ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541(64+127):547.952

ФРОНТАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАК НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С. П. ДАВТЯН и Д. С. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении

Поступило 7 VII 1998

Приведен анализ литературы по фронтальной полимеризации различных мономеров в условиях отсутствия и наличия потоков исходных веществ и продуктов реакции. С некоторыми обобщениями результатов обсуждены теоретические и экспериментальные работы по фронтальной радикальной полимеризации в проточном цилиндрическом реакторе с радиально-симметричными потоками. Рассмотрены структура стационарных тепловых автоволн, влияние различных кинетических факторов на глубину превращения и молекулярно-массовые характеристики, возможность их регулирования, гидродинамические возмущения. Отдельные экспериментальные данные публикуются впервые.

Рис. 10, табл. 2, библ. ссылок 86.

1. О некоторых особенностях фронтальной полимеризации

Начало систематических исследований процессов фронтальной полимеризации относится к 70-м годам. В настоящее время в литературе достаточно много работ [1-40], посвященных исследованию закономерностей распространения фронта тепловых волн как процессов радикальной [1-32] и ионной [33-36] полимеризации, так и для поликонденсации эпоксидных соединений под действием аминов [37-40]. В этих работах изучено влияние высоких давлений [1-4], природы и концентрации ини-

циатора [3,32], мономера [2,11,25-27], начальной температуры реагентов и теплопотерь [4,32,33], гравитационного конвективного массопереноса полимерного расплава [16,31] на структуру тепловых волн, скорость распространения, глубину превращения, молекулярно-массовые характеристики и устойчивость тепловых полимеризационных автоволн.

Измеренные значения скорости распространения фронта полимеризации в зависимости от различных параметров процесса меняются в пределах 1-3 *см/мин*. При этом сама скорость фронта (U), независимо от прилагаемых к системе высоких давлений [3], природы мономера [11, 25-27], растворителя [26], является функцией начальной концентрации инициатора (I_0) и меняется по закону $U \sim I_0^n$, где в зависимости от природы инициатора принимает значения от 0,223 до 0,34. Если учесть, что ошибка определения составляет 5-7%, то подобное изменение трудно объяснить существующими представлениями теории радикальной полимеризации, и этот вопрос остается открытым по сей день.

Важным аспектом в теории и практике фронтальной полимеризации является вопрос предельной глубины превращения и молекулярно-массовых характеристик образовавшегося полимера.

Для любых высокотемпературных режимов (адиабатический [41-44], фронтальный [3, 11, 25-27]) полимеризации наблюдаемое на практике неполное превращение мономера в полимер имеет кинетическую природу. В ходе неизотермической полимеризации повышение температуры ускоряет реакцию распада инициатора вследствие более высокой энергии активации этой реакции. В результате интенсивное образование первичных радикалов увеличивает скорость бимолекулярной гибели цепей.

При прочих равных условиях для процессов фронтальной полимеризации предельная глубина превращения определяется природой инициатора и мономера. Так, она должна быть выше для инициаторов, имеющих более высокие энергии активации реакций их распада, а также для мономеров, способных образовывать разветвленные и сетчатые полимеры при высоких температурах. При образовании сетчатых полимеров подвижность макрорадикалов, связанных одним концом с полимерной сеткой, существенно ниже, чем у линейных цепей, что умень-

шает скорость бимолекулярной гибели цепей и соответственно увеличивается глубина превращения.

Подобным образом можно объяснить тот факт, что при фронтальной полимеризации метакриловой кислоты [28] и акриламида [25, 26], в отличие от метилметакрилата [2, 11], глубина превращения больше и достигает 0,6-0,9.

Глубина превращения в сильной степени зависит и от прилагаемых к системе высоких давлений. В работе [4] показано, что при фронтальной полимеризации метилметакрилата под давлением от 2 до 4 *кб* конверсия от 0,85 возрастет до практически полного превращения мономера в полимер. Учет лишь таких кинетических факторов, как давление и гель-эффект, позволил количественно описать [11] зависимость скорости фронта и глубины превращения от концентрации инициатора.

Другим важным аспектом процессов фронтальной полимеризации является устойчивость стационарных тепловых полимеризационных автоволн.

В фронтальных процессах возникают разнообразные нестационарные явления, приводящие к изменению во времени распространения 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 [45-58].

Для процессов фронтальной полимеризации в периодических условиях нестационарные эффекты в виде одно-, двух- и трехзаходных спиновых режимов впервые экспериментально обнаружены [21, 33] и теоретически описаны [35] при анионной активированной полимеризации ε-капролактама и теоретической полимеризации металломономеров. В дальнейшем на примере радикальной фронтальной полимеризации метакриловой кислоты было показано [28], что одномерная потеря устойчивости в виде периодических колебаний объясняется простым механизмом формирования геометрической формы фронта. В этой работе специальными измерениями было также показано, что в зависимости от температуры реагирующей жидкости непосредственно перед фронтом могут возникнуть не только

одно-, двух- и трехзаходные, но и многозаходные спиновые режимы распространения полимеризационных автоволн.

