

УДК 541.64.542.952

## О МЕХАНИЗМЕ КОНВЕКТИВНОГО МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ФРОНТАЛЬНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2000 г. Д. С. Давтян\*, А. Э. Багдасарян\*\*, А. О. Тоноян\*\*,  
З. А. Карапетян\*\*, С. П. Давтян\*\*

\*Предприятие Международный институт корпорации, Москва

\*\*Государственный инженерный университет Армении

375009 Ереван, ул. Теряна, 105

Поступила в редакцию 13.07.1999 г.

Принята в печать 30.03.2000 г.

На примере фронтальной полимеризации ММА, распространяющейся вертикально сверху вниз, исследован механизм гравитационного конвективного массопереноса из зоны реакции в мономерную среду. Массообмен протекает в две последовательные стадии. Вначале из высокомолекулярной фракции образуются клубковые агломераты, которые затем в результате конвективного массопереноса перемещаются из зоны фронта в мономерную среду под воздействием гравитационного поля. Интенсивность проявления конвективного массопереноса определяется вязкостью непрореагировавшей реакционной массы, находящейся под фронтом реакции.

Фронтальная полимеризация исследована в ряде работ [1–33], где изучены структура тепловых автоволн [1, 17, 19], влияние концентрации инициатора и других факторов на скорость волны [2, 6, 7, 13, 17], глубину превращения [2, 8, 17, 19, 28], молекулярно-массовые характеристики [4, 13, 17, 19, 31, 32] и устойчивость [11, 15, 17, 19, 24, 27, 33] полимеризационных автоволн различного рода возмущениям.

При проведении фронтальной полимеризации в горизонтальном положении реактора (или в вертикальном, когда волна распространяется снизу вверх) даже в вязких средах, как правило, возникает [2, 30] конвекция мономера, обусловленная наличием зоны прогрева. Устранить конвекцию мономера не удается при использовании высоких (до  $4 \times 10^8$  Па) давлений [2].

При проведении фронтальной полимеризации в вертикальном положении, когда тепловая волна распространяется сверху вниз, возникает другой механизм конвективного массопереноса, обусловленный каплеобразным опусканием образовавшегося в зоне реакции более плотного, по сравнению с мономером, расплава полимера в не-

заполимеризованную часть мономера под воздействием гравитационного поля.

На конвективный массоперенос полимерного расплава из зоны реакции в мономерную среду впервые было обращено внимание при исследовании фронтальной полимеризации ММА [2]. Изучение влияния давления на структуру тепловых волн и скорость распространения фронта показало [2], что конвективный массоперенос прекращается лишь при давлениях  $1.5 \times 10^8$  Па и выше.

Механизм конвективного массопереноса полимерного расплава из реакционной зоны в мономерную среду при фронтальной полимеризации метакриловой кислоты под действием пероксидов бензоила и МЭК при обычных давлениях подробно исследован в работе [16]. Использованная методика проведения фронтальной полимеризации позволила авторам визуально наблюдать за процессами, протекающими как в самой зоне реакции, так и в мономерной среде, находящейся непосредственно под ней. При распространении полимеризационной волны сверху вниз в системе наблюдается конвективный массоперенос [16] образованного в зоне реакции полимера в мономерную среду в виде капель, названный авторами пальцевание (fingering).

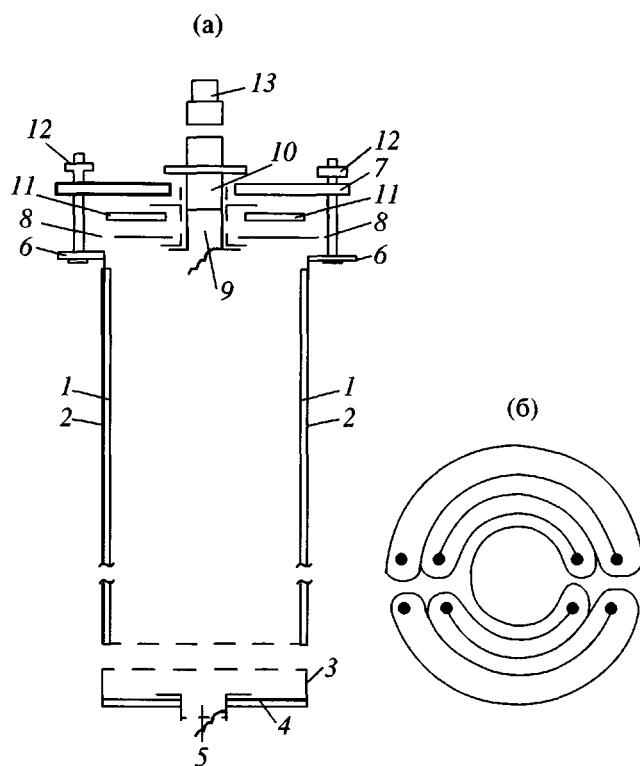


Рис. 1. Схематическое изображение реактора фронтальной полимеризации (а) и геометрическая форма нагревателя (б).

При этом, в зависимости от природы инициатора, массоперенос осуществляется как по всей поверхности фронта, так и только из ее центральной части. Интенсивность проявления массопереноса, как отмечают авторы, зависит от природы и концентрации инициатора, диаметра реактора и температуры. В этой же работе обнаружен пульсирующий режим распространения фронта, что связывалось с тейлоровской неустойчивостью.

