

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2002, том 44, № 10, с. 1733–1740

СИНТЕЗ  
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.952:547.39

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ НА ФРОНТАЛЬНЫЙ РЕЖИМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА<sup>1</sup>

© 2002 г. В. В. Иванов, Е. В. Стегно, В. П. Мельников, Л. М. Пущаева

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 11.09.2001 г.  
Принята в печать 17.12.2001 г.

В системе MMA–ДАК–полимерный ингибитор, не совместимый с ПММА, в зависимости от присутствия и свойств затравки, наличия полимера в исходной смеси и других факторов могут реализовываться различные режимы полимеризации: однородная полимеризация с продолжительным периодом индукции, устойчивая фронтальная мода, возникающая практически без периода индукции и неустойчивая фронтальная мода, которая завершается полимеризацией одновременно во всем объеме образца выше границы фронтального режима. Выполнена серия кинетических экспериментов с использованием полимерного ингибитора – сополимера метакриловой кислоты с бутилметакрилатом, содержащего присоединенные по карбоксильным группам нитроксильные радикалы, и дана количественная трактовка причин так называемого “сыва в объем” режима фронтальной полимеризации.

При радикальной полимеризации в системе MMA–ДАК–полимерный ингибитор, несовместимый с ПММА, при введении в образец затравки (блочного полимера или полимерного геля) в системе реализуется реакция типа бегущей волны [1–4]. Наряду с тепловым механизмом фронтальной полимеризации [5–9] данный процесс представляет собой характерный случай фронтальной полимеризации, управляемый законами нелинейной динамики. Следует подчеркнуть, что в общем случае волновой характер полимеризации не обязательно связан с механизмами, описываемыми уравнениями нелинейной динамики. Более простые механизмы реализуются при фрон-

тальной фотополимеризации [10–15] и в некоторых вариантах вынужденной полимерационной волны [16].

Согласно предложенной ранее модели [4] механизм фронтальной моды полимеризации в системе MMA–ДАК–полимерный ингибитор состоит из трех последовательных стадий: диффузии мономера в полимерный гель, вытеснения ингибитора из геля MMA–ПММА в отдельную микрофазу с потерей им ингибирующей способности и химической реакции полимеризации в зоне, не содержащей ингибитора в активной форме. Полимеризация в этом случае протекает в диффузионно-кинетической области [4]. В рассматриваемом случае название “диффузионная область” соответствует условию  $\frac{1}{k_{ch}} \gg \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_{ph}}$ , где  $k_D$ ,  $k_{ph}$ ,  $k_{ch}$  – эффективные константы, соответствующие вкладам диффузии, процесса образования фазы, включающей полимерный ингибитор в неактив-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33119).

E-mail: vvivanov@cityline.ru (Иванов Владимир Владимирович).

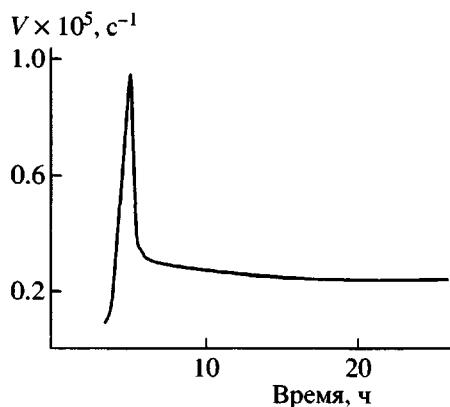


Рис. 1. Фронтальная мода полимеризации MMA (калориметрические данные). Затравка — гель MMA—ПММА (50 мас. %) с добавкой ДАК =  $= 2.0 \times 10^{-2}$  моль/л. По оси ординат отложены значения приведенной скорости (отнесенной к исходной концентрации мономера) в расчете на полный объем образца.

