

УДК 541.64:542.952

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМА И УСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРОТОЧНОМ ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

© 1999 г. С. П. Давтян*, А. О. Тоноян*, Д. С. Давтян*, 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.

При исследовании радикальной полимеризации ММА в проточном цилиндрическом реакторе показано, что геометрия фронта тепловой волны имеет практически цилиндрическую форму, а наличие радиально-симметричных потоков препятствует как образованию застойных зон, так и конвективному массопереносу полимерного расплава из зоны реакции в мономерную среду. Для малых скоростей расхода обнаружены затухающие колебательные режимы и одномерная потеря устойчивости полимеризационных автоволн. Затухающие колебания тепловых автоволн возникают также при изменении скоростей подачи исходных реагентов. На основе полученных результатов проведена оценка области подачи в реакторе реагентов и теплопотерь, в которой обеспечивается устойчивость полимеризационных тепловых автоволн к возмущениям тепловой и гидродинамической природы.

В предыдущих работах [1, 2] на примере фронтальной полимеризации ММА в проточном цилиндрическом реакторе было исследовано влияние природы, концентрации инициатора, их смесей, температуры и скорости потока, добавок небольших количества ПММА на глубину превращения, молекулярно-массовые характеристики образовавшегося полимера и на структуру стационарных полимеризационных автоволн.

Стационарные режимы распространения полимеризационных тепловых волн с постоянной скоростью наблюдаются в тех случаях, когда структура и координата волны устойчивы к различным возмущениям, что не всегда имеет место. Поэтому в фронтальных процессах возникают разнообразные нестационарные явления, приводящие к изменению во времени скорости фронта с образованием разнохарактерных колебательных и спиновых режимов.

Потеря устойчивости стационарных автоволн химической природы экспериментально и теоретически наиболее полно исследована для процессов горения и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [3–16].

Для процессов фронтальной полимеризации в периодических условиях нестационарные эффек-

ты в виде одно-, двух- и трехголовых спиновых режимов впервые обнаружены [17, 18] при анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама и термической полимеризации металлсодержащих мономеров. В дальнейшем на примере радикальной фронтальной полимеризации метакриловой кислоты было показано [19], что природы периодических колебательных режимов определяется геометрической формой фронта. Теплоотдача в окружающую среду приводит к неоднородному распределению температуры по радиусу образца, которая существенно выше в центральной части. В итоге происходит вытягивание зоны реакции вдоль образца и возникают условия для распространения полимеризационной волны по радиальному направлению к поверхности. В результате фронт на какое-то время становится плоским, увеличивается скорость распространения в осевом направлении, пока из-за теплопотерь не происходит новое искривление формы фронта. Многократное чередование плоского и вытянутого фронтов приводит к возникновению периодического изменения скорости распространения волны в осевом направлении. В работе [19] было также показано, что в зависимости от температуры реагирующей жидкости непосредственно перед фронтом могут возникать не только одно-, двух- и трех-, но и многоголовые

спиновые режимы распространения полимеризационных тепловых автоволн.

Потеря устойчивости полимеризационных автоволн и вырождение фронтальных режимов может произойти и вследствие гравитационного конвективного массопереноса более плотного полимерного расплава из зоны реакции в мономерную среду, что было показано в работе [20].

Устойчивость стационарных волн к тепловым возмущениям при наличии радиально-симметричных потоков исходных веществ и продуктов реакции теоретически исследована в работах [21–23]. Показано, в частности, что при снижении расхода возникают колебательные режимы с уменьшающейся, постоянной и возрастающей амплитудами, при этом потеря устойчивости может быть как одномерной, так и многомерной с возникновением пространственно-неоднородных вращающихся структур.

Следует отметить, что при фронтальной полимеризации в проточных системах стационарные волны могут потерять устойчивость не только вследствие тепловых возмущений, но и возмущений, вызванных случайными флуктуациями гидродинамического характера. Гидродинамическая устойчивость фронтальных полимеризационных режимов в проточном цилиндрическом реакторе теоретически исследована в работе [24].