По данным авторов [16], полимер, перешедший в мономерную среду вследствие "пальцевания", имеет  $M_w$  порядка  $10^6$ , а полимер, оставшийся в зоне реакции, соответственно  $10^5$ . Подобное различие ММ объясняется тем, что в транспорте полимерных капель участвует и инициатор, концентрация которого в каплях такая же, как и в растворе. По представлениям авторов, распад инициатора и дальнейшая полимеризация метакриловой кислоты происходят уже в охлажденных каплях полимера при температурах, приводящих к усилинию гель-эффекта. В связи с этим, новая порция полиметакриловой кислоты, образованная в полимерных каплях, имеет существенно более высокую ММ по сравнению с полимером, образованным при температурах адиабатического разогрева и не участвовавшим в конвективном массопереносе.

Трудно согласиться с тем, что инициатор из области высоких температур ( $195^\circ\text{C}$ ), минуя стадию распада, транспортируется в холодные слои мономера и лишь при близкой к комнатной температуре происходит его распад и дальнейшая полимеризация.

Таким образом, на основе представлений, развитых в работе [16], невозможно объяснить совокупность результатов, полученных авторами. Поэтому в данной работе на примере фронтальной полимеризации MMA возникла необходимость подробно исследовать механизм гравитационного конвективного массопереноса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA очищали вакуумной перегонкой. Инициатор дициклогексилпероксидкарбонат (ДЦПК) очищали перекристаллизацией из насыщенных растворов в метаноле. В качестве добавок в исходную реагирующую среду использовали ПММА, полученный фронтальной полимеризацией  $M_n = 5 \times 10^5$ , заранее растворенный в MMA.

Фронтальную полимеризацию проводили вертикально сверху вниз в реакторе периодического действия, схематическое изображение которого представлено на рис. 1.

Тефлоновая трубка 1 с отшлифованной внутренней поверхностью с внутренним радиусом 12 мм, толщиной стенок 2 мм и длиной 160 мм плотно вмонтирована в металлическую трубку 2 из нержавеющей стали. К нижнему концу трубчатого "сандвича" ввинчивается дно 3 так, чтобы конец трубы плотно прилегал к тефлоновой прокладке 4. В середине дна 3 герметично закреплен односторонне действующий клапан 5, который открывается, когда давление<sup>1</sup> в реакторе доходит до  $(10-12) \times 10^5$  Па. К верхнему наружному концу металлической части "сандвича" приварено кольцо 6 с тремя отверстиями, через которые к реактору закрепляется крышка 7. К крышке через тефлоновую прокладку плотно закреплен малоинерционный нагревательный элемент 8, приготовленный из тонкого латунного листа, форма которого показана на рис. 1б. Для точного определения температуры нагревателя заранее проводили его калибровку. В середине крышки имеется специальное отверстие, в которое вмонтирован односторонне действующий клапан 9, который открывается при пе-

<sup>1</sup> Отметим, что при давлениях  $3 \times 10^6$  Па и выше кипение мономера, находящегося непосредственно под фронтом, прекращается, что несколько упрощает ситуацию, поскольку циркулярные потоки мономера, вызванные его кипением, действуют на конвективный массоперенос полимера из зоны реакции в мономерную среду [16].

репаде давления на  $(0.5-1) \times 10^5$  Па. Клапан 9 герметично закреплен к металлической втулке 10, имеющей бортики в нижней части. Металлическая втулка с клапаном вдается в тонкостенную тефлоновую втулку 11 той же конфигурации, что и металлическая. Для обеспечения герметичности металлическая втулка прикрепляется к крышке с наружной стороны гайками 12. К концу втулки герметично привинчивается трубка 13 из нержавеющей стали, которая прикреплена другим концом к отдельной емкости объемом 0.5 л, также из нержавеющей стали.

На боковой поверхности реактора специальные отверстия позволяют герметично вмонтировать семь термопар. Четыре термопары закреплены так, чтобы их спаи находились на одинаковом расстоянии (12 мм) от внутренних стенок реактора, а остальные – на разном. Подобное расположение термопар позволяет измерять распределение температуры полимеризационной волны по длине и радиусу реактора. Герметичность реактора и электроизоляция нагревательного элемента от крышки обеспечиваются соответствующими тефлоновыми прокладками и шайбами.

Запуск реактора осуществляется следующим образом: MMA с необходимым количеством инициатора или та же реакционная смесь с добавками ПММА (заранее растворенного в мономере) готовится при комнатной температуре  $T_0$  в отдельной емкости и под давлением  $(10-12) \times 10^5$  Па помещается в реактор. После полного заполнения реактора реакционной жидкостью на нагревательный элемент 8 через автотрансформатор задается соответствующее напряжение, обеспечивающее температуру 150–160°C. Нагреватель отключается, как только полимеризационная волна доходит до первой термопары. Показания термопар регистрируются на трех трехканальных потенциометрах.

Конструкция реактора позволяет в ходе фронтальной полимеризации повышением давления инертным газом до  $(10-12) \times 10^5$  Па поочередно выталкивать из реактора как находящуюся под реакционной зоной исходную непрореагированную смесь, так и смесь расплава полимера с мономером за зоной реакции. Поочередный отбор из реактора исходной смеси и полимера дает возможность определить содержание полимера (перешедшего в мономерную среду вследствие конвективного массопереноса или же заранее добавленного в мономер) в объеме под реакционной зоной, глубину превращения в объеме реактора над реакционной зоной, а также молекулярно-массовые характеристики в обеих частях реактора.

