

УДК 541.64:542.952

## ФРОНТАЛЬНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРОТОЧНОМ ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

© 1999 г. С. П. Давтян\*, А. О. Тоноян\*, А. А. Радугина\*\*, Д. С. Давтян\*,  
А. Ф. Абросимов\*\*, В. И. Савченко\*\*

\*Международный институт корпорации  
101000 Москва, Чистопрудный б-р, 12а

\*\*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 24.03.98 г.  
Принята в печать 07.07.98 г.

Исследована радикальная полимеризация метилметакрилата под действием дициклогексилпероксидкарбоната, пероксида бензоила и пероксида *трет*-бутила в цилиндрическом проточном реакторе. При расходе мономера более 2.5 л/ч в реакторе устанавливается стационарная автоволновая полимеризация, при которой координата фронта линейно зависит от величины расхода. Изучено влияние природы и концентрации инициаторов, их смесей, температуры и скорости потока на структуру тепловых автоворон, глубину превращения и молекулярно-массовые характеристики образовавшегося полимера. При инициировании смесью инициаторов обнаружено расщепление тепловых волн на две составляющие, соответствующие последовательной полимеризации под действием каждого из них. Показано, что фронтальная полимеризация в цилиндрическом реакторе непрерывного действия приводит к низким конверсиям и практически не обеспечивает необходимые ММ и полидисперсность продукта.

Закономерности фронтальной полимеризации различных мономеров широко исследуются в настоящее время. Существует много работ по распространению фронта реакции при радикальной [1–28], ионной [29–32] полимеризации и поликонденсации эпоксидных соединений под действием аминов [33–36].

Полимеризация в адиабатическом режиме или в условиях распространения фронта тепловых волн, протекающая в периодических системах, имеет не только научно-методическое значение, но и представляет практическую ценность как более простой способ формования изделий различной геометрии непосредственно в ходе синтеза полимера и путь получения полимерных композитов с необходимыми свойствами [23]. Особую значимость фронтальная полимеризация приобретает, если реализовать ее в непрерывных условиях. Казалось, подобный процесс легко осуществим в трубчатых реакторах, когда поток исходных реагирующих веществ направлен перпендикулярно фронту реакции. Однако из-за налипания сильновязкой прореагировавшей массы к

стенке и образования градиента скоростей течения по радиусу трубы в приосевой части реактора образуется сильно вытянутая струя жидкого мономера [37], которая, дойдя до конца реактора, покидает его, не прореагировав.

В непрерывно действующих трубчатых реакторах фронтальной полимеризации есть и другие существенные недостатки: неодинаковые времена пребывания продукта по сечению трубы и формирование полимера в существенно неоднородных температурных полях. Эти факторы порождают неоднородность свойств получающегося полимера.

Полимеризация в трубчатом реакторе исследована в работах [38–41]. В стационарной установке изучена также задача, где проведено усреднение температуры, глубины превращения и концентрации инициатора по сечению без учета [42] и с учетом [43] осевой теплопередачи.

Несомненное преимущество перед трубчатым должны иметь реакторы фронтальной полимеризации с радиально-симметричными потоками ис-

ходных веществ и продуктов реакции, в частности, проточные реакторы, имеющие цилиндрическую и сферическую симметрию.

В одном случае активная зона реактора расположена между двумя коаксиальными цилиндрами, в другом – между двумя концентрическими сферами. Смесь мономера и инициатора подается в цилиндрический реактор фронтального действия через перфорированную трубку, окружающую вертикальную ось симметрии, а продукты реакции отбираются через проницаемую наружную цилиндрическую поверхность. В сферическом реакторе мономер и инициатор подаются через перфорированную сферическую полость, окружающую центр реактора, а продукты отбираются через проницаемую наружную сферу.

Радиальная симметрия устраняет неравномерность времен пребывания в реакторе отдельных компонентов реагирующей исходной смеси, что должно привести к однородности свойств образованного полимера.

В работах [44–46] для реакции первого порядка в стационарной постановке в цилиндрических и сферических реакторах изучены структура волн, влияние величины потока на радиус фронта и устойчивость тепловых волн. При этом обнаружены одномерные и двумерные потери устойчивости соответственно с разнохарактерными колебаниями и спиновыми режимами.

Теоретическое исследование фронтальной радиальной полимеризации метилметакрилата в сферическом реакторе показало [47], что, как и в адиабатическом режиме [48], глубина превращения составляет всего 40–45% от исходной концентрации мономера.

В настоящей работе экспериментально и теоретически исследована фронтальная радиальная полимеризация ММА в цилиндрическом реакторе. Особое внимание удалено влиянию различных инициаторов, их смесей, добавок полимера, скорости и температуры потока на структуру тепловых волн, глубину превращения и молекулярно-массовые характеристики.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА очищали вакуумной перегонкой. Инициаторы – дициклогексилпероксидкарбонат (ДЦПК), пероксид бензоила, пероксид *трет*-бутила очищали двукратной перекристаллизацией из насыщенных растворов в этаноле.