Потеря устойчивости стационарных полимеризационных автоволн и вырождение фронтальных режимов может произойти [16,31] и вследствие гравитационного конвективного массопереноса более плотного полимеризационного расплава из зоны реакции в мономерную среду при распространении фронта вертикально, сверху вниз.

Отметим, что фронтальная полимеризация в периодических системах представляет определенную практическую ценность как более простой способ химического формирования изделий различной геометрии [59] и для получения полимерных композиций с теплохромными [24] или другими свойствами.

Особую значимость фронтальная полимеризация приобретает в условиях непрерывного осуществления процесса. 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 сечению трубы в приосевой части реактора образуется сильно вытянутая струя мономерной жидкости [60], которая, дойдя до конца реактора, покидает его, не прореагировав.

Полимеризация в трубчатом реакторе исследована в работах [61-64]. В стационарной постановке изучена также задача, где проведено усреднение по сечению: температуры, глубины превращения и концентрации инициатора без учета [65] и с учетом [66] осевой теплопередачи.

Несомненное преимущество перед трубчатым должны иметь реакторы фронтальной полимеризации с радиально-симметричными потоками исходных веществ и продуктов реакции, в частности, реакторы, имеющие цилиндрическую симметрию. Здесь активная зона реактора расположена между двумя коаксиальными цилиндрами. Практически это осуществляется следующим образом. Смесь мономера с инициатором подается в цилиндрический реактор фронтального действия через перфорированную трубку, окружающую центральную вертикальную ось симметрии, а продукты реакции отбираются через проницаемую наружную цилиндрическую поверхность. Ра-

диальная симметрия устраняет неравномерность времен пребывания в реакторе отдельных компонентов реагирующей смеси, что должно привести к улучшению свойств образовавшегося полимера.

Фронтальная полимеризация в цилиндрическом проточном реакторе при радиально-симметричной подаче исходных реагентов и продуктов реакции теоретически и экспериментально исследована в работах [67-75].

В данной работе рассмотрена обобщенная кинетическая модель фронтальной радикальной полимеризации в цилиндрическом реакторе, приближенно-аналитическими и численными методами проведен краткий анализ этой модели. Более подробно представлены результаты экспериментальных исследований фронтальной полимеризации метилметакрилата в цилиндрическом реакторе с обсуждением структуры тепловых волн, возможностей регулирования глубины превращения, молекулярно-массовых характеристик и устойчивости стационарных тепловых автоволн к разнохарактерным возмущениям.

2. Постановка задачи и краткий анализ некоторых результатов

Фронтальную полимеризацию в цилиндрическом реакторе рассмотрим как для простых реакций нулевого и первого порядка, так и для трехслойной радикальной полимеризации виниловых мономеров:

$$\begin{aligned} I &\xrightarrow{k_i} 2R \\ R + M &\xrightarrow{k_p} R \\ R + R &\xrightarrow{k_t} P \end{aligned} \qquad (1)$$

В принятых в теории горения обозначениях система нестационарных дифференциальных уравнений, описывающих процесс полимеризации в цилиндрическом проточном реакторе для конденсированных исходных веществ и продуктов реакции, в двумерной постановке имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\chi}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \frac{\chi}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} - U \frac{r_0}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + q\Phi(a,t) \qquad (2)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -U\frac{r_0}{r}\cdot\frac{\partial a}{\partial T} - \Phi(a,t), \qquad (3)$$

где функция $\Phi(a,t)$ описывает кинетику реакции нулевого или первого порядка.

Для процессов трехстадийной радикальной полимеризации виниловых мономеров уравнение (3) необходимо заменить системой уравнений, описывающих расход инициатора (I) и мономера (M), а также изменение концентрации макрорадикалов (R) по кинетической схеме (1).

$$\begin{aligned}
\frac{\partial I}{\partial t} &= -U\frac{r_0}{r}\cdot\frac{\partial I}{\partial r} - 2fk_t I \\
\frac{\partial M}{\partial t} &= -U\frac{r_0}{r}\cdot\frac{\partial M}{\partial r} - k_p RM \\
\frac{\partial R}{\partial t} &= -U\frac{r_0}{r}\cdot\frac{\partial R}{\partial r} + 2fk_t I - k_t R^2
\end{aligned} \qquad (4)$$

Для учета молекулярно-массовых характеристик образовавшегося полимера к выражениям (2), (4) необходимо добавить систему уравнений, описывающих изменение нулевого (R, P), первого (R_1, P_1) и второго (R_2, P_2) моментов молекулярно-массового распределения (ММР) для "живых" (R, R_1, R_2,) и "мертвых" (P, P_1, P_2) макромолекул, т.е.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial R_1}{\partial t} &= -U\frac{r_0}{r}\cdot\frac{\partial R_1}{\partial r} + k_p RM - k_t RR_1 \\
\frac{\partial P}{\partial t} &= U\frac{r_0}{r}\cdot\frac{\partial P}{\partial r} + 2fk_t I - \frac{1}{2}k_t R^2 \\
\frac{\partial P_1}{\partial t} &= U\frac{r_0}{r}\cdot\frac{\partial P_1}{\partial r} + k_p RM \\
\frac{\partial P_2}{\partial t} &= U\frac{r_0}{r}\cdot\frac{\partial P_2}{\partial r} + k_p M(R + 2R_1) - k_t R_1 R_2
\end{aligned} \qquad (5)$$