Для предотвращения полимеризации при отборе из реактора реакционной массы в отбираемую емкость заранее добавляли небольшое количество ингибитора ( $\alpha$ -нафтол).

В некоторых опытах на дне реактора накапливалось небольшое количество высоковязкого ПММА, которое отбирали, сушили до постоянной массы и определяли молекулярно-массовые характеристики.

Глубину превращения за зоной реакции определяли гравиметрически и методом озонолиза, а полимер, растворенный в мономере, осаждали, затем высушивали до постоянной массы и взвешивали. Молекулярно-массовые характеристики определяли методом ГПХ в ТГФ на приборе "Waters-200". Калибровочную кривую получали с использованием монодисперсных ПС-стандартов фирм "Waters".

Плотность  $\rho$  и относительную вязкость  $\eta_{\text{отн}}$  растворов ПММА в MMA измеряли с помощью пикнометра и вискозиметра типа Уббелоде соответственно. Температурную зависимость  $\rho$  и  $\eta_{\text{отн}}$  исследовали в температурном интервале 55–80°C. При температурах выше 80°C из-за высокой летучести MMA ошибки измерений  $\rho$  и  $\eta_{\text{отн}}$  сильно возрастают, поэтому полученные зависимости экстраполировали к предельной температуре тепловых волн, равной 125°C.

Необходимо также отметить, что фронтальная полимеризация MMA, проводимая без добавок предварительно растворенного ПММА, достаточно неустойчива к механическим воздействиям на реактор. Например, вибрации, возникающие при включении форвакуумного насоса, легкий случайный удар по поверхности реактора, перемещение реактора из одного места в другое, как правило, приводили к разрушению фронта полимеризационных волн. Поэтому в ходе фронтальной полимеризации смеси MMA с ДЦПК исключали подобные механические возмущения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты показаний трех термопар, спаи которых расположены в центре реактора, непосредственно у стенки и в середине между ними. Незначительное отличие предельных температур тепловых волн указывает на практическое отсутствие теплопотерь в окружающую среду и свидетельствует о плоской форме фронта. На кривых рис. 2 обращает на себя внимание то, что на несильно удаленных от фронта участках мономера, где температура соответствует исходной температуре реакционной смеси, на-

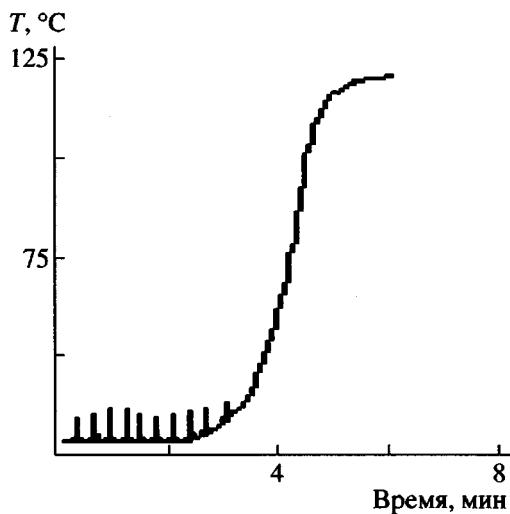


Рис. 2. Усредненные профили температур в центре, непосредственно у стенки реактора и в середине между ними.  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ , [ДЦПК] = 0.01 моль/л.

блюдаются достаточно часто повторяющиеся небольшие возмущения, проявляющиеся в практически мгновенном повышении и понижении температуры.

Профили температур, показывающие распространение фронта полимеризации под действием ДЦПК, представлены на рис. 3. Здесь, как и на рис. 2, характерны наблюдаемые возмущения. Однако, как это видно из рис. 3, по мере прибли-

жения полимеризационного фронта к концу реактора частота возмущений уменьшается.

Появление на кривых рис. 2 и 3 отмеченных температурных неоднородностей мы связываем с конвективным массопереносом полимера, который, принимая форму капельных образований, транспортируется из зоны реакции в мономерную среду. Предполагается, что при прохождении не совсем остывших полимерных капель в непосредственной близости от спаев термопар их температура фиксируется в виде указанных выше неоднородностей. Если предположить, что частота фиксируемых термопарами температурных возмущений связана с интенсивностью проявления конвективного массопереноса, то их уменьшение можно объяснить увеличением вязкости и плотности реагирующей жидкости под фронтом вследствие растворения полимерных капель в мономере. Действительно, в этом случае наибольшая концентрация растворенного полимера (а следовательно, вязкость и плотность полимер-мономерного раствора) будет в нижней части реактора, что может препятствовать конвективному массопереносу.