Анализ литературных данных показывает, что для процессов фронтальной полимеризации в проточных реакторах с радиально-симметричными потоками устойчивость стационарных волн к различным возмущениям экспериментально не исследована. Между тем, одной из важных эксплуатационных характеристик является именно этот вопрос. В настоящей работе на примере фронтальной радикальной полимеризации MMA в цилиндрическом проточном реакторе исследована устойчивость тепловых полимеризационных волн к возмущениям, имеющим как тепловую, так и гидродинамическую природу.

Методика проведения экспериментов и очистка исходных веществ описана в работе [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрическая форма фронта и устойчивость

Факторы, приводящие к потере устойчивости полимеризационных тепловых волн, могут быть как чисто внешние, типа случайных флуктуаций величины потока, температуры потока и стенок реактора, так и внутренние, связанные с образованием в реакторе застойных зон и явлением гравитационного конвективного массопереноса [20].

Необходимо отметить, что наличие в реакторе застойных зон и возможность их увеличения в условиях длительной эксплуатации реактора может привести к деформации геометрической формы фронта и вырождению стационарных тепловых волн. А конвективный массоперенос расплава полимера, обладающего несколько более высокой по сравнению с мономером плотностью из зоны реакции в мономерную среду станет причиной распада фронтальных режимов. Укажем также, что потеря устойчивости стационарных тепловых волн наблюдается при малых скоростях подачи реакционной смеси в реактор.

Таким образом, перечисленные выше факты и сопутствующие процессу фронтальной полимеризации явления могут негативно отразиться на работе реактора, поэтому необходимо их полное исследование.

В стационарном фронтальном режиме полимеризации, температурный профиль которого указан на рис. 1а, в трех различных точках тепловой волны (указанных стрелками) измеряли распределение температуры по высоте реактора.

Установка вертикальной термопары в соответствующих точках проводилась следующим образом. Заранее горизонтально-передвижной термопарой измеряли температурный профиль волны. Затем увеличением или уменьшением скорости подачи реагентов тепловую волну передвигали так, чтобы местонахождение вертикальной термопары соответствовало выбранной на тепловой волне температуре. Далее медленным передвижением термопары в вертикальном направлении измеряли температуру по высоте реактора. Полученные таким образом данные по распределению температур по высоте реактора h , соответствующие максимальной температуре волны (кривая 1), в области точки перегиба (кривая 2) и перед фронтом (кривая 3), представлены на рис. 1б.

Здесь в качестве начала отсчета по оси абсцисс принято месторасположение поверхности нижней перегородки реактора (см. конструкцию реактора на рис. 1 работы [1]).¹

Из приведенных на рис. 1б кривых следует, что для каждой точки практически по всей высоте реактора температура остается постоянной, и

¹ Термокарман вертикально расположенной термопары на несколько сантиметров выше поверхности нижней перегородки реактора, что затрудняет непосредственно определение температуры, поэтому исходя из постоянства радиальной скорости потока по высоте реактора, а также одинаковой теплоизоляции его поверхности, предположили симметричное изменение температуры в верхней и нижней частях реактора.

лишь у верхней (нижней) стенок реактора наблюдается некоторое ее изменение. Исходя из характера распределения температур по высоте реактора можно предположить, что геометрическая форма фронта является цилиндрической (рис. 2) с некоторыми искривлениями в верхней и нижней частях.

Уменьшение температуры волны (рис. 1б, кривая 1) у стенок связано с теплоотдачей через поверхность реактора в окружающую среду, а соответствующее повышение (рис. 1б, кривые 2, 3) может быть объяснено либо действием высокой (150°C) температуры рубашки, либо наличием застойных зон в верхней и нижней частях реактора.