В качестве добавки в исходную реагирующую среду использовали ПММА, полученный фрон-

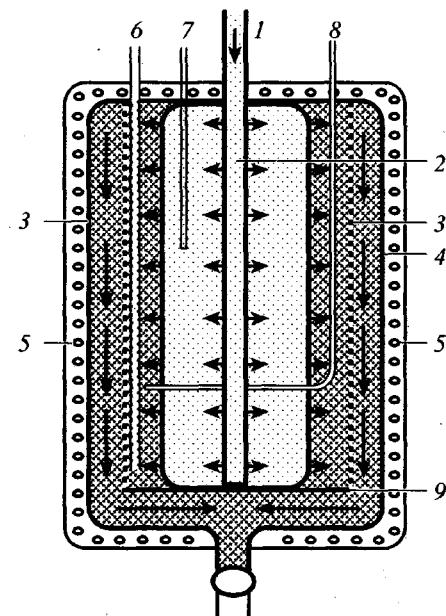


Рис. 1. Схема цилиндрического реактора для проведения процесса фронтальной полимеризации. Пояснения в тексте.

тальной полимеризацией. ПММА предварительно растворяли в собственном мономере.

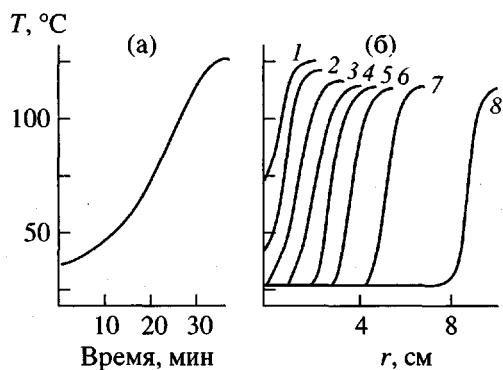
ММ и полидисперсность ПММА определяли методом ГПХ на приборе фирмы "Waters".

Схематическое изображение цилиндрического реактора фронтального действия объемом 4.6 л приведено на рис. 1.

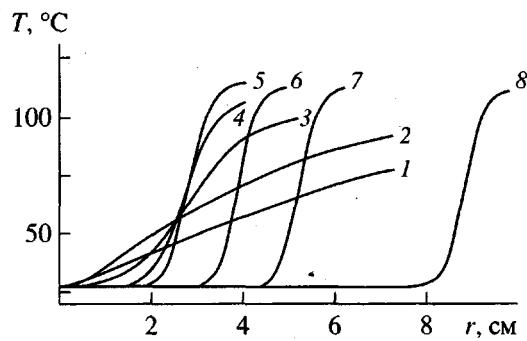
Через патрубок 1 под давлением в реактор подается мономер с инициатором, который, проходя через переформированную поверхность 2 трубчатой формы, приобретает радиальное направление и доходит до зоны полимеризационной волны 3. Расплав полимера с остаточным мономером, проходя через проницаемую цилиндрическую поверхность 4, по пути, указанному на рис. 1 стрелками, выходит из реактора.

Важным этапом работы цилиндрического реактора является его запуск. Разработаны два способа запуска процесса.

Реактор заполняли смесью мономера с инициатором. С помощью электронагревательной системы 5 реакционная смесь приобретала температуру, необходимую для начала адиабатической полимеризации. Сразу же после завершения адиабатического подъема температуры включали непрерывную подачу реакционной смеси в реактор. Процесс продолжался за счет экзотермичности реакции, а стабилизация теплового режима и выход на стационарное состояние происходили на



**Рис. 2.** Адиабатическая полимеризация ММА под действием 0.015 моль/л ДЦПК (а) и профили температур (б) при скорости подачи исходной реакционной смеси 0.5 (1), 1 (2), 2 (3), 2.5 (4), 6 (5), 12 (6), 20 (7) и 40 л/ч (8).



**Рис. 3.** Температурные профили полимеризации ММА под действием 0.015 моль/л ДЦПК при скорости подачи смеси 0.5 (1), 1 (2), 2 (3), 2.5 (4), 6 (5), 12 (6), 20 (7) и 40 л/ч (8).

таком расстоянии от центральной оси реактора, при котором наблюдалось равенство скоростей распространения фронта полимеризации и радиального течения реакционной жидкости.

За распределением температуры по радиусу и по высоте реактора следили по показаниям трех движущих термопар 6, 7, 8, две из которых (6, 7) передвигались вертикально, а третья термопара – горизонтально. Передвижение термопар осуществляли за счет помещения спаев в капиллярных металлических трубках, герметично вмонтированных в реактор.

При втором способе запуска реактора на входе в него проводили предварительный разогрев потока мономера с инициатором. По показаниям термопар велось наблюдение за процессом.