Начальные и граничные условия для системы (2)-(5) имеют вид:

$$t = 0;\ r_0 \le r \le r_1;\ T = T_0;\ M = M_0;\ I = I_0;\ R = R_1 = R_2 = P = P_1 = P_2 = 0 \qquad (6)$$

$$\begin{aligned}
T(r = r_0, t) &= T_0 \\
\frac{\partial T(r = r_1, t)}{\partial r} &= 0.
\end{aligned} \qquad (7)$$

В уравнениях (2)-(7) T — температура, χ — коэффициент температуропроводимости, $q = \frac{Q}{c \cdot \rho}$, Q — тепловой эффект реакции, c, ρ — теплоемкость и плотность реакционной смеси, r, φ — радиальная и угловая координаты, t — время, U — скорость подачи исходных реагентов через боковую перфорированную поверхность внутреннего цилиндра с радиусом r_0, r_1 — радиус внешнего проницаемого цилиндра, T_0 — исходная температура, M_0, I_0 — начальные концентрации мономера и инициатора.

В работах [67,68] с использованием приближения [76,78] Зельдовича и Франк-Каменецкого для стационарной одномерной задачи (2), (3) найдены аналитические выражения для распределения температуры волны по радиусу реактора и зависимость координаты фронта полимеризации от расхода. Здесь интересно, что в области малых скоростей подачи координата фронта меняется немонотонно с увеличением расхода. Эта зависимость быстро приобретает линейный характер, т.е.

$$r_{фр} = r_0 \cdot \frac{U}{V}, \qquad (8)$$

где V — скорость подачи.

При выполнении зависимости (8) в реакторе формируются характерные для фронтальных режимов профили температур и конверсии, а сама зона реакции полимеризации является узкой, т.е. основное превращение происходит в узком температурном интервале вблизи температуры адиабатического разогрева.

Численное исследование [69] стационарной одномерной системы (2), (4) с начальными и граничными условиями (6), (7) для инициированной полимеризации метилметакрилата показало, что, как и для реакций нулевого и первого порядка, зависимость $r_{фр}$ от U для малых расходов проходит через минимум, а затем достаточно быстро приобретает линейный характер.

При малых расходах, как это видно из рис.1, из-за незначительных тепловыделений разогревы относительно невысокие, поэтому инициатор расходуется медленно, полимеризация протекает по всему объему реактора и конечная глубина превращения сравнительно высока (кр.1). При установившемся фронтальном режиме (кр.2-5) увеличение расхода удаляет

фронт от центра к выходу, причем профили глубины превращения перемещаются пропорционально расходу параллельно самим себе.

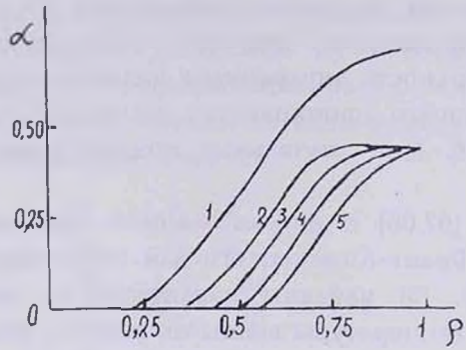

Рис. 1. Распределение глубины превращения α по радиусу реактора при значениях расхода 0,04 (1), 0,3 (2), 0,35 (3), 0,4 (4), 0,45 (5).

Из данных рис.1 следует также, что в стационарных фронтальных режимах глубина превращения составляет 0,4-0,45. С практической точки зрения представляет определенный интерес получение полимера с глубиной превращения до 0,9-0,95 со среднечисленной молекулярной массой не менее $5 \cdot 10^4$ и полидисперсностью не более 2,5.

С этой целью в работах [79-80] приближенно-аналитическими и численными методами исследована одномерная стационарная постановка системы (2), (4), (5) с начальными и граничными условиями (6), (7). Использование приближения узости зоны реакции, а также принципа квазистационарных концентраций [81,82] для макрорадикалов и моментов ММР позволило получить приближенные выражения для глубины превращения, молекулярных масс и полидисперсности.

$$M_0 - M_k = \frac{T_k - T_0}{q\dot{M}_0} = 1 - \exp\left[-2\sqrt{2I_0} \cdot K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{эф}}{RT}\right)\right] \qquad (9)$$

$$\overline{P}_n = \frac{M_o - M_k}{\alpha \cdot \sum_{i=1}^{2} I_{i0}} \qquad (10)$$

$$\frac{\overline{P}_w}{\overline{P}_n} = \left(\frac{\overline{P}_w}{\overline{P}_n}\right)_0 + \frac{3}{2}\cdot\frac{I_0}{(M_o - M_k)^2}\cdot\frac{(k_p M_k)^2}{2k_t U r_0}(r^2 - R^2) \qquad (11)$$

где M_k – остаточная концентрация мономера, T_k – конечная температура волны, $K_0 = k_{po}/(k_{to}\cdot k_{to})^{1/2}$, $E_{эф} = E_p - \frac{1}{2}(E_t + E_t)$, $\alpha = 1, 2$ – соответственно для диспропорционирования и рекомбинации, $\frac{\overline{P}_w}{\overline{P}_n}$ – полидисперсность в зоне реакции и равна 1,5 при рекомбинации и 2 – при диспропорционировании.

