значениях μ_{kp} падения k_o недостаточно для полного развития гель-эффекта и происходит ограниченное возрастание \bar{P}_n и \bar{P}_w .

В реальных системах неограниченного роста \bar{P}_w не наблюдается, так как практически всегда имеется отличная от нуля скорость реакции передачи цепи на мономер, ограничивающая максимально возможные значения длин полимерных цепей. В отличие от реакций обрыва реакция передачи цепи на мономер может перейти в диффузационную область только одновременно с реакцией роста цепи. Поэтому при наличии гель-эффекта без ПЦНП максимальные значения мгновенной степени полимеризации P_n^* определяются отношением k_p/k_{pm} .

Интересным выглядит изменение ММР при совместном действии ПЦНП и гель-эффекта. Несмотря на очень высокие значения \bar{P}_w , здесь не наблюдается ускоренный рост $\bar{P}_w - \eta$ (рис. 2, кривая 6). Этую ситуацию можно понять, обратившись к последней формуле системы (2). Величина $\sum_i iR_i$, а следовательно, и мгновенная степень полимеризации P_n^* , т. е. длина растущих («живых») цепей, определяются отношением из системы (2). При $k_n = 0$ $\sum_i iR_i \sim 1/k_o$, т. е. с ростом вязкости, когда скорость обрыва падает, длина «живых» цепей растет, это вызывает рост вязкости (4) и т. д. В итоге наблюдается резкий рост \bar{P}_w (ограниченный, как отмечалось, лишь реакцией передачи цепи на мономер).

При $k_n > 0$, несмотря на резкое падение k_o с вязкостью, рост P_n^* ограничен наличием в знаменателе последнего отношения (2) члена, отвечающего за ПЦНП. Физически это означает, что при очень малых скоростях обрыва именно передача на полимер становится основным источником макрорадикалов. Происходит использование сравнительно коротких «мертвых» цепей, образовавшихся до начала развития гель-эффекта, в реакции ПЦНП для получения из них «живых» цепей. Эта тенденция противостоит тенденции резкого роста длины «живых» цепей с падением скорости обрыва. Поэтому при сравнительно больших значениях k_n «неграниченный» рост зависимости $\bar{P}_w - \eta$ не наблюдается.

Анализ неизотермического процесса полимеризации удобно проводить, используя параметр Семенова $\kappa = \frac{E_{\text{эфф}}}{R_p T_0^2} \frac{QM_0 R_0 k_p(T_0)}{\alpha S/V}$. Здесь $E_{\text{эфф}} = \frac{1}{2} E_u + \frac{1}{2} E_p - \frac{1}{2} E_o$ — эффективная энергия активации полимеризации; $R_0 = \sqrt{\frac{k_n(T_0)}{k_o(T_0)}} I_0$ — начальная квазистационарная концентрация радикалов, S , V — поверхность и объем реактора. Параметр Семенова характеризует отношение интенсивностей тепловыделения и теплоотвода. Существует его критическое значение κ_{kp} . При $\kappa < \kappa_{kp}$ процесс идет в низкотемпературном режиме, разогревы не превышают 10–20 К; при $\kappa > \kappa_{kp}$ разогревы достигают 80–100 К и больше [15].

На рис. 3 представлены типичные кривые разогревов для характерных температурных режимов рассматриваемого процесса. Зависимость коэффициента теплоотвода от вязкости (за счет увеличения теплового погранслоя) $\alpha \sim \mu^{-0.34}$ приводит к появлению своеобразных вариантов развития разогревов (кривые 3–6). Ухудшение теплоотвода ведет к смещению максимума разогревов в сторону глубоких конверсий [10, 11]. Интенсивная реакция ПЦНП ведет к образованию разветвленных длинных макромолекул и увеличению вязкости. Это в свою очередь приводит к дополнительному снижению теплоотвода и росту разогревов (кривые 5, 6). К аналогичным последствиям ведет и гель-эффект. И в этом случае дополнительное уменьшение теплоотвода может привести к переходу реакции из низкотемпературного в высокотемпературный режим (кривая 7) при неизменной величине параметра Семенова.