В ходе фронтальной полимеризации варьировали скорость потока, величину которой в разных опытах меняли от 0.5 до 40 л/ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Выход на стационарный фронтальный режим и структура тепловых волн

Стационарные профили температур, соответствующие разным способам запуска реактора, приведены на рис. 2 и 3.

Как видно из рис. 2а, адиабатическая полимеризация ММА под действием ДЦПК начинается при 37°C и достигает температуры 125°C. Идентичность показаний трех термопар как в ходе адиабатической полимеризации, так и после его завершения свидетельствует об одинаковой температуре практически по всему объему реактора. Подача исходной реагирующей смеси приводит к перераспределению температуры в радиальном направлении реактора (рис. 2б). С увеличением расхода в центральной части реактора наблюдается достаточно быстрое снижение температуры до входного значения, тогда как на периферии она уменьшается всего на 10–15°C.

При скорости подачи, равной 0.5 л/ч (рис. 2б, кривая 1), поступающая в реактор холодная смесь мономера с инициатором сосредоточена вокруг центральной оси реактора и занимает относительно малый объем. Измеренный профиль температуры (кривая 1) – скорее всего результат теплообмена между расплавом полимера и холодной реакционной жидкостью, доля которой в объеме реактора еще мала. Повышение скорости подачи смещает расплав полимера по направлению радиуса реактора, при этом тепловыделение за счет химического превращения становится определяющим, и в реакторе происходит постепенное формирование теплового режима, близкого к фронтальному. При скоростях подачи 2.5–3 л/ч и более в реакторе устанавливаются стационарные фронтальные режимы (кривые 5–8), поэтому дальнейшее увеличение потока не влияет на структуру тепловых волн (кривые 5–8), удаляя фронт реакции от центральной части реактора по радиальному направлению.

Температурные профили при втором способе запуска реактора приведены на рис. 3. При низких скоростях подачи из-за малого количества поступающей в реактор активной реагирующей массы температура вдоль радиуса реактора растет медленно (кривая 1), здесь полимеризация идет по всему объему с разными скоростями<sup>1</sup>. По мере повышения скорости потока (рис. 3, кривые 2, 3) возрастает количество активной ре-

<sup>1</sup> При скоростях подачи, меньших 2 л/ч в реакторе возникают разные нестационарные эффекты, которые будут обсуждаться в дальнейших публикациях.

акционной массы, что приводит к увеличению как скорости реакции и температуры, так и сужению температурных профилей и удалению зоны реакции. Таким образом, при скоростях подачи 3–3.5 л/ч и более, как и при первом способе запуска, в реакторе устанавливается фронтальный режим полимеризации. Поэтому дальнейшее увеличение расхода удаляет тепловую волну по радиальному направлению, как это видно из рис. 3 (кривые 5–8).

Сравнение температурных профилей, представленных на рис. 2б и 3, показывает, что в стационарном фронтальном режиме полимеризации независимо от способа запуска реактора при одинаковых скоростях подачи температурные профили идентичны.

В книге [49] приведены некоторые экспериментальные данные по радикальной полимеризации MMA в цилиндрическом проточном реакторе фронтального действия при малых скоростях подачи, соответствующих 0.5; 1.0 и 3.5 л/ч, взятые из опубликованной нами ранее работы [50].

Из анализа этих данных [49, 50], а также приведенных на рис. 3 и 4 результатов следует, что тепловые режимы полимеризации при расходах 0.5 и 1.0 л/ч нельзя считать фронтальными. Автор [49] ошибочно принимает их за стационарно-автоволновые, приводит некорректное сравнение со стационарными температурными профилями, найденными теоретически, и находит качественное и количественное согласие между ними, что вызывает некоторое недоумение.

Увеличение начальной концентрации ДЦПК (при постоянном расходе) вызывает повышение скорости полимеризации и, следовательно, скорости тепловыделения в зоне реакции. Поэтому, как видно из рис. 4а, наблюдается некоторый рост предельной температуры тепловых волн, незначительное смещение зоны реакции к центру реактора, а также увеличение градиента профилей температур.

При постоянных значениях скорости подачи и концентрации инициатора повышение температуры потока также приводит к увеличению скорости тепловыделения. Но в данном случае скорость распада инициатора возрастает в большей степени, чем скорость самой полимеризации, поэтому из-за достаточно сильного увеличения скорости бимолекулярной гибели цепей наблюдается сужение интервала адиабатического подъема температур (рис. 4б).

Исследование фронтальной полимеризации MMA в цилиндрическом реакторе при использо-

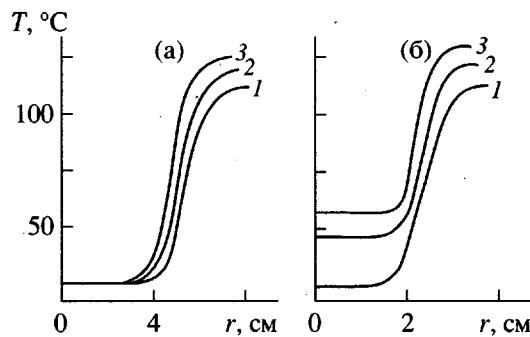


Рис. 4. Влияние концентрации инициатора (а) и температуры потока (б) на температурные профили фронтальной полимеризации MMA при скорости подачи 6 л/ч: а – [ДЦПК] = 0.015 (1), 0.03 (2) и 0.045 (3) моль/л; б – [ДЦПК] = 0.015 моль/л, температура потока 27 (1), 47 (2) и 57 °C (3).