Очевидно, что наличие застойных зон и возможность постепенного их роста может со временем привести к изменению геометрической формы самого фронта, т.е. к увеличению радиальной скорости потока в центральной части реактора вплоть до образования пробоев (через расплав полимера) незаполимеризованного мономера.

С целью выяснения возможностей увеличения застойных зон в условиях постоянства расхода исходных реагентов фронтальную полимеризацию MMA под действием смеси инициаторов дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦПК) с пероксидом *трет*-бутила и с добавками 10% ПММА проводили в течение 40 ч и периодически измеряли температуру по высоте реактора в указанных трех точках.

Идентичность показаний термопар в разные времена работы реактора (5, 12, 25 и 40 ч) и их совпадение с кривыми 1–3 рис. 1б свидетельствует в пользу того, что, если в реакторе существуют застойные зоны, то по крайней мере их рост во времени не наблюдается. Более того, увеличение скорости потока, как это видно из рис. 3, приводит к уменьшению температуры непосредственно у стенок реактора до входного значения. Подобное поведение температур в противоположных точках реактора указывает на то, что наличие радиально-симметричных потоков препятствует образованию застойных зон.

Представленные на рис. 1, 2 данные показывают также, что в условиях эксперимента конвективный массоперенос расплава полимера из зоны реакции в мономерную среду либо отсутствует, либо не влияет на фронтальные режимы полимеризации. Действительно, конвективный массоперенос более плотного по сравнению с мономером расплава полимера под воздействием естественной гравитации, как показано в работе [20], может осуществляться лишь вертикальным опусканием полимерного расплава в виде капель. Поэтому, если

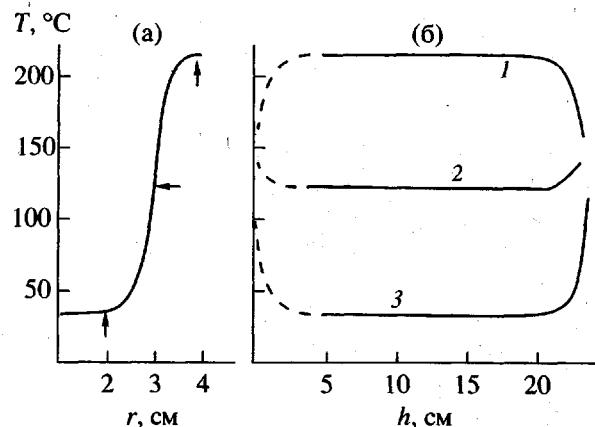


Рис. 1. Профиль температуры (а), полученный при полимеризации MMA под действием смеси [ДЦПК] + [пероксид *трет*-бутила] = 0.005 + + 0.005 моль/л и добавок 10% ПММА, а также распределение температур (б) по высоте реактора для максимального разогрева тепловой волны (1), в точке перегиба (2) и перед зоной реакции (3). Скорость подачи реагирующей смеси 6 л/ч.

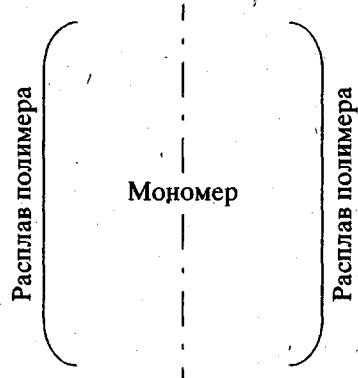


Рис. 2. Геометрическая форма фронта в цилиндрическом реакторе.

исходить из цилиндрической геометрии фронта, форма которого представлена на рис. 2, то можно представить, что конвективный массоперенос может иметь место лишь по верхней искривленной вовнутрь части фронта, где непосредственно под расплавом полимера находится исходная реагирующая среда. Однако наши попытки именно в данной части реактора зафиксировать хотя бы незначительное повышение температуры вследствие опускания капель полимерного расплава оказались тщетными. В связи с этим можно предположить, что если и имеет место конвективный массоперенос, то радиально-симметричное течение реагирующей жидкости уносит капли по направлению зоны реакции.