Численный счет системы (2), (4)-(7) для процесса полимеризации метилметакрилата показал, что расхождение между значениями глубины превращения, среднечисленной молекулярной массы и полидисперсности, определенное по выражениям (9)-(11), составляет 3-5%, поэтому они могут быть использованы для анализа возможностей регулирования глубины превращения и ММР характеристик полимера.

Анализ выражений (9)-(11) показывает, что независимо от природы и концентрации инициатора при фронтальной полимеризации метилметакрилата глубина превращения достигает 0,5 при полидисперсности образовавшегося полимера от 7 до 15 и более. Заметим, что полидисперсность в сильной степени зависит от остаточной концентрации мономера и координаты фронта реакции. Действительно, как это видно из выражения (11), при $M_k \to 0$, $\frac{\overline{P}_w}{\overline{P}_n} \to \left(\frac{\overline{P}_w}{\overline{P}_n}\right)_0$, как и при $(r^2 - R^2) \to 0$. А это означает, что увеличение конечной глубины превращения так же, как и увеличение скорости подачи, должно привести к улучшению ММР характеристик образовавшегося полимера.

Анализ выражений (9)-(11) позволяет заключить, что при фронтальной полимеризации использование смеси двух инициаторов, отличающихся энергиями активации их распада, а также добавки небольших количеств полимера в исходную реакционную смесь позволяют получить полимер с глубиной превращения более 0,9 и необходимыми в условиях эксплуатации ММР характеристиками.

В работах [67, 71] в двумерной постановке (2), (4) исследована устойчивость фронтальных стационарных автоволн к малым

возмущениям. Показано, что при малых скоростях подачи в системе возникают затухающие и периодические колебания, а также колебания с возрастающей амплитудой. В последних двух случаях происходит потеря устойчивости стационарных автоволн. При этом потеря устойчивости может быть как одномерной, так и двумерной. При одномерной потере устойчивости фронт колеблется или же удаляется к выходу из реактора, не теряя цилиндрическую форму волны. В противном случае, когда цилиндрическая форма фронта искажается, происходит двумерная потеря устойчивости.

На рис.2а и 2б показаны границы одномерной и двумерной потери устойчивости на плоскости (Z, X_2) в зависимости от параметров X_2 и K. Здесь K – волновое число, $Z = E_{эф} \cdot \frac{T_k - T_0}{2RT_k^2}$, $X_2 = \frac{Ur_0}{\chi}$, $X_1 = \frac{Ur_0^2}{\chi r_{фр}}$. Значения параметров, обеспечивающие устойчивость стационарных фронтальных режимов, находятся ниже кривых, приведенных на рис.2а,2б.

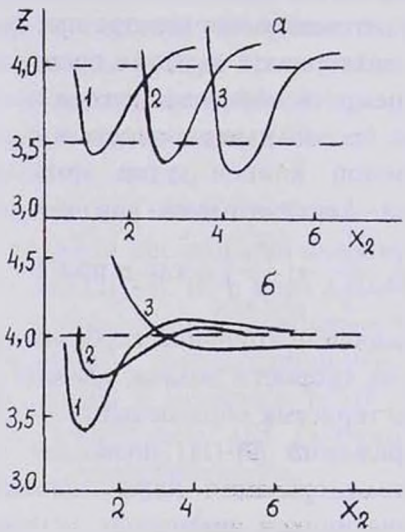

Рис. 2. Границы одномерной (а) и двумерной устойчивости стационарного фронта для значений параметров а – X_1 = 0,25 (1), 2,52 (2), 3,254 (3), б – X_1 = 0,25; K=0 (1), 1 (2), 2 (3).

Анализ данных работ [68,70] показывает, что в области $Z>4$ и $X_2<2,12$, где наблюдается одномерная потеря устойчивости, возникают периодические автоколебания. А в области двумер-

ной потери устойчивости с волновым числом K есть вероятность возникновения K-очаговых спиновых режимов, при которых K очагов повышенной температуры вращаются по углу с постоянной скоростью. Действительно, исследование нелинейной устойчивости стационарного фронта показало [71] возникновение двух, трехочаговых спиновых режимов в соответствии со значениями K.

Исходя из данных, приведенных на рис.2а,2б для реальных значений параметров Z, X_1, X_2, характерных для фронтальной полимеризации метилметакрилата, устойчивость полимеризационных автоволн приближенно может быть представлена следующим образом:

$$Z = \frac{E_{эф}(T_k - T_0)}{2RT_k^2} < 4, \quad X_2 = \frac{Ur_0}{\chi} > 3 \qquad (12)$$

3. Фронтальная полимеризация в цилиндрическом проточном реакторе. Выход на стационарное состояние и структура тепловых волн

Методика проведения экспериментов и очистка исходных веществ подробно описаны в работах [72,73], а схематическое изображение цилиндрического реактора показано на рис.3.