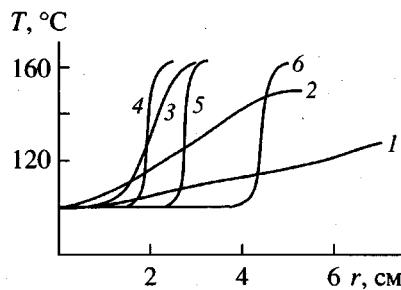


Рис. 5. Профили температур полимеризации MMA под действием 0.015 моль/л пероксида бензоила и при скорости подачи смеси 0.5 (1), 1.5 (2), 2.5 (3), 4 (4), 6 (5) и 14 л/ч (6).

вании в качестве инициаторов пероксида бензоила и пероксида *трет*-бутила показало, что без предварительного подогрева подаваемой в реактор реакционной смеси в реакторе как правило устанавливается лишь низкотемпературный режим полимеризации. В таком режиме температура реагирующей среды в реакторе практически не отличается от входной, а скорость полимеризации и глубина превращения ничтожно малы. Проведенные эксперименты показали, что в случае инициирования пероксидом бензоила подаваемую в реактор смесь необходимо подогревать до 40–50 °C, а в случае пероксида *трет*-бутила – до 60–70 °C.

Выход на фронтальный режим полимеризации и стационарные профили температур, полученные для разных скоростей подачи при инициировании полимеризации пероксидом бензоила и пероксидом *трет*-бутила предварительно нагретого до 80–85 °C мономера, показаны на рис. 5 и 6. Из формы кривых видно, что природа инициатора

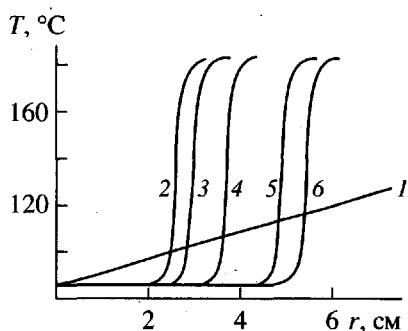


Рис. 6. Температурные профили фронтальной полимеризации MMA под действием 0.005 моль/л пероксида *трет*-бутила и скорости подачи смеси 1 (1), 3 (2), 5 (3), 13 (4), 24 (5) и 28 л/ч (6).

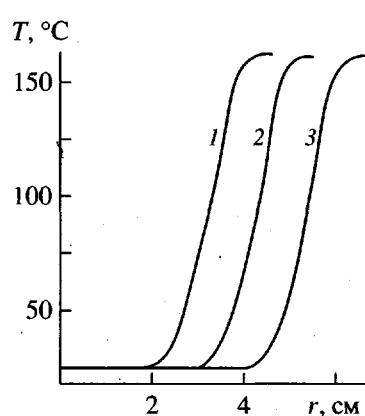


Рис. 7. Профили температур при фронтальной полимеризации MMA под действием смеси  $[\text{ДЦПК}] + [\text{пероксид } \textit{трет}\text{-бутила}] = 0.015 + 0.015 \text{ моль/л}$ , скорости подачи смеси 6 (1), 12 (2) и 18 л/ч (3).

ра и его концентрация не влияют на характер установления стационарных фронтальных режимов.

Из стационарных температурных профилей фронтальных режимов полимеризации (рис. 3, 5, 6) следует, что интервалы повышения температур для ДЦПК, пероксида бензоила и пероксида *трет*-бутила равны 85, 62 и 96°C соответственно. Относительно малый интервал повышения температуры для пероксида бензоила связан с высокой температурой потока, что приводит к быстрому "выгоранию" инициатора. Из данных рис. 3, 5, 6 можно заключить, что чем выше энергия активации распада инициаторов и чем ниже температура потока реагирующей среды, тем больше температурный интервал адиабатического разогрева.

Из температурных профилей (рис. 3, 5, 6) также следует, что для фронтальных режимов поли-

меризации инициаторы, имеющие высокие энергии активации распада, приводят к большим градиентам температурных профилей.

Сравнение тепловых режимов фронтальной полимеризации для ДЦПК, пероксида бензоила и пероксида *трет*-бутила (рис. 3, 5, 6) показывает, что в случае высокотемпературного инициатора (рис. 5, 6) полимеризация не идет при низких температурах и наоборот (рис. 3). Поэтому целесообразнее использовать не один, а смесь двух инициаторов, таких, чтобы энергии активации реакции их распада отличались на величину, обеспечивающую начало распада второго инициатора при температурах завершения полимеризации на первом инициаторе.