ной форме, и химической реакции полимеризации. Настоящая работа посвящена изучению условий формирования и стабильности фронтальной моды полимеризации в системе MMA—ДАК—полимерный ингибитор и дальнейшей детализации модели.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию MMA проводили при температуре 50°C с использованием ДАК в качестве инициатора. Полимерным ингибитором служил сополимер метакриловой кислоты (5 мол. %) и ее бутилового эфира (степень полимеризации ~100), в котором по карбоксильным группам присоединены нитроксильные радикалы. Стехиометрический коэффициент ингибитора  $\beta = 0.99$  [4].

Дозировку веществ осуществляли двумя способами: на вакуумной установке с удалением из системы следов кислорода и в токе аргона. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах,  $d \sim 0.5$  см, высота реакционной смеси  $h \sim 3$  см. Затравку ( $\sim 0.02$  г) помещали на дно ампулы. Кинетику полимеризации исследовали в дифференциальном калориметре ДАК-1-1А. При проведении опытов ампулы были ориентированы вертикально, в результате чего движение конверсионного профиля происходило снизу вверх. Пробы для определения локальной конверсии отбирали вдоль образца, отсчет вели от первоначальной границы за-

травки, высота каждой пробы составляла около 2 мм. Содержание мономера в пробе определяли гравиметрически после удаления мономера в вакууме. Начальные концентрации ДАК и полимерного ингибитора составляли  $2 \times 10^{-2}$  и  $3.3 \times 10^{-3}$  моль/л соответственно (в расчете на карбоксильные группы в исходном сополимере).  $T = 50^\circ\text{C}$ .

В рассматриваемой системе полимеризация (в зависимости от условий ее проведения) может осуществляться в трех различных режимах. В отсутствие затравки полимеризация блока MMA или MMA с добавками ПММА начинается после продолжительного (несколько часов) периода индукции и протекает однородно во всем объеме образца. Значение периода индукции при этом практически совпадает с расчетным, вычисленным по формуле, соответствующей мономолекулярному распаду инициатора

$$\tau = -\frac{1}{k_\beta} \ln \left[ \frac{2\phi[\text{ДАК}]_0 - \beta[\text{ПИН}]_0}{2\phi[\text{ДАК}]_0} \right] \quad (1)$$

(ПИН — полимерный ингибитор).

Рассчитанный по формуле (1) теоретический период индукции  $\tau = 21.94$  ч при значениях константы скорости распада ДАК (50°C)  $k_d = 1.82 \times 10^{-6}$  с<sup>-1</sup> и эффективности инициирования  $\phi = 0.61$  [17]. Экспериментальные значения периода индукции при полимеризации без затравки блока MMA и гелей MMA—ПММА (молекулярная масса ПММА  $M_n = 5 \times 10^5$ ) с содержанием ПММА 5, 10 и 30 мас. % составляли 22.5, 22.5 и 23.5 ч (при дозировке веществ в токе аргона период индукции увеличивается на ~0.5–1 ч).

Присутствие затравки, обычно представляющей собой гель MMA—ПММА, является необходимым условием начала фронтальной полимеризации. При наличии затравки фронтальный процесс начинается практически без периода индукции или с малым периодом индукции в том случае, если из системы не удален кислород. Полимер, образующийся при фронтальной полимеризации, содержит фракцию, которая существенно медленнее растворяется в MMA, чем ПММА, полученный при полимеризации без затравки. Это обстоятельство согласуется с вероятной звездообразной структурой некоторой части полимера, которая возникает в результате соединения нескольких полимерных радикалов с нитроксильными группами.