Температурные профили, полученные при разных скоростях подачи исходной реагирующей смеси в реактор, приведены на рис.4 (кр.1-8). При низких скоростях подачи из-за малого количества поступающей в реактор активной реагирующей массы температура вдоль радиуса реактора растет медленно (кр.1), здесь полимеризация идет по всему объему с разными скоростями. По мере увеличения скорости потока (рис.4, кр.2,3) возрастает количество активной реакционной массы, что приводит к увеличению как скорости реакций и температуры, так и сужению температурных профилей и удалению зоны реакции. Таким образом, при значениях скорости подачи 3-3,5 *л/ч* и больше в реакторе устанавливается фронтальный режим полимеризации. Поэтому дальнейшее увеличение расхода удаляет тепловую волну по радиальному направлению, что показано на рис.4 (кр.5-8).

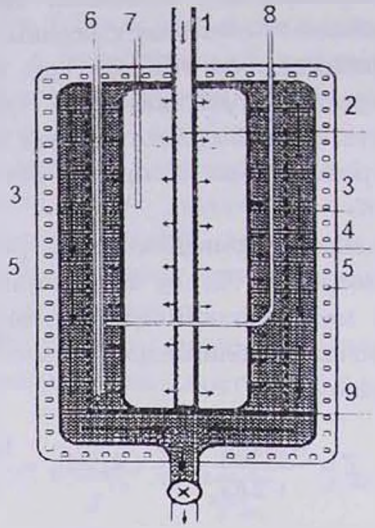

Рис.3. Схематическое изображение цилиндрического реактора фронтальной полимеризации. 1 — патрубок; 2 — перфорированная поверхность трубчатой формы с радиусом 1 *см*; 3 — полимеризационная волна; 4 — проницаемая цилиндрическая поверхность с радиусом 11 *см*; 5 — электронагревательные элементы; 6,7,8 — рубашки для термопар; 9 — ограничивающая поверхность.

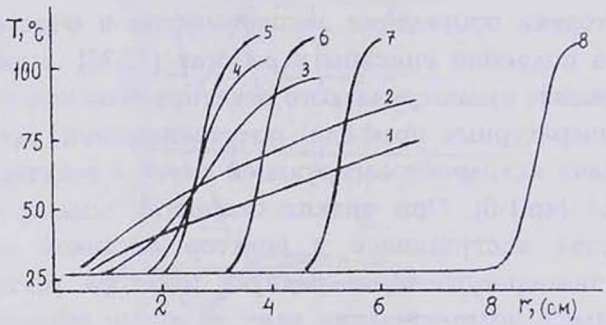

Рис.4. Температурные профили, полученные полимеризацией метилметакрилата под действием 0,015 *моль/л* ДЦПК при скоростях подачи (*л/ч*): 0,5 (1), 1 (2), 2 (3), 2,5 (4), 6 (5), 12 (6), 20 (7), 40 (8).

При инициировании смесью ДЦПК (дициклогексилпероксидикарбонат) и ПТБ (гидроперекись третбутила) оказалось, что при определенных концентрациях инициаторов, а именно [ДЦПК]≥0,0045 *моль/л* и [ПТБ]≤0,002 *моль/л*, наблюдается качественное изменение структуры тепловых волн, т.е. происходит расщепление волны на две составляющие (рис.5 а,б). Первая — низкотемпературная составляющая соответствует ДЦПК, а

вторая – ПТБ. Расщепление тепловых волн на две составляющие связано с увеличением скорости полимеризации, а следовательно, и скорости тепловыделения под действием ДЦПК и, соответственно, с уменьшением скорости полимеризации на участке распада ПТБ.

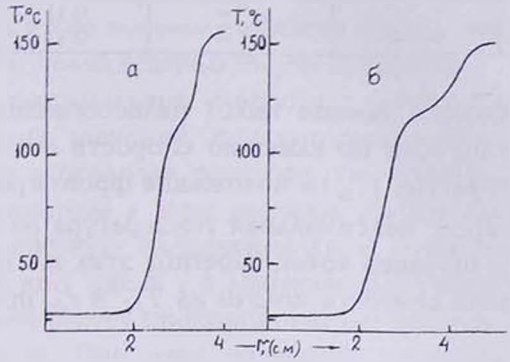

Рис. 5. Температурные профили, полученные полимеризацией метилметакрилата под действием 0,015 *моль/л* ДЦПК при скоростях подачи 6 *л/ч* и концентрациях [ДЦПК]+[ПТБ] (*моль/л*): а–0,045+0,002, б–0,045+0,001.

Структура тепловых волн, приведенных на рис.5, в теории горения известна под названием стадийного горения [83-85].