В наших экспериментах мы использовали смесь ДЦПК–пероксид *трет*-бутил.

На рис. 7 представлены температурные профили стационарных тепловых волн при инициировании смесью ДЦПК с пероксидом *трет*-бутила при разных скоростях подачи. Как и следовало ожидать, интервал изменения температуры тепловых волн охватывает как низкотемпературную, так и высокотемпературную области. Видно, что наличие в системе высокотемпературного инициатора пероксида *трет*-бутила практически не влияет на структуру тепловых полимеризационных волн, определяемых полимеризацией под действием ДЦПК. Полимеризация под действием пероксида *трет*-бутила начинается при  $T > 107^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $159^\circ\text{C}$ . При этом оба инициатора работают практически независимо друг от друга.

Таким образом, при использовании смеси инициаторов, отличающихся энергиями активации реакции их распада, низкотемпературный инициатор играет роль "запускного" механизма для последующего распада второго инициатора.

При одновременном варьировании начальных концентраций ДЦПК и пероксида *трет*-бутила, начиная с  $[\text{ДЦПК}] \geq 0.0045 \text{ моль/л}$  и  $[\text{пероксид } \textit{трет}\text{-бутила}] \leq 0.002 \text{ моль/л}$  наблюдается качественное изменение структуры тепловых волн, а именно происходит расщепление волны на две составляющие (рис. 8). Первая – низкотемпературная составляющая соответствует полимеризации по действию ДЦПК, а вторая – пероксида *трет*-бутила. Расщепление тепловых волн на две составляющие связано с увеличением скорости полимеризации и следовательно, скорости теплоизделия под действием ДЦПК и уменьшением скорости полимеризации на участке распада пероксида *трет*-бутила.

Структура тепловых волн, приведенных на рис. 8, в теории горения известна под названием стадийного горения [51–55]. Ранее подобные структуры тепловых полимеризационных волн получены на примере теоретического исследования процессов фронтальной полимеризации эпоксидных соединений аминами [56] и анионной активированной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в трубчатых проточных реакторах.

Фронтальную полимеризацию проводили также под действием смеси ДЦПК и пероксида бензоила. Здесь, за исключением того, что незначительно возрастает предельная температура волны (рис. 9), наличие в системе пероксида бензоила практически не сказывается на структуре тепловых волн, полученных на инициаторе ДЦПК (рис. 2б, 3). Подобное действие пероксида бензоила в паре с ДЦПК ранее [57] при адиабатической радикальной полимеризации стирола объяснено индуцированным распадом [58] пероксида бензоила под действием ДЦПК.

#### Глубина превращения и молекулярно-массовые характеристики

В таблице приведены данные по влиянию скорости и температуры потока, природы и начальных концентраций инициаторов на глубину превращения,  $M_n$  и  $M_w/M_n$  образовавшегося ПММА под действием ДЦПК, пероксида бензоила и пероксида *трет*-бутила.

Для наглядности данные таблицы целесообразнее рассматривать вместе с данными по влиянию скорости подачи на максимальную температуру  $T_{\max}$  и на положение фронта реакции  $r_{\text{фр}}$ .

Величина  $T_{\max}$  – это максимальная температура на профилях 1–8 рис. 3, а  $r_{\text{фр}}$  – значения точек перегиба этих же кривых на оси абсцисс. Влияние скорости подачи на  $T_{\max}$  и  $r_{\text{фр}}$  представлено на рис. 10.

При малых скоростях потока и относительно невысоких разогревах (рис. 10, кривая 1) реакционная смесь пребывает в пределах реактора достаточно долго. Из-за низких температур скорость распада ДЦПК невысока, и за время его пребывания в реакторе он не успевает расходоваться до конца. Подобный тепловой режим обеспечивает относительно высокую глубину превращения, большую  $M_n$  полимера и широкое ММР (таблица). Высокая полидисперсность связана с полимеризацией MMA при разных температурах (рис. 3, кривая 1) и с разной продолжительностью пребывания компонентов реакционной смеси в реакторе.

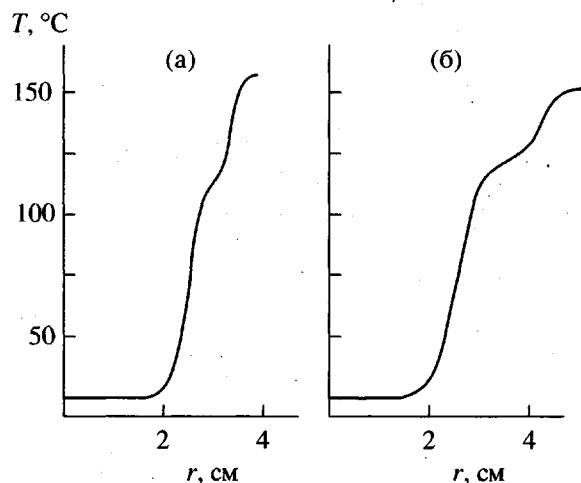


Рис. 8. Температурные профили фронтальной полимеризации MMA при скорости подачи смеси 6 л/ч и концентрации ДЦПК и пероксида *трет*-бутила 0.045 + 0.002 (а) и 0.045 + 0.001 моль/л (б).