Для подтверждения выдвинутых предположений фронтальную полимеризацию проводили таким образом, чтобы в разные времена, которые соответствуют местонахождению фронта 4, 8, 11, 13 и 15 см, содержащее раствор, т.е. заполимеризованную и незаполимеризованную части, можно

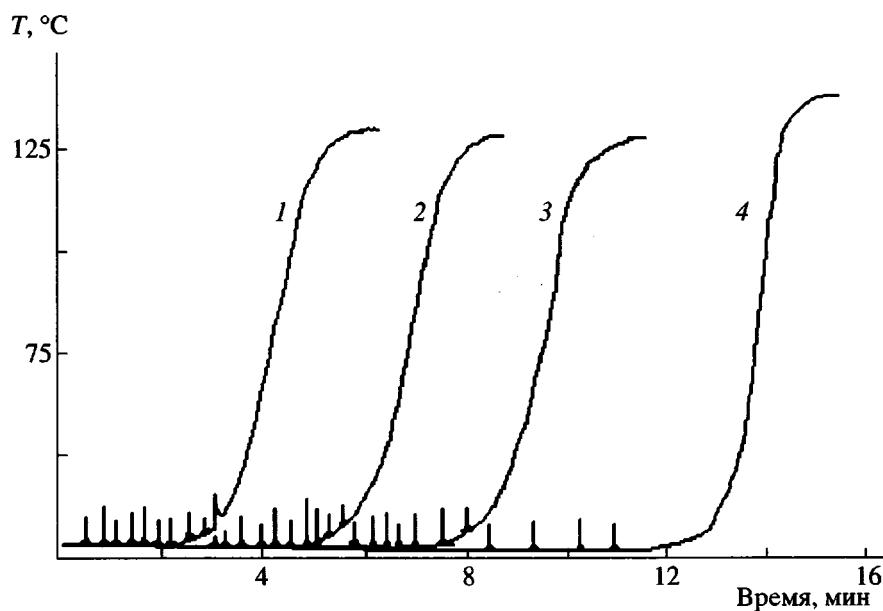


Рис. 3. Профили температур на расстоянии 3 (1), 6 (2), 9 (3), 15 см (4) от начала реактора.  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ , [ДЦПК] = 0.01 моль/л.

**Таблица 1.** Изменение выхода и молекулярно-массовых характеристик ПММА по направлению распространения фронта

$X_{\text{фр}}$	$\alpha_{\text{пр}}$	$\Pi_1, \text{г}$	$\Pi_2, \%$	$\Pi_3, \text{г}$	$(\bar{P}_n)_1 \times 10^{-4}$	$\left(\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}\right)_1$	$(\bar{P}_n)_2 \times 10^{-5}$	$\left(\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}\right)_2$	$(\bar{P}_n)_3 \times 10^{-6}$	$\left(\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}\right)_3$
4	0.41	11.5	0.47	Небольшие следы	3.8	2.6	2.2	1.7	—	—
8	0.40	23.0	1.30	То же	3.7	2.7	2.2	1.6	—	—
11	0.40	31.0	2.50	Следы	3.7	2.6	2.3	1.6	—	—
13	0.41	37.0	4.50	~0.03	3.9	2.8	2.2	1.7	—	—
15	0.42	43.0	9.40	~0.08	4.8	3.2	2.3	1.7	1.50	1.30
16	0.43	46.0	—	~0.1	6.3	3.7	—	—	1.56	1.32

было бы поочередно выталкивать в разные емкости.

Из полученных смесей, соответствующих разному месторасположению фронта от начала реактора  $X_{\text{фр}}$ , определяли глубину превращения  $\alpha$ , общее количество образовавшегося полимера  $\Pi_1$ , содержание растворенного<sup>2</sup>  $\Pi_2$  и нерастворенного  $\Pi_3$  ПММА (перешедших вследствие конвективного массопереноса из зоны реакции в мономерную среду), среднечисленные ММ  $((\bar{P}_n)_1$ ,

$((\bar{P}_n)_2$ ,  $((\bar{P}_n)_3)$  и полидисперсности  $\left(\left(\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}\right)_1, \left(\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}\right)_2,$

$\left(\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}\right)_3$ ), соответственно, для полимеров  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$ ,

$\Pi_3$ . Полученные данные представлены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что в ходе фронтальной полимеризации доля полимера, участвующего в гравитационном конвективном массопереносе, составляет ~ 3% от общего количества образовавшегося полимера, и она остается практически постоянной до достижения полимеризационного фронта 11–12 см от начала реактора. Далее она уменьшается, и на расстоянии 13–14 см масса растворенного в мономере полимера не меняется. Эти данные в соответствии с наблюдаемыми температурными возмущениями (рис. 3) свидетельствуют об уменьшении интенсивности конвективного массопереноса, а затем и о полном его прекращении. Подобное явление наблюдали и авторы работы [16].

<sup>2</sup> Количество растворенного полимера отнесено к массе мономера, находящегося под фронтом.

Уменьшение интенсивности конвективного массопереноса и его прекращение, как уже было отмечено, можно объяснить повышением концентрации растворенного (табл. 1) в мономере полимера, приводящего к увеличению плотности и вязкости мономер-полимерного раствора под фронтом.

Сравнение молекулярно-массовых характеристик полимера, не участвующего в конвективном массопереносе с растворенной частью, показывает, что у последнего среднечисленная ММ в ~ 6 раз больше, а ширина ММР значительно уже.

Подобное различие в молекулярно-массовых характеристиках невозможно объяснить представлениями [16] об участии инициатора (находящегося в транспортирующих каплях) в конвекции, поскольку при инициировании и полимеризации в охлажденных каплях полидисперсность должна быть существенно выше из-за гель-эффекта.