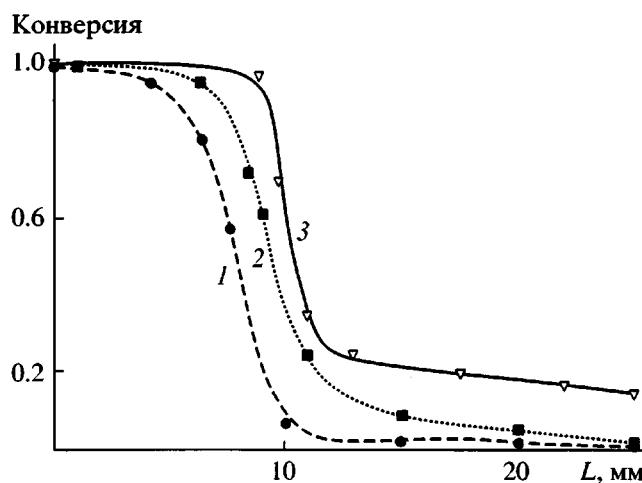


Рис. 2. Конверсионные профили ПММА. Затравка – гель ПММА (50 мас. %) с добавкой ДАК =  $2.0 \times 10^{-2}$  моль/л. Время полимеризации 21 (1), 25 (2) и 32 ч (3).

пами одной молекулы полимерного ингибитора. При фронтальной полимеризации движение границы фронта, соответствующей ~50% превращения, можно наблюдать визуально.

Типичная кривая тепловыделения для режима с затравкой показана на рис. 1. После окончания малого, по сравнению с теоретическим, периода индукции скорость полимеризации проходит через максимум. Максимальная скорость в экстремуме и его ширина могут существенно меняться в зависимости от состава и размеров затравки; в некоторых опытах экстремум практически отсутствовал. Существование максимума связано, по-видимому, с формированием конверсионного профиля. Причиной повышения скорости может быть более протяженная, по сравнению со стационарным участком, реакционная зона, т.е. область, в которой отсутствует полимерный ингибитор в активной растворенной форме [4]. После прохождения через максимум наблюдается достаточно продолжительная стадия с практически постоянной скоростью полимеризации (стационарный участок). Скорость фронтальной полимеризации на стационарном участке в ~20 раз ниже, чем максимальная скорость однородной полимеризации в условиях без затравки. Фронтальный характер полимеризации виден непосредственно на рис. 2, на котором приведены конверсионные профили, экспериментально измеренные при разных временах реакции.

Наличие затравки всегда инициирует фронтальный режим полимеризации. Однако при определенных условиях, не всегда контролируемых, в системе с затравкой происходит резкая смена

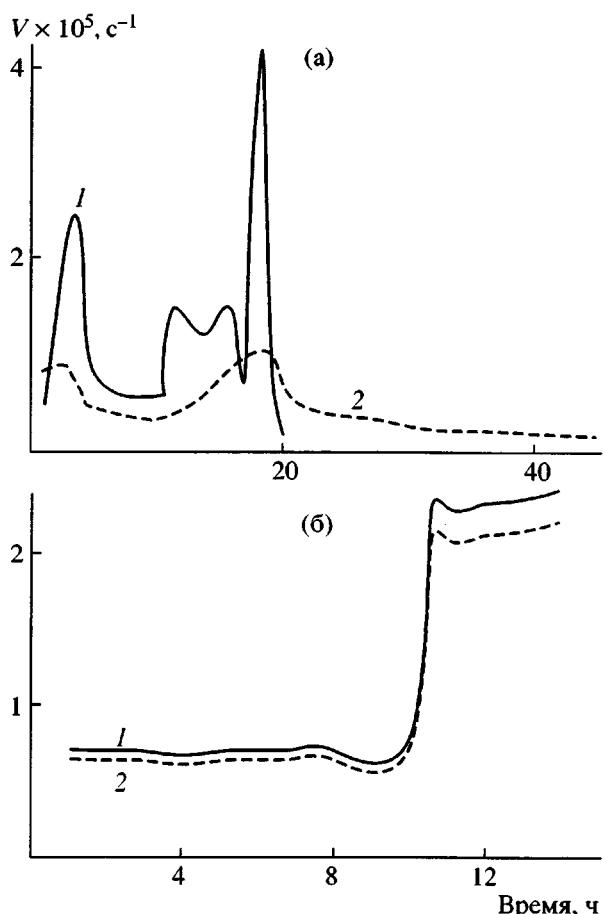
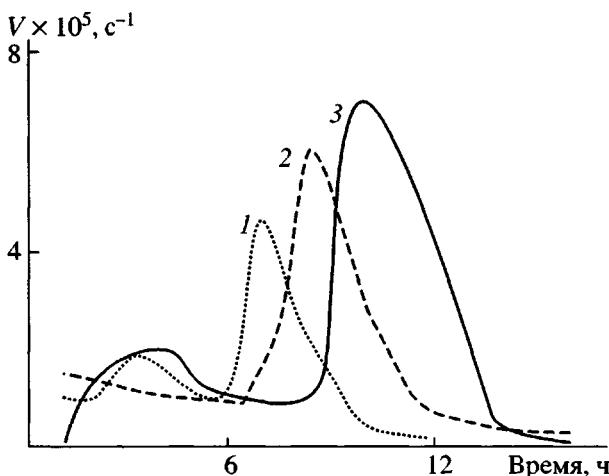