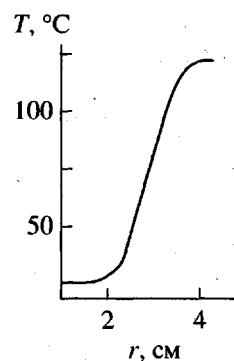


Рис. 9. Профили температур при фронтальной полимеризации MMA под действием смеси инициаторов  $[\text{ДЦПК}] + [\text{пероксид бензоила}] = 0.015 + 0.015$  моль/л и скорости подачи смеси 6 л/ч.

С увеличением расхода предельная температура разогрева в реакторе повышается, инициатор расходуется быстрее, что в свою очередь приводит к возрастанию скорости бимолекулярной гибели цепей, и в итоге конечная глубина превращения, как  $M_n$  и  $M_w/M_n$  уменьшаются.

Повышение максимальной температуры с ростом скорости потока продолжается до таких значений, при которых инициатор полностью расходуется в пределах реактора, т.е. происходит полное “выгорание” инициатора в зоне реакции. Дальнейшее увеличение скорости потока не влияет на максимальную температуру (горизонтальная часть кривой 1 на рис. 10), а месторасположение полимеризационного фронта удаляется от центра пропорционально расходу (линейный участок кривой 2 на рис. 10). При этих значениях ско-

## Влияние параметров процесса на характеристики полимеризации метилметакрилата в фронтальном режиме

Инициатор	Скорость подачи, л/ч	Температура потока, °C	Концентрация инициатора, моль/л	Глубина превращения	$M_n \times 10^{-4}$	$\frac{M_w}{M_n}$
ДЦПК	0.5	25	0.015	0.63	5.4	11
	1.0	25	0.015	0.56	4.8	7.7
	2.0	25	0.015	0.45	3.9	4.1
	2.5	25	0.015	0.41	3.5	3.9
	6.0	25	0.015	0.41	3.6	3.8
	6.0	25	0.020	0.43	2.6	4.0
	6.0	25	0.030	0.45	1.8	4.3
	6.0	25	0.045	0.48	1.3	4.9
	6.0	47	0.015	0.36	3.2	3.9
	6.0	57	0.015	0.33	2.9	4.0
	12	25	0.015	0.40	3.4	3.4
	20	25	0.015	0.41	3.5	3.2
	40	25	0.015	0.40	3.4	3.0
Пероксид бензоила	0.5	117	0.015	0.56	5.3	9.0
	1.5	117	0.015	0.43	4.1	7.1
	2.5	117	0.015	0.32	3.0	4.1
	4	117	0.015	0.33	3.1	4
	6	117	0.015	0.33	3.0	3.8
	14	117	0.015	0.32	3.1	3.6
Пероксид <i>трем-бутила</i>	1	85	0.005	0.65	14.0	8.3
	3	85	0.005	0.46	9.9	3.8
	5	85	0.005	0.48	10.0	3.6
	8	85	0.005	0.45	9.6	3.5
	13	85	0.005	0.47	10.0	3.3
	18	85	0.005	0.48	10.2	3.0
	24	85	0.005	0.47	9.9	3.0
	28	85	0.005	0.48	10.1	2.9

росты подачи в реакторе устанавливается фронтальный режим полимеризации и фактически происходит параллельный перенос тепловых полимеризационных волн по радиальному направлению к выходу из реактора. В установившемся фронтальном режиме, как это видно из данных

таблицы, глубина превращения для ДЦПК составляет 0.4,  $M_n$  достигает значения  $3.5 \times 10^4$ , которые не зависят от скорости подачи, а полидисперсность уменьшается с увеличением последней.

Достаточно широкое ММР в условиях практического отсутствия гель-эффекта связано с тем,

что после полного израсходования инициатора в зоне реакции по мере уменьшения концентрации макрорадикалов и падения скорости гибели цепей увеличиваются времена их "жизни". Вследствие этого за время пребывания расплава полимера (растворенного в собственном мономере) в пределах реактора образуется высокомолекулярная фракция, ММ которой существенно превосходит среднюю ММ полимера, образующегося в зоне реакции. Несмотря на то, что доля этой фракции составляет менее 2–3% от общего количества полимера<sup>2</sup>, полидисперсность продукта оказывается достаточно высокой.

Увеличение скорости подачи уменьшает времена пребывания "долгоживущих" макромолекул в пределах реактора, вследствие этого уменьшается их средняя длина и соответственно сужается ММР суммарного полимера. Независимость  $M_n$  от скорости подачи объясняется постоянством концентрации макромолекул за зоной реакции. По тем же причинам повышение температуры потока и концентрации инициатора приводят к увеличению полидисперсности образовавшегося ПММА.