Данные рис. 3 и табл. 1 находят разумное объяснение в предположении, что после полного выгорания инициатора в зоне реакции времена жизни макрорадикалов увеличиваются, и вновь образованные макромолекулы по своим размерам значительно превышают средние размеры полимерных цепей. Поэтому естественно принять, что свертывается в клубки лишь та часть макромолекул, которая плохо совместима с собственной средой вследствие более высоких ММ. Поскольку локальная плотность таких образований должна быть большие средней плотности среды, в конвективном массопереносе в первую очередь должны участвовать образованные клубки или же их агломераты, приводя к своеобразной сепарации полимера, образованного в зоне реакции. В результате полимер, перешедший из-за конвективного массопереноса в мономерную среду, должен

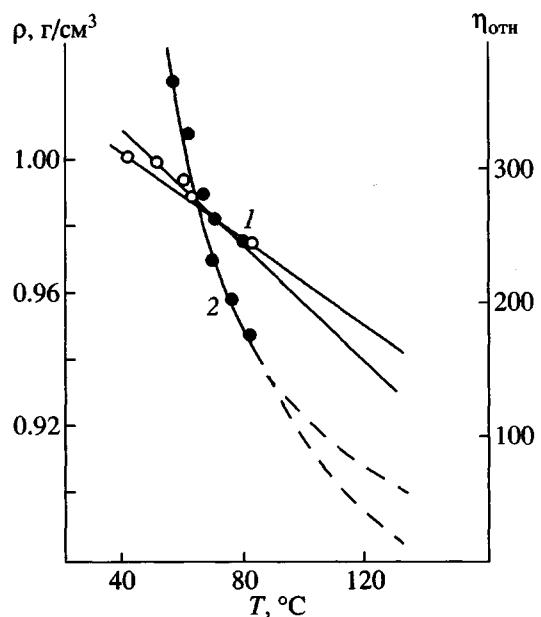


Рис. 4. Изменение плотности (1) и вязкости (2) 40%-ного раствора ПММА от температуры.

иметь существенно более высокую ММ и меньшую полидисперсность.

В пользу подобных представлений косвенно свидетельствуют результаты работ [34–36], где при синтезе полимеров, ограниченно растворимых в собственных мономерах (ММА, ТГМ-3 и т.д.), происходит микрогетерогенизация реакционной среды, интенсивность которой зависит от температуры, концентрации и природы инициатора и мономера. Прямыми доказательством могут служить результаты работы [37], где показано значительное отличие некоторых свойств полиакриламидов, синтезированных в покое и в поле центробежных сил.

Наши представления о своеобразной сепарации полимера подтверждаются данными по молекулярно-массовым характеристикам полимера, как растворенного в MMA (табл. 1), так и осевшего на дно реактора. Как видно из табл. 1, среднечисленная ММ нерастворенного ПММА в ~40 раз выше, чем полимера, не участвующего в конвективном массопереносе, а полидисперсность значительно меньше. Необходимо отметить, что при рассмотренном механизме гравитационный конвективный массоперенос и интенсивность его проявления будут определяться двумя факторами, включающими как различие локальных плотностей клубковых образований от средней плотности реакционной и мономерной сред, так и вязкостью последней. Если первый фактор влияет лишь на скорость нуклеации клубковых образований и яв-

ляется необходимым условием для конвективного массопереноса, то от вязкости мономерной среды под фронтом зависит скорость перемещения клубковых ансамблей под воздействием гравитационного поля.

Для достаточно вязких реакционных сред под фронтом скорость перемещения клубковых агломератов может оказаться ниже скорости распространения фронта. В данном случае горячие клубковые агломераты могут опережать фронт лишь до определенных слоев в зоне разогрева, где понижение температуры и, следовательно, увеличение вязкости уменьшает скорость их перемещения. В результате в системе может прекратиться конвективный массоперенос, но при этом за счет дополнительного теплоприхода в зону разогрева и увеличения температуры скорость распространения полимеризационного фронта может расти.

Таким образом, различие плотностей в зоне реакции и мономерной среды, а также вязкость последней могут иметь важное значение как для выяснения самого механизма конвективного массопереноса и поиска возможных путей его регулирования, так и для понимания особенностей влияния интенсивности массопереноса на динамику распространения полимеризационных волн и их устойчивость. Поэтому для смеси полимер–мономер, полученной непосредственно после проведения фронтальной полимеризации до конца, измеряли зависимости плотности и относительной вязкости от температуры (рис. 4). Глубина превращения составляла 40%. Для сопоставления с данными рис. 4 отдельно готовили 5% и 10%-ные растворы ПММА в MMA и определяли плотность ( $\rho_5, \rho_{10}$ ) и вязкость ( $\eta_5, \eta_{10}$ ) при комнатной температуре, значения которых были соответственно равны:  $\rho_5 = 0.95 \text{ г}/\text{cm}^3, \rho_{10} = 0.963 \text{ г}/\text{cm}^3, \eta_5 = 1.50, \eta_{10} = 3.12$ . Сравнение значений  $\rho_5$  с кривой 1 на рис. 4 показывает, что при 120–125°C, что соответствует предельной температуре тепловых волн (рис. 2, 3), плотность 5%-ного раствора ПММА практически совпадает со средней плотностью полимер–мономерной смеси в зоне реакции. Эти результаты подтверждают предположение о том, что в конвективном массопереносе участвуют макромолекулы не любых размеров, а лишь та их часть, которая, образуя клубковые агломераты, обеспечивает более высокую локальную плотность, чем средняя плотность продуктов полимеризации в зоне реакции.