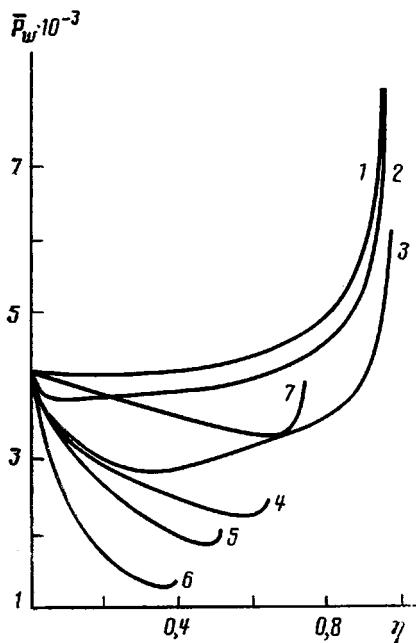


Рис. 4

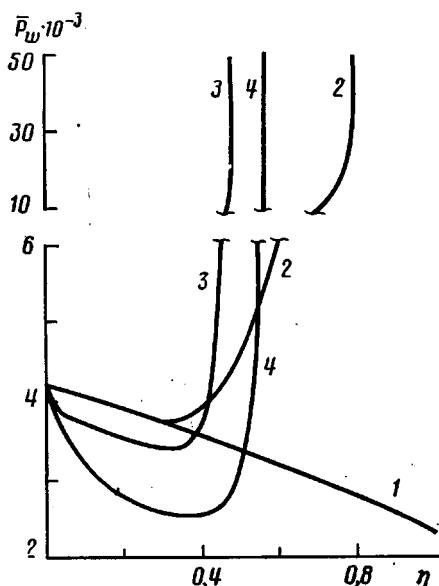


Рис. 5

Рис. 4. Изменение \bar{P}_w при различных условиях теплообмена. $k_{\text{п}}/k_{\text{р}}=2 \cdot 10^{-4}$, $\kappa=0$ (изотермический процесс (1); 0,22 (2); 0,51 (3); 0,53 (4); 0,60 (5); ∞ (адиабатический процесс) (6); 0,055 ($\alpha/\mu=\alpha_{\text{н}}/\mu^{0,34}$) (7). $k_{\text{од}}=0$

Рис. 5. Влияние теплообмена на зависимость $\bar{P}_w-\eta$ при наличии гель-эффекта. $\kappa=0$ (изотермический процесс) (1, 2), 0,22 (3) и 0,50 (4). $\mu_{\text{кр}}=\infty$ (1) и 2000 (2-4). $k_{\text{од}}=0$

Влияние ПЦНП в низкотемпературном режиме на ММР аналогично влиянию в изотермическом случае. Разогревы лишь незначительно уменьшают величины $\bar{P}_w-\eta$ и $\bar{P}_n-\eta$ (рис. 4). Отметим, что влияние тепловых условий на ММР без ПЦНП подробно исследовано в работах [1, 3]. В высокотемпературном режиме роль ПЦНП резко уменьшается, прежде всего за счет снижения достигаемой конверсии. Кривые 4–6 рис. 4 практически не отличаются от соответствующих зависимостей в работах [1, 3]. Отличительная особенность процесса при $\alpha \sim \mu^{-0,34}$ – сильный рост разогрева с вязкостью, поэтому здесь нехарактерны зависимости $\bar{P}_w-\eta$ типа кривых 1–3 на рис. 4. Рост \bar{P}_w ведет к резкому росту вязкости, подъему температуры, переходу в высокотемпературный режим, в котором $\bar{P}_w-\eta$ понижается.

Та же ситуация в высокотемпературном режиме наблюдается и при диффузионном замедлении реакции обрыва. Влияние гель-эффекта на характеристики ММР в этом случае мало, так как высокие разогревы намного уменьшают вязкость. Напротив, разогревы в низкотемпературном режиме ведут к более яркому проявлению закономерностей процесса (рис. 5), особенно при обрыве рекомбинацией, когда $E_0 \approx 0$ и разогревы способствуют прежде всего интенсификации образования длинных полимерных цепей, в то время как небольшое понижение вязкости за счет разогрева быстро перекрывается ростом ее с \bar{P}_w .

Таким образом, проведенный анализ показал, что при наличии ПЦНП в случае обрыва рекомбинацией наблюдается тенденция к резкому (возможно, неограниченному) возрастанию величины \bar{P}_w при $\eta < 1$. Случай $\bar{P}_w(\eta < 1) \rightarrow \infty$ соответствует образованию гигантских сшитых и разветвленных макромолекул, образующих неплавкую и нерастворимую фракцию, т. е. гель. В рамках рассматриваемой модели существенно различается воздействие ПЦНП на ММР для случаев обрыва рекомбинацией и диспропорционированием, так как в последнем случае нет тенденции к неограниченному росту \bar{P}_w . Следует отметить также, что переход от

почти полного отсутствия влияния ПЦНП на ММР к значительному уширению ММР происходит в весьма узком интервале изменения отношения $k_{\text{п}}/k_{\text{р}}$. Учет кинетического гель-эффекта приводит к усилению тенденции возрастания \bar{P}_w в ходе процесса.