Фронтальную полимеризацию проводили также под действием смеси ДЦПК и ПБ. Здесь, за исключением того, что незначительно возрастает предельная температура волны, наличие в системе ПБ практически не сказывается на структуре тепловых волн, полученных на инициаторе ДЦПК (рис.4). Подобное действие ПБ (гидроперекись бензоила) в паре с ДЦПК ранее [41] при адиабатической радикальной полимеризации стирола объяснено индуцированным распадом [86] ПБ под действием ДЦПК.

4. Глубина превращения и молекулярно-массовые характеристики

В табл.1 приведены данные по влиянию скорости потока на глубину превращения, среднечисленную молекулярную массу ($\overline{P}_n$) и полидисперсность ($\overline{P}_W$ / $\overline{P}_n$) образовавшегося полиметилметакрилата под действием ДЦПК.

Таблица 1

№	Скорость подачи, *л/ч*	Температура потока, °С	Концентрация инициатора, *моль/л*	Глубина превращения	$\overline{P}_n$	$\overline{P}_w / \overline{P}_n$
1	0,5	2,5	0,015	0,63	5,4	11
2	1,0	—"—	—"—	0,56	4,8	7,7
3	2,0	—"—	—"—	0,45	3,9	4,1
4	2,5	—"—	—"—	0,41	3,5	3,9
5	6,0	—"—	—"—	0,41	3,6	3,8

Для наглядности данные табл.1 целесообразнее рассматривать с зависимостями по влиянию скорости подачи на максимальную температуру (T_M) и положение фронта реакции ($r_{фр}$).

Величина T_M — максимальная температура на профилях 1-8 рис.4, а $r_{фр}$ — значения точек перегиба этих же кривых на оси абсцисс. Влияние скорости подачи на T_M и $r_{фр}$ представлено на рис.6.

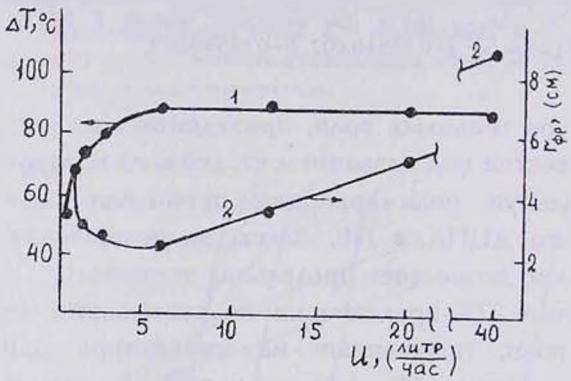

Рис. 6. Влияние скорости подачи на максимальную температуру разогрева (1) и координату фронта полимеризации (2).

При малых скоростях потока и относительно невысоких разогревах (рис.6, кр.1) реакционная смесь пребывает в реакторе достаточно долго. Из-за низких температур скорость распада ДЦПК невысокая и за время его пребывания в реакторе инициатор не успевает расходоваться до конца. Подобный тепловой режим обеспечивает относительно высокую глубину превращения, высокую среднечисленную молекулярную массу полимера и широкое молекулярно-массовое распределение (табл.1). Высокая полидисперсность связана с полимеризацией

метилметакрилата при разных температурах (рис.4, кр.1) и разными временами пребывания компонентов реакционной смеси в пределах реактора.

С увеличением расхода предельная температура разогрева в реакторе растет, инициатор расходуется быстрее, что, в свою очередь, приводит к возрастанию скорости бимолекулярной гибели цепей, и в итоге конечная глубина превращения, среднечисленная масса и полидисперность уменьшаются.

Увеличение максимальной скорости с ростом расхода продолжается до таких значений, при которых инициатор полностью расходуется в пределах реактора, т.е. происходит полное "выгорание" инициатора в зоне реакции. Дальнейшее увеличение расхода не действует на максимальную температуру (горизонтальная часть кр.1 рис.6) , а месторасположение полимеризационного фронта растет пропорционально расходу (линейный участок кр.2 рис.6). При этих значениях скорости подачи в ректоре устанавливается фронтальный режим полимеризации, и фактически происходит параллельный перенос тепловых полимеризационных волн по направлению к выходу реактора.

Из данных рис.6 (кр.2) по выражению (8) можно определить скорость распространения полимеризационного фронта. Для этого необходимо величину подаваемого в реактор потока заменить скоростью его радиального течения. Тогда с учетом конкретных размеров реактора для скорости распространения фронта получим U=1,1 *см/мин*, что фактически совпадает со скоростью плоского фронта [3, 5, 11].

В установившемся фронтальном режиме, как это видно из данных табл.1, глубина превращения для ДЦПК составляет 0,4, среднечисленная молекулярная масса достигает значения $3{,}5 \cdot 10^4$, которые не зависят от скорости подачи, а полидисперсность уменьшается с ее увеличением.

Достаточно широкое молекулярно-массовое распределение в условиях практического отсутствия гель-эффекта связано с тем, что после полного израсходования в зоне реакции инициатора 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, хотя и малая, доля полимера, которая по своим

размерам существенно превосходит средние размеры макромолекул, образованных в зоне реакции. Несмотря на то, что доля этой фракции не более 2-3% от общего количества образовавшегося полимера, наличие этой сверхмолекулярной фракции приводит к достаточно высокой полидисперсности.