Плотность 10%-ного раствора ПММА в MMA больше средней плотности полимер–мономерной смеси, находящейся в зоне реакции (рис. 4, кривая 1), а вязкость при этом меньше вязкости

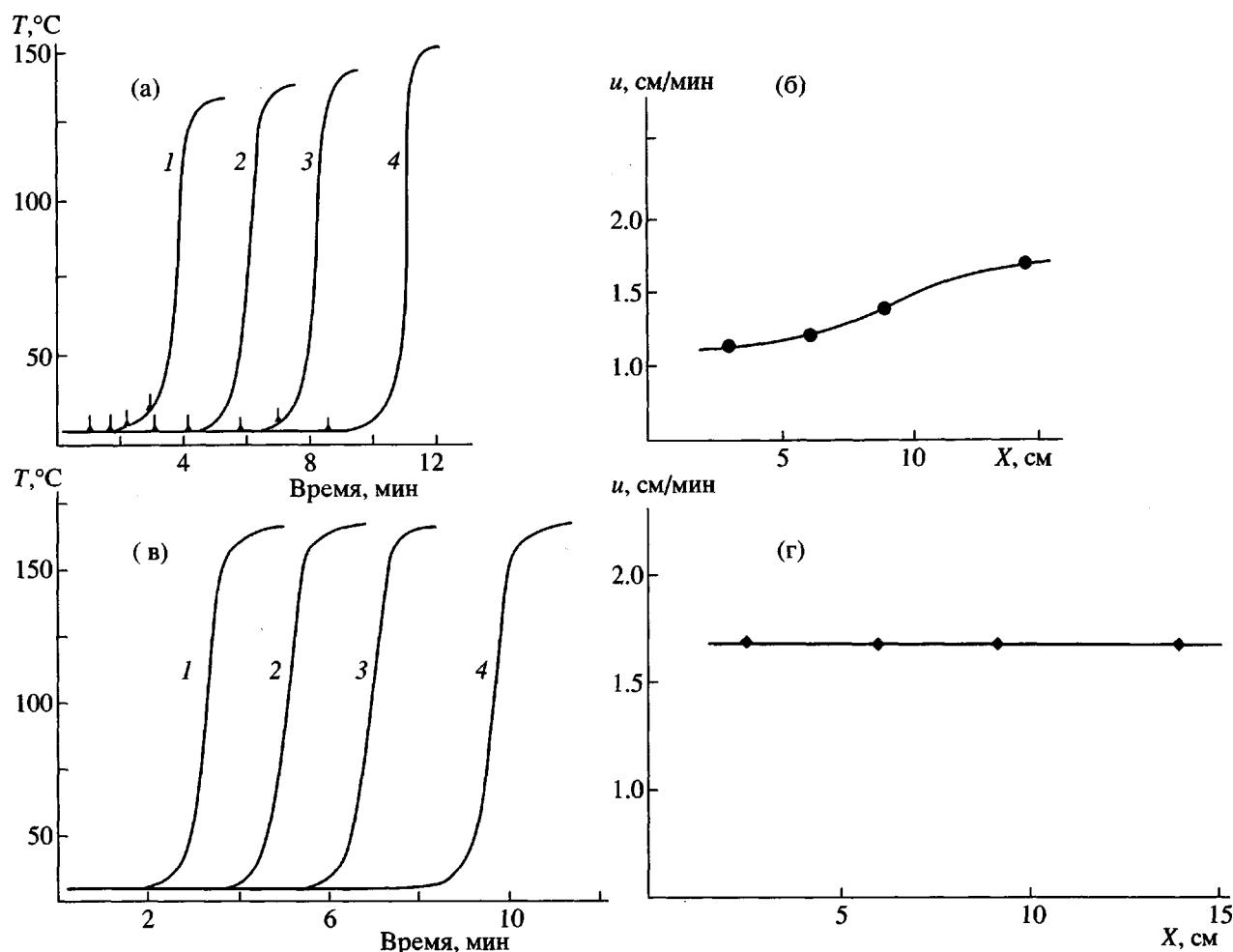


Рис. 5. Профили температур (а, в) и изменение скорости фронта по длине реактора (б, г). Расположение термопар то же, что и на рис. 2, 3.  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ , [ДЦПК] = 0.01 моль/л; ПММА – 5 (а, б) и 10 мас. % от количества мономера (в, г).

последней в 10 раз, но примерно втрое больше вязкости чистого мономера.

Полученные результаты косвенно подтверждают данные рис. 3 и табл. 1 о том, что по мере увеличения количества растворенного полимера в мономере интенсивность конвективного массопереноса уменьшается, а при достижении 8–10% вовсе прекращается. Важную роль здесь играет вязкость мономерной среды, находящейся под фронтом. Для прямого подтверждения сделанных выводов фронтальную полимеризацию проводили в 5%- и 10%-ных растворах полимера в MMA. Соответствующие профили температур и изменение скорости фронта по длине реактора приведены на рис. 5.

На рис. 5а и 5б обращают на себя внимание два важных момента. С самого начала фронта частота наблюдаемых низкотемпературных возмуще-

ний меньше, чем на рис. 3; при этом по мере удаления фронта от начала реактора они проявляются реже, а на расстояниях 10–12 см их вовсе нет. Кроме того, наличие в исходной реакционной смеси растворенного полимера приводит к изменению структуры тепловых волн, а именно, наблюдается увеличение крутизны температурных профилей, а предельная температура тепловых волн (рис. 5а, 5б) и скорость распространения фронта (рис. 5в, 5г), вопреки ожиданиям, не постоянна, а возрастает по направлению фронта.

Полученные экспериментальные данные находят свое разумное объяснение в рамках рассмотренного нами механизма конвективного массопереноса.