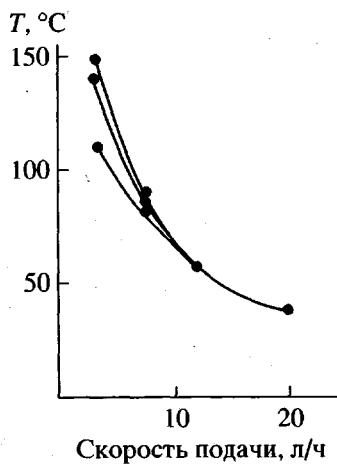


Рис. 3. Влияние скорости подачи реакционной смеси на изменение температуры в точках, указанных стрелками на рис. 1а.

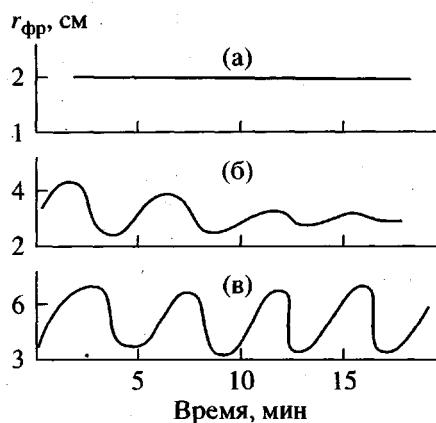


Рис. 4. Зависимость радиуса фронта от времени при инициировании 0.005 моль/л ДЦПК для скорости подачи мономера 5.0 (а), 1.5 (б) и 1.0 л/ч (в).

Отметим, что в работе [20] авторы визуально наблюдали, что даже циркуляционные потоки, вызванные кипением мономера, находящегося непосредственно под фронтом, препятствуют гравитационному конвективному массопереносу. В нашем же случае можно было предположить, что из-за близких значений плотностей расплава полимера и исходной реагирующей смеси, находящихся при температурах 215 и 35°C соответственно, конвективный массоперенос осуществляется слабо. Результаты аналогичных измерений, проводимых при полимеризации MMA под действием лишь ДЦПК и без введения в исходную реакционную смесь специальных добавок полимера, качественно повторяют зависимости, представленные на рис. 1, 3. Можно заключить, что конвективный массоперенос под воздействием

гравитационного поля не оказывается на фронтальных режимах полимеризации в результате практически цилиндрической формы фронта и наличия потока реагирующей жидкости.

Изучение устойчивости тепловых полимеризационных автоволн в условиях малых скоростей подачи исходной реакционной смеси в реактор проводили следующим образом. В установившемся стационарном режиме фронтальной полимеризации (рис. 4а) при расходе 5 л/ч постепенно (шаг 0.5 л/ч) уменьшали скорость подачи и каждый раз измеряли температурные профили. Начиная со скоростей подачи 2–2.5 л/ч наблюдается растягивание в радиальном направлении температурных профилей и уменьшение их предельной температуры. При величине потока, равной 1.5 л/ч, в системе возникает колебательный режим, имеющий затухающий характер (рис. 4б). Дальнейшее уменьшение расхода приводит к изменению характера колебаний, наблюдаются периодические колебания практически с постоянной амплитудой (рис. 4в). Здесь имеет место одномерная потеря устойчивости, когда зона реакции колеблется около стационарного состояния, сохраняя цилиндрическую форму фронта.

Ранее для фронтальных процессов, протекающих в проточных реакторах с радиально-симметричными потоками, теоретически была показана [22, 23] возможность одномерной и двумерной потери устойчивости с возникновением соответствующих колебательных (с уменьшающейся, постоянной и возрастающей амплитудами) и спиновых режимов.