Увеличение скорости подачи уменьшает времена пребывания "долгоживущих" макромолекул в пределах реактора, вследствие этого уменьшается их средняя длина и соответственно сужается ММР суммарного полимера.

Независимость среднечисленных молекулярных масс от скорости подачи объясняется постоянством концентрации макромолекул за зоной реакции.

Таким образом, анализ данных, приведенных в табл.1, позволяет сделать следующие заключения: фронтальная полимеризация в цилиндрическом реакторе непрерывного действия приводит к низким конверсиям и практически 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 молекулярных масс определяются глубиной превращения, природой и концентрацией используемого инициатора; уменьшение температуры потока полезно действует на глубину превращения и молекулярно-массовые характеристики.

Как уже было отмечено, с практической точки зрения представляет большой интерес проблема существенного увеличения глубины превращения и регулирование молекулярных масс и полидисперности полимера. С этой целью на основе теоретических предпосылок [79], кратко изложенных в параграфе 2, рассмотрим результаты экспериментального исследования по влиянию смесей инициаторов ДЦПК и ПТК, а также добавок полиметилметакрилата на глубину превращения и ММР характеристики образовавшегося полимера.

5. Регулирование глубины превращения и ММР характеристик

Кинетические закономерности высокотемпературных тепловых режимов полимеризации (фронтальная, адиабатическая)

определяются "выгоранием" инициатора и во многом идентичны (см. например [42]). Поэтому методически проще теоретические результаты (9-11) проверять вначале в адиабатическом режиме, а затем в автоволновых условиях в цилиндрическом проточном реакторе.

Кинетика адиабатической блочной полимеризации метилметакрилата была исследована под действием ДЦПК, смеси ДЦПК с ПТБ и с добавками разных количеств полиметилметакрилата. Не вдаваясь в подробности кинетических особенностей, здесь лишь рассмотрим зависимость предельной глубины превращения ($\alpha_{пр}$) от добавок полиметилметакрилата (рис.7).

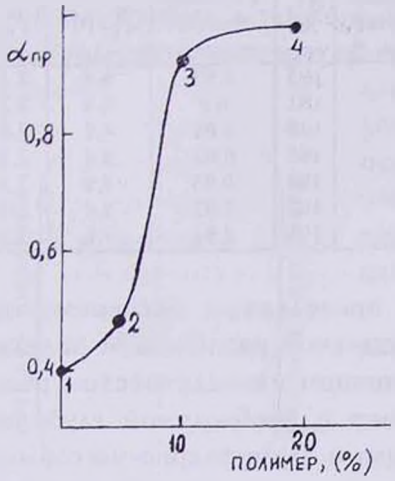

Рис.7. Зависимость глубины превращения от добавок метилметакрилата. Точки: 1,2 – [ДЦПК]=0,005 *моль/л*; 3,4 – [ДЦПК]+[ПТБ]=0,005+0,005 *моль/л*.

Анализ данных рис.7 показывает, что наиболее эффективно использование добавок полиметилметакрилата в количестве 10-13% при инициировании полимеризации смесью ДЦПК с ПТБ.

Таким образом, качественное согласие результатов адиабатической полимеризации метилметакрилата с теоретическим анализом позволяет считать, что регулирование выхода и молекулярно-массовых характеристик в процессах фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров может быть осуществлено использованием смеси двух инициаторов, отличающихся энергиями активации констант скоростей их распада и добавками растворенного в мономере 10% полимера.

Фронтальную полимеризацию метилметакрилата в цилиндрическом реакторе проводили под действием смеси ДЦПК и ПТБ в присутствии десяти процентов полиметакрилата, имеющего среднечисленную молекулярную массу и заранее растворенного в метилметакрилате. Влияние расхода на величину адиабатического разогрева (ΔT), глубину превращения,

среднечисленную молекулярную массу и полидисперсность представлено в табл.2.

Увеличение глубины превращения, в свою очередь, благоприятно сказывается на молекулярно-массовых характеристиках образовавшегося полимера. Так, полученный полиметилметакрилат имеет ширину ММР, равную 2,2-2,4, при этом, как и следовало ожидать, при высоких конверсиях полидисперсность слабо зависит от скорости подачи.

Таблица 2

№	Скорость потока, *л/ч*	[ДЦПК] + [ПТБ], *моль/л*	Количество добавленного полимера, %	ΔT, °C	Глубина превращения	$\overline{P}_n \cdot 10^{-4}$	$\overline{P}_w$
1	3,5	0,0073 + 0,0043	10	195	0,92	5,4	2,4
2	6,0	—"—	10	191	0,9	5,5	2,3
3	6,0	—"—	0	146	0,68	4,2	2,8
4	8,0	—"—	10	195	0,92	5,4	2,3
5	12	—"—	13	196	0,93	4,9	2,3
6	20	—"—	10	195	0,92	5,4	2,3
7	6	0,005 + 0,005	10	194	0,91	7,9	2,2

Таким образом, результаты проведенных экспериментов позволяют считать, что при фронтальной радикальной полимеризации метилметакрилата в проточном цилиндрическом реакторе может быть получен полимер с необходимой глубиной превращения и удовлетворительными молекулярно-массовыми характеристиками. Однако остается открытым один из важных вопросов, а именно, устойчивость стационарных тепловых автоволн к разнохарактерным возмущениям, возникающим в процессе работы цилиндрического реактора.