Рис. 3. Пример фронтальной полимеризации ММА со “срывом в объем” (калориметрические данные). а: Реакционная среда – гель MMA–ПММА (10% ПММА). 1 – затравка – гель MMA–ПММА (30 мас. %); 2 – затравка – гель MMA–ПММА (50 мас. %). б: Затравка – мелкодисперсное стекло. 1 – реакционная среда – гель MMA–ПММА (5% ПММА); 2 – реакционная среда – гель MMA–ПММА (10 мас. %). По оси ординат отложены значения приведенной скорости (отнесенной к исходной концентрации мономера) в расчете на полный объем образца.

текущего процесса, и диффузионно-контролируемая волновая мода реакции сменяется быстрой модой объемной полимеризации, которая протекает с высокой скоростью во всем объеме, расположенным выше достигнутой к этому моменту границы фронта (“срыв в объем”). В настоящей работе предпринята попытка экспериментального исследования условий возникновения и возможного механизма, объясняющего “срыв в объем”. С этой целью были выполнены эксперименты при варьировании условий, которые предположительно должны непосредственно влиять на срыв в объем, а также проведены расчеты диффузионного по-



**Рис. 4.** Влияние состава затравки на “срыв в объем”. Реакционная среда – гель MMA–ПММА (10% ПММА); затравка – MMA–ПММА с содержанием MMA 70% (1), 30% (2), 0% (3). Для блока ПММА приведены данные опыта, в котором не наблюдался “срыв в объем”.

ведения системы (в отсутствие реакции), чтобы получить представление о вероятных скоростях транспорта компонентов системы.

Типичное кинетическое поведение системы со “срывом в объем” показано на рис. 3а. Совершенно очевидно, что “срыв в объем” – это прямое свидетельство того факта, что полимерный ингибитор тем или иным образом выводится из сферы активного действия. Разница во временах “дезактивации” полимерного ингибитора в разных частях образца при “срыве в объем” намного меньше максимально возможного времени фронтального режима полимеризации, равного теоретическому периоду индукции. Таким образом, необходимо понять, как происходит дезактивация полимерного ингибитора в стационарном режиме при распространении фронта полимеризации и в условиях “срыва в объем”.

Прежде всего, была предпринята попытка найти условия, при которых “срыв в объем” обязательно происходит, т.е. отсутствие бифуркационной природы процесса. Воспроизводимыми условиями реализации данного события оказалась комбинация добавления в исходную систему ПММА в количестве 5–30% с одновременным использованием в качестве затравки геля MMA–ПММА (30–70% ПММА), не содержащего инициатора. Было установлено, что одного добавления ПММА недостаточно для получения стабильной картины “срывов в объем”. Модификация затравок, а именно, исключение MMA из числа компо-

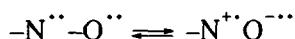
нентов (блок ПММА) или добавление ДАК в той же концентрации, что и в основной реакционной массе, к гелю MMA–ПММА приводили к резкому снижению вероятности срывов. При использовании в качестве затравки блока ПММА “срыв в объем” происходит лишь в ~50% случаев. С затравкой, содержащей ДАК, срыв в объем является исключением. Было установлено также, что такие не набухающие мелкодисперсные вещества, как измельченное стекло или углеводородные волокна, также могут служить затравкой, инициирующей фронтальную моду полимеризации. Присутствие затравок последнего типа в сочетании с использованием геля MMA–ПММА в качестве основной системы тоже оказывается достаточным условием, при котором срыв в объем происходит регулярно. Пример фронтальной полимеризации со “срывом в объем” при инициировании полимеризации мелкодисперсным стеклом показан на рис. 3б.