Затухающие и периодические колебательные режимы, представленные на рис. 4б, 4в, подтверждают результаты работы [22]. Однако следует отметить, что наши попытки обнаружить режимы с возрастающей амплитудой колебания или же спиновые режимы были безуспешны. По всей вероятности, при скоростях потока 1–1.5 л/ч необходимо достаточно медленное уменьшение скорости подачи. В эксперименте, как уже было отмечено, скорость подачи уменьшали шагами, равными 0.5 л/ч. Поэтому дальнейшее снижение расхода при концентрации ДЦПК 0.005 моль/л, приводит к установлению в системе низкотемпературного режима.

В случае импульсной подачи компонентов смеси в реактор также возникают колебательные режимы (рис. 5). При сопоставлении данных рис. 4б и 5а видно, однако, что в случае импульсной подачи система в 2–3 раза быстрее релаксирует к прежнему стационарному состоянию.

Интересно, что как амплитуда, так и частота колебания зависят от вязкости расплава полимера за зоной реакции, определяемой глубиной превращения. При использовании в качестве инициирующей системы смеси ДЦПК с пероксидом *трет*-бутила, как это видно из рис. 5б, при величине того же возмущения, амплитуда колебания уменьшается, а частота увеличивается. Введение в исходную реакционную смесь 10% ПММА приводит к еще большему изменению указанных характеристик (рис. 5в).

Затухающие колебания фронта полимеризации возникают также и при резком изменении расхода. Однако, если скорость расхода скачкообразно меняется на величину более, чем 8–10 л/ч, то в начальный период колебания имеют почти периодический характер (рис. 5г), а затем достаточно быстро релаксируют до установления в системе нового стационарного состояния.

Достаточно высокая устойчивость цилиндрических полимеризационных тепловых волн к изменению скорости потока связана с гидродинамическим сопротивлением вязкого расплава ПММА, находящегося за зоной реакции. Поскольку при колебании волны зона реакции сначала удаляется от центра, затем возвращается, скорость радиального течения то уменьшается, то увеличивается. Соответственно, скорость фронта становится больше или меньше скорости радиального течения. Подобное чередование скоростей продолжается до тех пор, пока они не станут равными.

Некоторые оценки устойчивости фронтальных режимов

Автоколебательные режимы, представленные на рис. 4, в сочетании с зависимостью координаты фронта от величины расхода, полученной экспериментально в работе [1], позволяют определить область расходов и некоторые геометрические размеры реактора, которые обеспечивают устойчивые фронтальные режимы полимеризации MMA.

Из данных рис. 4 видно, что скорость подачи исходных реагентов не должна быть ниже 3–4 л/ч. В противном случае есть опасность возникновения нестационарных тепловых режимов, связанных как с недостаточными скоростями тепловыделения, так и потерями тепла на входе в реактор.

В работе [1] было показано, что для расходов 4–5 л/ч и более, когда кривизна фронта мало влияет на скорость его распространения, т.е. фронт можно считать плоским, его координата $r_{\text{фр}}$ меня-