Сравнение характера изменения глубины превращения и молекулярно-массовых характеристик от скорости подачи показывает, что природа инициатора не влияет на общие закономерности фронтальной полимеризации. Однако, как это видно из данных таблицы, в установившихся фронтальных режимах при прочих равных условиях, наблюдаются некоторые количественные отличия в значениях глубины превращения и молекулярно-массовых характеристик.

Более низкая глубина превращения при использовании в качестве инициатора пероксида бензоила объясняется относительно высокой температурой подаваемой в реактор реакционной смеси. В данном случае высокая температура потока ускоряет распад инициатора, что приводит к увеличению бимолекулярной гибели цепей и в результате уменьшается глубина превращения. Высокая остаточная концентрация мономера за зоной реакции в свою очередь увеличивает скорость полимеризации на "долгоживущих" макрорадикалах, и полимер, полученный на пероксиде бензоила, имеет более широкое ММР, чем полученный с использованием ДЦПК и пероксида трет-бутила при одинаковых временах пребывания расплава полимера в пределах реактора.

<sup>2</sup> Согласно работе [11], в периодических условиях фронтальной полимеризации после "выгорания" инициатора на остаточных макрорадикалах глубина превращения возрастает на 3–4%.

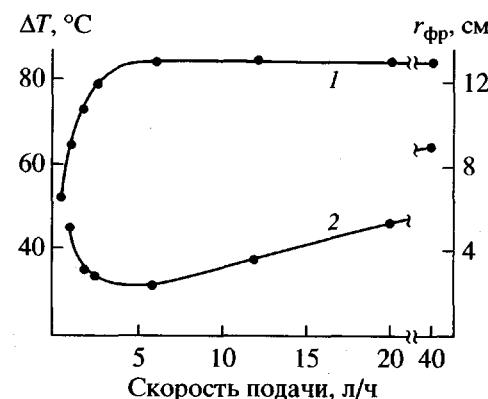


Рис. 10. Влияние скорости подачи смеси на максимальную температуру разогрева (1) и координату фронта полимеризации (2).

Таким образом, анализ данных, приведенных в таблице, позволяет сделать следующее заключение.

Фронтальная полимеризация в цилиндрическом реакторе непрерывного действия протекает с низкой конверсией, в результате чего не обеспечивается необходимое качество полимера. Увеличение концентрации инициатора хотя и приводит к некоторому увеличению глубины превращения, но ухудшает молекулярно-массовые характеристики образовавшегося полимера. Значения среднечисленных ММ определяются глубиной превращения, природой и концентрацией используемого инициатора. Уменьшение температуры потока полезно действует на глубину превращения и молекулярно-массовые характеристики.

С практической точки зрения представляет интерес проблема существенного увеличения глубины превращения и регулирования ММ и полидисперсности полимера. Этим вопросам посвящены следующие наши работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чечило Н.М., Хвеливицкий Р.Я., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 5. С. 1180.
- Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 5. С. 1131.
- Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 5. С. 1140.
- Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 1. С. 160.
- Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С., Чечило Н.М. // Физика горения и взрыва. 1974. № 1. С. 22.
- Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 3. С. 625.