Действительно, уменьшение частоты низкотемпературных неоднородностей, а затем и их полное прекращение связано с увеличением вяз-

**Таблица 2.** Изменение выхода и молекулярно-массовых характеристик ПММА по направлению распространения фронта при наличии в исходной смеси 5%, 10% растворенного ПММА

$X_{\text{фр}}$ , см	Добавки полимера, %	$\alpha$	$T_{\text{пр}}$ , °C	Общее количество образованного полимера, г	Количество растворенного в мономере полимера, %	$(\bar{P}_n)_1 \times 10^{-4}$	$(\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n})_1$	$(\bar{P}_n)_2 \times 10^{-5}$	$(\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n})_2$
4	5	0.47	133	13.0	5.41	5.0	3.2	5.7	1.60
8	5	0.51	139	27.6	6.20	5.2	3.3	5.6	1.50
11	5	0.54	146	39.0	7.6	5.3	3.4	6.0	1.50
13	5	0.55	154	51.0	10	6.1	3.9	7.2	1.40
16	5	0.58	—	59.0	10	7.0	4.1	7.3	1.38
4	10	0.64	162	18	—	7.45	4.6	—	—
8	10	0.63	162	36	—	7.3	4.3	—	—
11	10	0.65	162	49	—	7.5	4.5	—	—
16	10	0.64	162	72	—	7.3	4.5	—	—

кости мономерной среды под фронтом за счет как заранее добавленного в мономер полимера, так и растворения в этой среде новых порций полимера, появившихся там в результате конвективного массопереноса.

Увеличение предельных температур полимеризационных волн (рис. 5а, 5б) и скорости фронта (рис. 5в, 5г) опять же связано с изменением вязкости мономерной среды по ходу их распространения. А именно, либо пропорционально увеличению вязкости имеет место усиление гель-эффекта, либо, как уже было отмечено, горячие клубковые агломераты, попадая из зоны реакции в относительно холодные и более вязкие слои, застревают там, разогревая их за счет своего тепла. В итоге увеличение температуры зоны разогрева приводит к возрастанию скорости полимеризации и предельной температуры.

Из рассмотренных вариантов, по всей вероятности, определяющим является влияние гель-эффекта на скорость фронта и на предельную температуру полимеризационных волн. Об этом свидетельствуют данные по фронтальной полимеризации MMA в цилиндрическом реакторе с радиально-симметричными потоками [31–33]. Иная картина (рис. 5в, 5г) при добавлении 10% ПММА в исходную реакционную смесь. Как видно из рис. 5в, 5г, наблюдается стационарный фронт и на температурных профилях отсутствуют низкотемпературные возмущения, что указывает на нивелирование конвективного массопереноса.

Сама скорость фронта (рис. 5г) остается постоянной по всей длине реактора.

Для подтверждения развиваемых нами концепций представляет определенный интерес исследование влияния добавок полимера на глубину превращения, на молекулярно-массовые характеристики полимера, не участвующего и участвующего в конвективном массопереносе, и на его концентрацию. Поэтому по аналогии с опытами, результаты которых приведены в табл. 1, фронтальную полимеризацию проводили в реакционных смесях с 5%- и 10%-ным содержанием ПММА. По ходу распространения анализировали как продукты полимеризации, находящиеся в зоне и за зоной реакции, так и мономерную массу под зоной реакции. Полученные таким образом значения глубины превращения  $\alpha$ , предельной температуры волны  $T_{\text{пр}}$ , ММ, полидисперсностей в зависимости от удаленности фронта  $X_{\text{фр}}$  от начала реактора приведены в табл. 2.

Как и следовало ожидать, при добавлении 5% ПММА в исходную реакционную смесь по мере продвижения полимеризационного фронта к концу реактора глубина превращения растет и в конце достигает 58%. Подобное изменение глубины превращения связано с усилием гель-эффекта вследствие возрастания количества растворенного ПММА, перешедшего в мономерную среду из-за конвективного массопереноса. Интересно, что доля полимера, участвующего в конвективном массопереносе, уменьшается и на расстоянии ~11–12 см от начала реактора становится равной

нулю. Эти результаты, наряду с данными по изменению вязкости и плотности в зоне реакции и в мономерной среде, наглядно подтверждают наши наблюдения о том, что при наличии 8–10% растворенного ПММА в мономере, конвективный массоперенос практически подавляется. В этом определяющую роль играет вязкость мономерной массы под фронтом. Действительно, как видно из данных табл. 2, при добавке 10% полимера в исходную смесь концентрация полимера в мономере по направлению полимеризационного фронта остается той же, что однозначно свидетельствует об отсутствии конвективного массопереноса.

Отметим, что наличие в исходной реакционной смеси 10% растворенного полимера еще больше усиливает гель-эффект, в результате глубина превращения достигает 63–65%. По этой же причине среднечисленные ММ полимера растут.

Некоторое увеличение полидисперсности оставшегося в зоне реакции полимера при добавлении ПММА (5%) свидетельствует о том, что с увеличением плотности и вязкости мономерной среды в конвективном массопереносе участвует полимер с содержанием макромолекул больших размеров, по сравнению со случаем без добавок ПММА (табл. 1). По этой же причине полимер, перешедший из зоны реакции в мономерную среду, вследствие конвективного массопереноса имеет меньшую полидисперсность.