Подчеркнем, что, как уже отмечалось выше, в отсутствие затравки одного лишь добавления ПММА в систему MMA–ДАК–полимерный ингибитор оказывается недостаточным для дезактивации полимерного ингибитора. Независимо от концентрации добавленного ПММА, полимеризация начинается лишь по истечении совпадающего с теоретическим периода индукции и протекает однородно во всем объеме образца.

В опытах, когда исходная реакционная среда и затравка представляли собой гели MMA–ПММА, удается проследить, как содержание полимера в затравке влияет на время начала “срыва в объем” после фронтальной полимеризации. Последний наступает тем позже, чем больше содержание ПММА в затравке (рис. 4).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем перейти к возможной модели срывов в объем, рассмотрим некоторые дополнительные вопросы. Нитроксильную группу полимерного ингибитора можно представить резонансной формулой



Вклад дипольной структуры обуславливает диполь–дипольное взаимодействие с карбонильными группами MMA и ПММА; относительное количество диполь–дипольных связей в первом приближении пропорционально отношению концентраций

мономера и полимера. Возможно также образование лабильных химических связей при взаимодействии нитроксильных групп с винильной группой MMA:



По-видимому, именно наличие связей последнего типа способствует растворению полимерного ингибитора в MMA. Таким образом, в смесях MMA–полимерный ингибитор и MMA–ПММА–полимерный ингибитор нитроксильные группы связаны в основном с молекулами MMA. Поэтому, несмотря на несовместимость сополимера полимерного ингибитора с ПММА [18], полимерный ингибитор оказывается растворим в смесях MMA–ПММА с достаточно высоким содержанием MMA. Растворенный полимерный ингибитор является сильным ингибитором, поэтому полимеризация в указанных системах не начинается вплоть до полного исчерпания нитроксильных групп полимерного ингибитора при рекомбинации с радикалами, образующимися при термораспаде ДАК.

Полезно также рассмотреть диффузионное поведение системы, содержащей затравку MMA–ПММА. Обычный способ оценки характерного времени диффузии как  $t \sim x^2/D$  в данном случае не приемлем, так как диффузия протекает в системе с существенно изменяющейся вязкостью. Для моделирования диффузионной картины в образце использовали экспериментальную зависимость относительного коэффициента диффузии от доли MMA в смеси MMA–ПММА [19], которую экстраполировали формулой

$$D(M)/D_0 = 10^{-63.056(1/(x+0.0001)^{0.015}-1)}, \quad (2)$$

где  $m$  – доля MMA. Экстраполяционная кривая приведена на рис. 5. Для нахождения абсолютной величины  $D(M)$  определяли  $D_0$ . С этой целью экспериментально исследовали диффузию в образце, нижний слой которого (2.7 см) представлял собой 50%-ный гель MMA–ПММА (ПММА получен блочной полимеризацией MMA), над которым находился слой чистого MMA (1 см). Через 4 и 5.5 ч измеряли количество ПММА в верхней части (0.4 см) образца. Результаты сравнивали с расчетными значениями, полученными численным решением прямой диффузионной задачи

$$\frac{\partial M(x,t)}{\partial t} = D(M) \frac{\partial^2 M(x,t)}{\partial x^2} \quad (3)$$

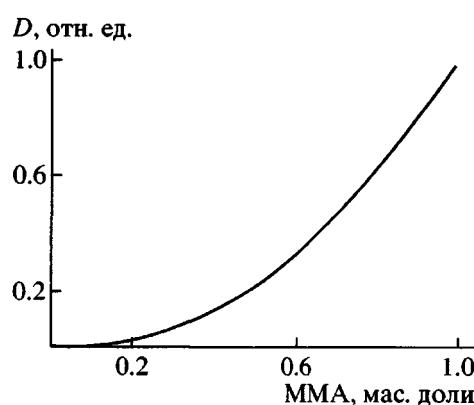


Рис. 5. Зависимость относительного коэффициента диффузии от доли MMA в системе MMA–ПММА.  $D_{\text{отн}} = D(m)/D_0$ . Точки – экспериментальные данные [18], кривая соответствует экстраполяции по формуле (2).