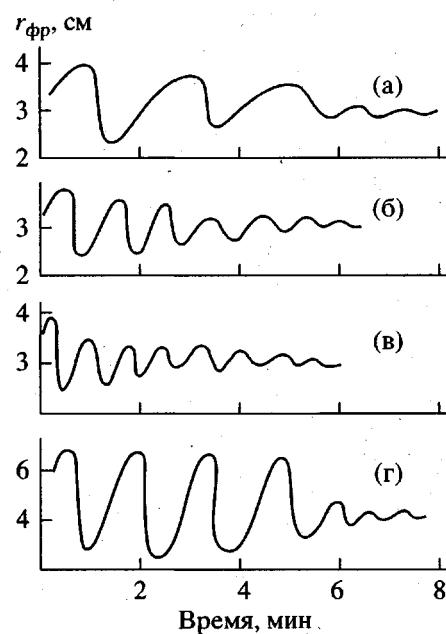


Рис. 5. Колебательные режимы при импульсном изменении расхода от 6 до 14 л/ч и обратно до 6 л/ч (а–в) и скачкообразном увеличении расхода от 6 до 14 л/ч (г). а – [ДЦПК] = 0.005 моль/л; б – [ДЦПК] + [пероксид *трет*-бутила] = 0.073 + 0.0043 моль/л; в – [ДЦПК] + [пероксид *трет*-бутила] = 0.0073 + 0.0043 моль/л, добавка полимера 10%; г – [ДЦПК] + [пероксид *трет*-бутила] = 0.0073 + 0.0043 моль/л, добавка полимера 10%, скорость подачи исходной смеси скачкообразно увеличена от 6 до 14 л/ч.

ется пропорционально скорости подачи, т.е. выполняется зависимость

$$r_{\text{фр}} = \frac{Ur_0}{v}, \quad (1)$$

где U – скорость подачи, v – скорость фронта, а r_0 – радиус внутренней поверхности реактора, начиная с которого течение исходных веществ принимает радиальное направление.

Если через r_1 обозначить радиус внешней проницаемой поверхности реактора, откуда выводится расплав полимера, то на основе уравнения (1) можно установить верхний предел существования устойчивых стационарных режимов полимеризации

$$\frac{U}{v} < \frac{r_1}{r_0} \quad (2)$$

Если полимеризационная волна сосредоточена вблизи внешней проницаемой поверхности, то любые случайные флуктуации скорости подачи могут привести к возникновению колебательных режимов и, следовательно, к выбросу зоны реак-

ции из реактора. Для избежания подобных явлений реакционная зона должна находиться на таком расстоянии от внешней проницаемой поверхности, которое заведомо больше амплитуды колебания волны (рис. 4, 5). Для этого неравенство (2) необходимо усилить, т.е.

$$\frac{U}{v} < \alpha \frac{r_1}{r_0}, \quad (3)$$

где $\alpha = 0.7-0.8$.

Выражение (3) является верхним ограничением скорости подачи исходных реагентов. В качестве нижнего предела можно взять тот минимальный расход, при котором линейная зависимость (1) выполняется, т.е.

$$\left(\frac{U}{v}\right)_m = \frac{r_{\Phi p}^*}{r_0} \quad (4)$$

Здесь $r_{\Phi p}^*$ – минимальное значение месторасположения полимеризационного фронта, начиная от которого $r_{\Phi p}$ зависит линейно от расхода.

Объединение соотношений (3) и (4) позволяет написать необходимое условие существования устойчивых стационарных фронтальных режимов

$$\frac{r_{\Phi p}^*}{r_0} < \frac{U}{v} < \alpha \frac{r_1}{r_0} \quad (5)$$

Выражение (5) обеспечивает устойчивость фронтальных режимов полимеризации от возмущений, возникающих при флуктуации скорости подачи. Однако потеря устойчивости стационарных тепловых автоволн может иметь место и от теплопотерь в окружающую среду.

В работе [23] на примере фронтальной полимеризации MMA в цилиндрическом реакторе было показано, что при больших скоростях подачи реагентов в реактор, когда фронт практически является плоским, условие устойчивости имеет вид

$$\frac{E(T_a - T_0)}{2RT_a^2} < 4 \quad (6)$$

Здесь E – эффективная энергия активации реакции полимеризации, T_0 , T_a – начальная температура потока и температура адиабатического разогрева, R – газовая постоянная.

При интенсивной теплоотдаче через поверхность реактора в окружающую среду из-за уменьшения величины T_a условие (6) может не выполняться, поэтому температуру рубашки реактора необходимо задавать заранее.

Очевидно, что температура рубашки должна быть выше температуры стеклования полимера, в противном случае возникает опасность застывания расплава полимера при выводе его из реактора. Поэтому температура рубашки реактора выбирается так, чтобы при реальных скоростях теплоотдачи в окружающую среду значение предельной температуры адиабатического разогрева удовлетворило неравенству (6).