Значительное расширение ММР при добавках 10% полимера в условиях отсутствия гравитационного конвективного массопереноса, очевидно, связано с образованием и накоплением высокомолекулярной фракции ПММА в реакционной зоне после полного "выгорания" инициатора.

Таким образом, полученные нами результаты позволяют заключить, что механизм конвективного массопереноса, имеющего место при получении термопластических полимеров (особенно ограниченно растворимых в собственных мономерах) в условиях фронтальной полимеризации включают в себя по крайней мере две последовательные стадии: 1) первоначальное образование клубковых агломератов из высокомолекулярной фракции полимера с дальнейшим их выделением из собственной среды вследствие более высокой локальной плотности по сравнению со средней плотностью общей массы в зоне реакции и 2) конвективный массоперенос этих образований из зоны фронта в мономерную среду под воздействием естественной гравитации. При этом интенсивность проявления конвективного массопереноса определяется вязкостью непрореагировавшей реакционной массы, находящейся под фронтом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 5. С. 1131.
- Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 3. С. 160.
- Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 3. С. 625.
- Ениколопян Н.С., Кожушнер М.А., Ханукаев Б.Б. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. № 3. С. 612.
- Алексанян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Прут Э.В., Давтян С.П., Шкадинский К.Г., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 4. С. 913.
- Сурков Н.Ф., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 3. С. 141.
- Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 3. С. 657.
- Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 2. С. 379.
- Вольперт В.А., Давтян С.П. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 1. С. 62.
- Давтян С.П., Жирков П.А., Вольфсон С.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 251.
- Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 4. С. 909.
- Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П. // Физика горения и взрыва. 1985. № 4. С. 46.
- Бабаджанян А.С., Сурков Н.Ф., Сегаль А.С., Жижин Г.В., Давтян С.П. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 10. С. 142.
- Pojman J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 16. P. 6284.
- Nagy I.P., Pojman J.A. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 200. № 1/2. P. 147.
- Pojman J.A., Greven R., Khan A., West W. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 18. P. 7466.
- Pojman J.A., Nagy I.P., Salter C. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 23. P. 11044.
- Nagy I.P., Sike I., Pojman J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 12. P. 3611.
- Pojman J.A., Illyashenko V.M., Khan A.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1996. V. 92. № 16. P. 2825.
- Khan A.M., Pojman J.A. // Elsevier Trans J. 1996. V. 4. № 8. P. 253.
- Bowden G., Garbey M., Illyashenko V.M., Khan A.M., Pojman J.A., Solovyov S.E., Taik A., Volpert V. // J. Phys. Chem. 1996. V. 101. № 4. P. 678.

22. Pojman J.A., Fortenberry D.I., Ilyashenko V.M. // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 1997. V. 6. № 3. P. 355.
23. Ilyashenko V.M., Pojman J.A. // Chaos. 1998. V. 8. № 1. P. 285.
24. Pojman J.A., Gunn G., Patterson Ch., Owens J., Simmons Ch. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 20. P. 3927.
25. Давтян Д.С., Тоноян А.О., Багдасарян А.Э., Давтян С.П. Особенности фронтальной сополимеризации  $\epsilon$ -капролактама с  $\omega$ -додекалактамом и физико-механические свойства сополимеров. Препринт Государственного инженерного университета Армении. Черноголовка, 1998.
26. Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П. // Физика горения и взрыва. 1988. № 6. С. 77.
27. Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н. // Физика горения и взрыва. 1989. № 1. С. 27.
28. Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Вольперт Вл.А., Давтян С.П. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 899.
29. Бостанджиян С.А., Шуликовская М.В., Давтян С.П. // Теорет. основы хим. технологии. 1989. Т. 23. № 3. С. 340.
30. Малкин А.Я., Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 5. С. 759.
31. Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Абросимов А.Ф., Савченко В.И. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 232.
32. Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Абросимов А.Ф., Савченко В.И. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 242.
33. Давтян С.П., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Савченко В.И. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 249.
34. Кочервинский В.В., Карапетян З.А., Роцупкин В.П., Смирнов Б.Р., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2425.
35. Роцупкин В.П., Озерковский Б.В., Калмыков Ю.Б., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 699.
36. Левинский А.Н., Менсов С.Н., Дьячков А.И., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1917.
37. Briskman V., Kostarev K., Moshev V., Guseva L., Mashinsky A., Nechitailo G. // 33 Aero-space Sciences Meeting and Exhibit "On Gravity Dependence of Polymerization". Reno, 1996.

## The Mechanism of Convective Mass Transfer during the Frontal Radical Polymerization of Methyl Methacrylate

D. S. Davtyan\*, A. E. Bagdasaryan\*\*, A. O. Tonoyan\*\*, Z. A. Karapetyan\*\*,  
and S. P. Davtyan\*\*

\*International Corporation Institute, Moscow, Russia

\*\*State Engineering University, ul. Teryana 105, Erevan, 375009 Armenia

**Abstract**—A mechanism of the gravitational convective mass transfer from reaction zone to monomer medium was studied in the case of a frontal polymerization process in methyl methacrylate (MMA), with the conversion front propagating downward along the vertical axis. The mass transfer proceeds in two stages. In the first stage, coil agglomerates are formed from a high-molecular fraction. In the second stage, these agglomerates are transferred by convection from the reaction front region to the monomer medium under the action of the gravitational field. The degree of the convective mass transfer manifestation depends on the viscosity of a nonreacted mass occurring beneath the reaction front.