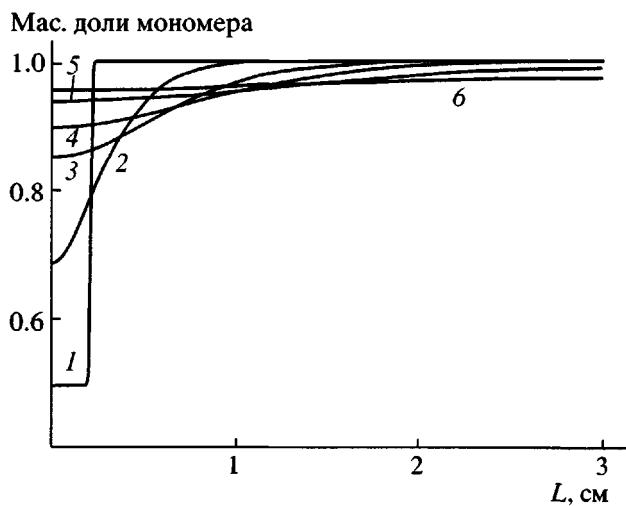


Рис. 6. Диффузия MMA в образце с затравкой 50%-ного геля MMA–ПММА в отсутствие реакции. Расчет по уравнению (3) с  $D_0 = 3.6 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . Времена диффузии 0 (1), 0.4 (2), 1.6 (3), 3.2 (4), 8 (5), 16 ч (6).

при разных  $D_0$  с начальными условиями, соответствующими эксперименту,  $m = M/M_0$  (без учета контракции). Численные расчеты были выполнены с использованием программного обеспечения “Математика 4.1”. Найденное значение  $D_0$  составляет  $(3.6 \pm 0.4) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . Используя значение  $D_0 = 3.6 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , была рассчитана диффузионная картина в образце с затравкой 50%-ного геля MMA–ПММА в отсутствие полимеризации (рис. 6). Из приведенного рисунка видно, что ПММА может появляться в верхних слоях образца через 8–10 ч.

Чтобы получить представление о распределении нитроксильных групп в исходной реакционной смеси, оценим размер клубка полимерного ингибитора и расстояние между клубками. При варьировании величины сегмента Куна в молекуле полимерного ингибитора от одного до пяти звеньев бутилового эфира метакриловой кислоты среднеквадратичный размер клубка молекулы полимерного ингибитора выше  $\theta$ -точки,  $\sqrt{N} r$ , ( $N$  – число сегментов Куна в молекуле,  $r$  – длина одного сегмента) среднеквадратичный радиус молекулы полимерного ингибитора изменяется от  $\sqrt{100} \times 1.5 \times 10^{-8} \sim 1.5 \times 10^{-7}$  до  $\sqrt{100/5} \times 5 \times 1.5 \times 10^{-8} \sim 3.3 \times 10^{-7}$  см. В одном кубическом сантиметре реакционной смеси содержится  $6 \times 10^{23} \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{20}$  молекул полимерного ингибитора, так что на одну молекулу приходится объем  $1.7 \times 10^{-21}$  см<sup>3</sup>. Среднее расстояние между молекулами можно оценить как  $\sqrt[3]{1.7 \times 10^{-21}} \sim 1.2 \times 10^{-7}$  см. Таким образом, размер клубка молекулы полимерного ингибитора сопоставим с расстоянием между клубками, так что распределение нитроксильных групп в исходной смеси должно быть достаточно однородным.