В заключение укажем общий подход к выбору реактора и скорости подачи исходных реагентов. Радиус внутренней поверхности реактора r_0 определяется из технических возможностей осуществления равномерной подачи исходных реагентов по нормали к этой поверхности. Далее строится экспериментальная зависимость $r_{\Phi p}$ от расхода и выбирается минимальное значение $r_{\Phi p}$, начиная с которого эта зависимость имеет линейный характер. Радиус внешней проницаемой поверхности реактора r_1 определяется из условия (5).

При выполнении условий (5) и (6) фронтальные режимы полимеризации устойчивы, кривизна практически не оказывается на скорости фронта, а температура за зоной реакции соответствует адиабатическому разогреву.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Абросимов А.Ф., Савченко В.И. // Высокомолек. соед. (в печати).
2. Давтян С.П., Тоноян А.Г., Радугина А.А., Давтян Д.С., Абросимов А.Ф., Савченко В.И. // Высокомолек. соед. (в печати).
3. Максимов Э.И., Байраш А.А. // Физика горения и взрыва. 1969. № 1. С. 76.
4. Максимов Э.И., Шкадинский К.Г. // Физика горения и взрыва. 1971. № 3. С. 454.
5. Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва. 1971. № 1. С. 19.
6. Алдушин А.П., Мартемянова Т.М., Мержанов А.Г., Хайкин Б.И., Шкадинский К.Г. // Физика горения и взрыва. 1973. № 5. С. 613.
7. Мержанов А.Г., Филоненко А.К., Боровинская И.П. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 3. С. 584.
8. Филоненко А.К., Вершинников В.И. // Физика горения и взрыва. 1975. № 3. С. 353.
9. Шкиро В.М., Нерсесян Г.А. // Физика горения и взрыва. 1978. № 1. С. 149.
10. Илава Т.М., Мержанов А.Г., Шкадинский К.Г. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 5. С. 1086.
11. Алдушин А.П., Каспарян С.Г., Шкадинский К.Г. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 5. С. 1112.
12. Максимов Ю.М., Пак А.Т., Лавренчук Г.В., Нейбороденко Ю.С., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва. 1973. № 3. С. 156.

13. Альшин А.П., Каспарян С.Г. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. № 6. С. 1404.
14. Вольперт В.А. // Физика горения и взрыва. 1987. № 3. С. 81.
15. Ивлева Т.П., Мержанов А.Г., Шкадинский К.Г. // Физика горения и взрыва. 1980. № 2. С. 3.
16. Альшин А.П., Каспарян С.Г. // Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1980.
17. Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 4. С. 909.
18. 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.
19. Pojman J.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1996. V. 92. № 16. P. 2825.
20. Pojman J.A., Graven R., Khan A., West W. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7466.
21. Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт В.А., Давтян С.П. // Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1988.
22. Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт В.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н. // Физика горения и взрыва. 1989. № 1. С. 27.
23. Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Вольперт В.А., Давтян С.П. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 899.
24. Жижин Г.В., Сегаль А.С. // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1988. № 2. С. 62.

Geometric Shape and Stability of Frontal Regimes during Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Cylindrical Flow Reactor

S. P. Davtyan*, A. O. Tonoyan*, D. S. Davtyan*, and V. I. Savchenko**

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

** Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

Abstract—The radical polymerization of MMA in a cylindrical reactor of the flowing type was investigated. It was shown that the thermal wave front is virtually cylindrical and the presence of flows with radial symmetry hinders both formation of stagnant zones and the convective mass transfer of the polymer melt from reaction zone to monomer medium. For small discomonomer consumption harge rates, the damping oscillatory modes and the one-dimensional loss of stability of the polymerization autowaves were revealed. The damping oscillations of thermal autowaves were also detected upon changing the supply rate of initial reagents. The stability of the thermal autowaves of polymerization with respect to thermal and hydrodynamic perturbations was studied. On the basis of the results obtained, region of the reagent supply rate and heat losses the stability was estimated.