7. Ениколопян Н.С., Кожушнер М.А., Ханукаев Б.Б. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. № 3. С. 612.
8. Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С. // Физика горения и взрыва. 1974. № 5. С. 643.
9. Мержанов А.Г., Смирнов Л.П. // Физика горения и взрыва. 1976. № 5. С. 659.
10. Манелис Г.Б., Смирнов Л.П. // Физика горения и взрыва. 1976. № 5. С. 665.
11. Алексанян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Давтян С.П., Прут Э.В., Розенберг Б.А., Шкадинский К.Г., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 4. С. 913.
12. Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 2. С. 379.
13. Лебедева М.И., Давтян С.П. // Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1981.
14. Давтян С.П., Жирков П.А., Вольфсон С.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 251.
15. Pojman J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 6285.
16. Nagy I.P., Pojman J.A. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 200. № 1/2. P. 147.
17. Pojman J.A., Creven R., Khan A., West W. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7466.
18. Nagy I.P., Pojman J.A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 3443.
19. Pojman J.A., Nagy I.P., Salter C. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 11044.
20. Бабаджанян А.С., Сурков Н.Ф., Сегаль А.С., Жижин Г.В., Давтян С.П. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 10. С. 1421.
21. Помогайло А.Д., Давтян С.П., Топчак А.А., Джарджималиева Г.А. // 8-й Всесоюз. симп. хим. физики процессов горения и взрыва. Кинетика и горение. Ташкент, 1986. С. 8.
22. Savostyanov V.S., Kritskaya D.A., Ponomarev A.N., Ponomogailo A.D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. P. 1201.
23. Nagy I.P., Sike L., Pojman J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 3611.
24. Pojman J.A., Willis J., Forstenberry D., Ilyashenko V., Khan A.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. P. 643.
25. Pojman J.A., Curtis G., Ilyashenko V.M. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 3783.
26. Khan A.M., Pojman J.A. // Elsevier Trends Journals. 1996. V. 4. № 8.
27. Pojman J.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1996. V. 92. P. 2825.
28. Goldfeder P.M., Volpert V.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M., Pojman J.A., Solovyov S.E. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 3474.
29. Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 4. С. 909.
30. Вольперт В.А., Давтян С.П. // Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1982.
31. Вольперт В.А., Давтян С.П. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 1. С. 62.
32. Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П. // Физика горения и взрыва. 1985. № 4. С. 46.
33. Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 3. С. 657.
34. Малкин А.Я., Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Кастратов К.Г. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 5. С. 759.
35. Сурков Н.Ф., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 1. С. 141.
36. Давтян С.П., Арутюнян Х.А., Шкадинский К.Г., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2726.
37. Бостанджиан С.А., Боярченко В.И., Жирков П.В., Зиненко Ж.А. // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1979. № 1. С. 130.
38. Ваганов Д.А. // Журн. прикладной механики и техн. физики. 1977. № 1. С. 114.
39. Бутаков А.А., Зенин А.М. // Физика горения и взрыва. 1978. № 5. С. 191.
40. Максимов Э.И., Смирнов Л.П. // Горение и взрыв. Матер. IV Всесоюз. симп. по горению и взрыву. М.: Наука, 1977. С. 164.
41. Максимов Э.И. // Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1977.
42. Жирков П.В., Боярченко В.И., Бостанджиан С.А. // Горение и взрыв. Матер. IV Всесоюз. симп. по горению и взрыву. М.: Наука, 1977. С. 282.
43. Жирков П.В., Бостанджиан С.А., Боярченко В.И. // Теорет. основы хим. технологии. 1980. Т. 14. № 5. С. 702.
44. Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт В.А., Давтян С.П. // Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1988.
45. Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт В.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н. // Физика горения и взрыва. 1988. № 6. С. 77.
46. Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт В.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н. // Физика горения и взрыва. 1898. № 1. С. 27.
47. Бостанджиан С.А., Шуликовская М.В., Давтян С.П. // Теорет. основы хим. технологии. 1989. Т. 23. № 3. С. 340.
48. Куварина Н.М., Тоноян А.О., Алексанян Г.Г., Прут Э.В., Давтян С.П., Жаров А.А., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 1005.
49. Жижин Г.В. // Макрокинетика в реакторах фронтальной полимеризации. СПб.: Политехника, 1992.
50. Радугина А.А., Абросимов А.Ф., Миронова Е.И., Тоноян А.О., Соломонов В.Б., Бутаков А.А., Давтян С.П., Савченко В.И. // Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1989.
51. Хайкин Б.И., Филоненко А.К., Худяев С.И. // Физика горения и взрыва. 1968. № 4. С. 591.
52. Мержанов А.Г., Руманов Э.Н., Хайкин Б.И. // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1972. № 6. С. 99.

53. Хайкин Б.И., Филоненко А.К., Худяев С.И., Мартемянова Т.М. // Физика горения и взрыва. 1973. № 5. С. 916.
54. Шкадинский К.Г., Лебедева М.И. // Физика горения и взрыва. 1975. № 4. С. 530.
55. Вольперт В.А. // Физика горения и взрыва. 1987. № 3. С. 81.
56. Давтян Д.С., Давтян С.П., Вольперт В.А., Панов Н.В., Худяев С.И. // Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1990.
57. Тоноян А.О., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 4. С. 768.
58. Rado R., Hazor M. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. P. 257.

## Frontal Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in a Cylindrical Flow Reactor

S. P. Davtyan\*, A. O. Tonoyan\*, A. A. Radugina\*\*, D. S. Davtyan\*,  
A. F. Abrosimov\*\*, and V. I. Savchenko\*\*

\*International Corporation Institute,  
Chistoprudnyi bul. 12a, Moscow 101000 Russia

\*\*Institute of Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Abstract**—The radical polymerization of methyl methacrylate in a cylindrical flow reactor under the action of dicyclohexylperoxydicarbonate, benzoyl peroxide, and *tert*-butyl peroxide was investigated. At a monomer consumption rate above 2.5 l/h, a stationary autowave polymerization process is established in the reactor, with the front coordinate linearly depending on the consumption rate. Effects of the type and concentration of the initiators or their mixtures, the temperature, and the flow velocity on the structure of thermal autowaves, the degree of monomer conversion, and the molecular-mass characteristics of the synthesized polymer were studied. The process initiated by a mixture of initiators shows evidence of a splitting of the thermal wave into two components corresponding to sequential polymerizations under the action of each individual component. The frontal polymerization in a cylindrical continuous flow reactor is characterized by low conversions and cannot