Приведенные выше экспериментальные данные и оценки позволяют предложить модель фронтальной полимеризации, в которой появляется возможность “срывов в объем”. Рассмотрим начало процесса в системе с затравкой. Если затравка содержит инициатор, то полимеризация начинается в ней сразу после повышения температуры; если в затравке нет инициатора, то полимеризация в ней начинается после диффузии в нее инициатора, сопровождаемой диффузией мономера. В том случае, если содержание ПММА в затравке достаточно велико, полимерный ингибитор не диффундирует в затравку. При малой доле ПММА в затравке полимерный ингибитор диффундирует в нее со значительно меньшей скоростью, чем ММА, из-за различия в размерах молекул. В обоих случаях появляется пространственная область, в которую поступает мономер и в которой отсутствует ингибирование, что создает условия для полимеризации. На верхней границе реакционной зоны возможно столкновение между растущими полимерными радикалами и нитроксильными группами полимерного ингибитора с их рекомбинацией. Последний процесс ведет к тому, что молекулы полимерного ингибитора оказываются химически связаны с молекулами ПММА, с которыми они несовместимы. Таким образом, должен произойти коллапс отдельных молекул поли-

мерного ингибитора или выделение групп молекул полимерный ингибитор–ПММА в микрообъемы новой фазы. Результатом обоих процессов должна быть дезактивация полимерного ингибитора вследствие затруднения рекомбинации радикалов, образующихся при термораспаде ДАК с нитроксильными группами. Дальнейшая судьба дезактивированного полимерного ингибитора может быть двоякой.

Дезактивированный полимерный ингибитор может быть окклюдируван в геле ММА–ПММА и “застрять” в образовавшемся полимере. Другая возможность заключается в вытеснении дезактивированного полимерного ингибитора в верхнюю часть движущегося конверсионного профиля, в которой его растворимость выше из-за малого содержания ПММА. Данное рассмотрение может быть применено не только к началу процесса, но и к более поздним стадиям фронтальной модели, в которых происходит движение сформированного конверсионного профиля. Вероятно, именно структура и размеры передней кромки конверсионного профиля, в которой соседствуют активная и дезактивированная формы полимерного ингибитора, определяет характер процесса – фронтальный режим или “срыв в объем”. В том случае, если с самого начала процесса дезактивированный полимерный ингибитор практически полностью окклюдируется в образующемся ПММА, протекает нормальная фронтальная полимеризация. Однако если реализуются условия для постепенного вытеснения в ходе полимеризации все большего количества дезактивированного полимерного ингибитора на переднюю кромку движущегося конверсионного профиля, то ситуация меняется.

При достижении в верхнем слое некоторой критической концентрации полимерного ингибитора, активные молекулы полимерного ингибитора оказываются в условиях термодинамической несовместимости с окружением, в результате чего они коллапсируют или выделяются в отдельную микрофазу, делая нитроксильные группы недоступными для участия в актах игибирования. Результатом этого является начало полимеризации в этом слое. Достаточно небольшой степени превращения мономера, чтобы на верхней границе слоя произошла передача эстафеты “реакция полимерного ингибитора с растущим полимерным радикалом — стерическая дезактивация нитроксильных групп полимерного ингибитора — полимеризация”. Таким образом, возникает мода бегущей

полимеризационной волны, которая характеризуется высокой скоростью распространения и большой по сравнению с образцом шириной конверсионного профиля. Возникшая таким образом квазифронтальная мода проявляется экспериментально как "срыв в объем".

При использовании в качестве затравки мелкодисперсных твердых веществ стартовая картина несколько модифицируется. Возможен механизм, при котором молекулы полимерного ингибитора сорбируются на поверхности частиц затравки. При этом динамика процесса сорбции ингибитора – диффузия ингибитора к поверхности такова, что вблизи поверхности частиц возникают флюктуационные зоны, свободные от активного полимерного ингибитора. Это приводит к началу полимеризации. Дальнейшее течение процесса, т.е. фронтальная стадия и "срыв в объем" происходят согласно изложенной выше модели.