Полученные результаты могут быть использованы при качественном анализе конкретного механизма полимеризации, а также для определения условий проведения процесса, приводящих (или не приводящих) к гелеобразованию, если известны величины констант скоростей основных реакций и механизм обрыва.

Нам представляется, что возможен еще один механизм, приводящий к уширению ММР и гелеобразованию, неучитываемый в рассмотренной модели, где предполагалась гомогенность системы на молекулярном уровне. Дело в том, что при значительном повышении вязкости системы и в случае достаточно длинных полимерных цепей реакция межмолекулярного ПЦНП, как и реакция обрыва, должна переходить в диффузионную область. При этом внутримолекулярная ПЦНП остается в кинетической области, если считать концентрированный раствор полимера совокупностью частично перекрывающихся клубков макромолекул. В этом случае разветвленные макромолекулы, имеющие меньший размер клубка, чем линейные, можно рассматривать как микрореакторы, в которых концентрация полимера выше, чем средняя его концентрация в растворе, что приведет к относительному ускорению внутримолекулярной ПЦНП и, следовательно, к прогрессирующему разветвлению уже разветвленных макромолекул (в случае обрыва рекомбинацией — к сшиванию). Ясно, что такого рода негомогенность должна существенно усилить тенденцию к гелеобразованию в результате ПЦНП, вплоть до гелеобразования (точнее, $\bar{P}_w \rightarrow \infty$) и в случае обрыва диспропорционированием. Поэтому значения конверсий, при которых происходит переход к резкому росту \bar{P}_w , полученные для гомогенной модели, можно считать верхней оценкой границы начала гелеобразования. Изучение микронегомогенной модели полимеризационного процесса для случая ПЦНП может быть предметом дальнейших исследований,

Авторы считают своим долгом выразить глубокую благодарность Н. Г. Таганову за обсуждение работы и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жирков П. В. // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 5. С. 657.
2. Жирков П. В. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 6. С. 900.
3. Жирков П. В., Дастан С. П., Карян А. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1405.
4. Малкин А. Я., Лавочник Ю. Б., Бегишев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 430.
5. Malkin A. Ya., Lavochnik Yu. B., Begishev V. P. // Polymer Process Engng. 1983. V. 1. № 1. P. 71.
6. Берлин А. А., Туманян Э. А., Алексанян Г. Г. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Процессы и аппараты производства полимерных материалов. методы и оборудование для переработки их в изделия». Т. 2. М., 1986. С. 88.
7. Багдасарьян Х. С. // Теория радикальной полимеризации. М., 1966. 300 с.
8. Таганов Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2772.
9. Таганов Н. Г. // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 9. С. 1249.
10. Жирков П. В., Эстрин Я. И. // Всесоюзн. конф. по анионной полимеризации. М., 1984. С. 34.
11. Zhirkov P. V., Estrin Ya. I. // Polymer Process Engng. 1984. V. 2. № 2/3. P. 219.
12. Касаткин А. Г. // Основные процессы и аппараты химической промышленности: Учебник для хим.-технол. специальностей вузов. 9-е изд. испр. М., 1973. 750 с.
13. Будтов В. П., Консетов В. В. // Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л., 1983. 256 с.
14. Хувинк Р., Ставерман А. // Химия и технология полимеров. Т. 2. М.; Л., 1965. 508 с.
15. Франк-Каменецкий Д. А. // Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., 1967. 491 с.

**MOLECULAR MASS DISTRIBUTION IN RADICAL POLYMERIZATION
FOR HIGH DEGREES OF CONVERSION**

Zhirkov P. V., Estrin Ya. I.

S u m m a r y

Radical polymerization in periodic ideal mixing reactor has been studied. The influence of the chain transfer to polymer, heat exchange conditions and retardation of termination as a result of viscosity increase (kinetic gel effect) on MMD characteristics was numerically analysed. The principal difference between chain transfer to polymer for disproportionation and recombination cases in spite of the analogous action of gel effect on MMD was shown. The original temperature regimes of the process with heating for the final stage of the reaction because of the aggravation of heat exchange with increase of viscosity in the course of polymerization were studied. Such heating was shown to decrease the effect of chain transfer to polymer and gel effect on MMD especially in the high-temperature regime.