В качестве одной из рабочих гипотез "срыва в объем" первоначально рассматривали диффузию зародышей фазы полимерного ингибитора из затравки. Такой процесс потенциально согласуется с рассмотренной выше диффузионной картиной при использовании геля MMA–ПММА в качестве затравки. Однако, наблюдаемые "срывы в объем" с твердыми веществами в качестве затравок служат дополнительными аргументами против такого объяснения.

Таким образом, реализующиеся в системе MMA–ПММА–ДАК–полимерный ингибитор различные моды полимеризации зависят от присутствия и свойств затравки. В отсутствие затравки наблюдается пространственно однородная полимеризация с продолжительным периодом индукции, совпадающим с теоретическим. При введении затравки (затравками могут служить гели MMA–ПММА) полимеризация протекает в режиме бегущей волны. Фронтальный режим полимеризации может продолжаться либо до исчерпания полимерного ингибитора, либо в течение нескольких часов, после чего происходит "срыв в объем", т.е. одновременная полимеризация всей верхней части образца. "Срыв в объем" зависит от типа и состава затравки и от добавок ПММА к исходному MMA. Существенной чертой предложенной модели полимеризации является конкуренция между ок-

клюдированием полимерного ингибитора в геле MMA–ПММА и вытеснением его в верхние слои в химически связанном виде с ПММА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов Б.Р., Минько С.С., Лузинов И.А., Сидоренко А.А., Стегно Е.В., Иванов В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 161.
2. Иванов В.В., Стегно Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 314.
3. Иванов В.В., Стегно Е.В., Пущаева Л.М. // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 5. С. 140.
4. Иванов В.В., Мельников В.П., Пущаева Л.М., Стегно Е.В. // Хим. физика. 2001. Т 20. № 7. С. 114.
5. Чечило Н.М., Хвилицкий Р.Я., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 5. С. 1180.
6. Pojman J.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1996. V. 92. P. 2825.
7. Pojman J.A., Komlósi A., Nagy J.P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 16209.
8. Ilyashenko V. M., Pojman J.A. // CHAOS. 1998. V. 8. P. 285.
9. Goldfelder P.M., Volpert Vit.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M., Pojman J.A., Solovyov S.E. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 3474.
10. Воробьев А.Х., Гурман В.С. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. С. 148.
11. Genkin V. N. // Polym. Photochem. 1985. V. 6. P. 175.
12. Rylov B.L., Ivanov V.B., Ivanov V.V., Anisimov V.M. // Polymer. 1996. V. 37. № 25. P. 5695.
13. Иванов В.В., Рытов Б.Л., Иванов В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 5.
14. Иванов В.Б., Анисимов В.М., Рытов Б.Л., Иванов В.В. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 9. С.49.
15. Ivanov V. V., Decker C. // Polym. Int. 2001. Т. 1. № 3. С. 549.
16. Иванов В.В., Пущаева Л.М., Гусева Л.Р., Костарев К.Г. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1102.
17. Panke D. // Macromol. Theory Simul. 1995. V. 4. P. 759.
18. Чалых А.Е. // Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. С. 25.

## Influence of Reaction Conditions on the Frontal Polymerization of Methyl Methacrylate

V. V. Ivanov, E. V. Stegno, V. P. Mel'nikov, and L. M. Pushchaeva

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia*

**Abstract**—In the system MMA–AIBN–PMMA-incompatible inhibitor, different polymerization modes can be realized depending on the presence and properties of a priming, the presence of the polymer in the starting mixture, and other factors: uniform polymerization with a prolonged induction period, a stable frontal mode emerging without an induction period, and an unstable frontal mode that is completed by polymerization simultaneously throughout the bulk above the limit of the frontal regime. A set of kinetic experiments using a polymeric inhibitor, the methacrylic acid–butyl methacrylate copolymer containing nitroxide radicals attached to the carboxylic groups, was performed and the reasons for the change from the frontal to the bulk polymerization mode were quantitatively treated.