6. Геометрическая форма фронта и устойчивость

Факторы, приводящие к потере устойчивости полимеризационных тепловых волн, могут быть как чисто внешними, типа случайных флуктуаций напорно-расходных характеристик, температуры потока и стенок реактора, так и внутренними, проявляющимися образованием в реакторе застойных зон и явлением гравитационного конвективного массопереноса [16].

Необходимо отметить, что наличие в реакторе застойных зон и возможность их увеличения в условиях длительной эксплуатации реактора может привести к деформации геомет-

рической 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 может стать причиной распада фронтальных режимов.

Потеря устойчивости стационарных тепловых волн может иметь место также и при малых скоростях подачи реакционной смеси в реактор.

С целью выяснения наличия застойных зон в трех точках тепловой волны, соответствующих максимальной и минимальной разогревам, а также в области точки перегиба, измерялось распределение температуры по высоте реактора. Оказалось, что для каждой точки, практически по всей высоте реактора, температутра остается постоянной и лишь у верхней (нижней) стенок реактора наблюдается некоторое незначительное изменение.

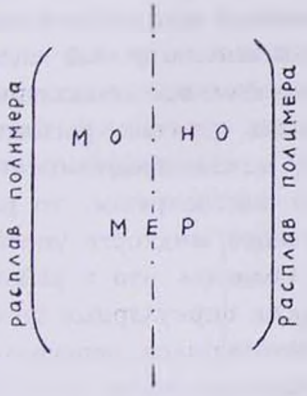

Рис.8. Геометрическая форма тепловой волны, полученной при [ДЦПК]+[ПТБ]=0,005+0,005 *моль/л*, скорости подачи 6 *л/ч* и добавке 10% полиметилметакрилата.

Подобное распределение температуры позволяет считать, что геометрическая форма фронта (рис.8) является цилиндрической с некоторыми искривлениями в верхней и нижней частях. Геометрическая форма фронта остается неизменной при проведении фронтальной полимеризации в различных условиях, т.е. при инициировании лишь одним инициатором (ДЦПК), смесью ДЦПК и ПТБ, с добавками к исходной смеси 10% полиметилметакрилата, а также при полимеризации в течение 40 *ч*. Эти результаты свидетельствуют о том, что если в реакторе существуют застойные зоны, то, по крайней мере, их рост во времени не наблюдается. Более того, увеличение величины потока, а следовательно, и скорости радиального течения приводят к уменьшению температуры у стенок реактора до входного значения. Подобное поведение температуры в верхней и нижней частях реактора говорит в пользу того, что радиально-

симметричное течение исходной реагирующей жидкости препятствует образованию застойных зон.

Рассмотренные экспериментальные данные показывают также, что конвективный массоперенос расплава полимера из зоны реакции в мономерную среду либо отсутствует, либо не влияет на фронтальные режимы полимеризации. Действительно, конвективный массоперенос более плотного полимера под воздействием естественной гравитации, как это показано в [16], может осуществляться лишь вертикальным опусканием полимерного расплава в виде капель. Поэтому, если исходить из геометрии фронта, форма которого приведена на рис.8, то естественно ожидать, что конвективный массоперенос может иметь место лишь по верхней искривленной вовнутрь части фронта, где непосредственно под расплавом полимера находится исходная реагирующая среда. Однако попытки именно в этой части реактора зафиксировать хотя бы незначительное повышение температуры вследствие опускания капель горячего расплава полимера оказалось тщетными. Поэтому можно предположить, что если и имеет место конвективный массоперенос, то радиально-симметричное течение реагирующей жидкости уносит капли по направлению зоны реакции. Отметим, что в работе [16] авторы визуально наблюдали, что даже циркулярные потоки, вызванные кипением мономера, находящиеся непосредственно под фронтом, препятствуют гравитационному конвективному массопереносу. Поэтому можно заключить, что конвективный массоперенос расплава полимера в мономерную среду не сказывается на фронтальных режимах полимеризации в результате практически цилиндрической формы фронта и радиально-симметричных потоков реагирующей жидкости.

Изучение устойчивости тепловых полимеризационных автоволн в условиях малых скоростей подачи исходной реакционной смеси в реактор показало, что начиная со скоростей подачи 2-2,5 *л/ч* наблюдается растягивание в радиальном направлении температурных профилей и уменьшение их предельной температуры. При скоростях подачи 1,5 *л/ч* в системе возникает колебательный режим, имеющий затухающий характер (рис.9б). Дальнейшее уменьшение расхода до 1 *л/ч* приводит к изменению характера колебания, наблюдаются периодические колебания практически с постоянной амплитудой (рис.9в). Здесь имеет

место одномерная потеря устойчивости, когда зона реакции колеблется около стационарного состояния, сохраняя цилиндрическую форму фронта. Следует отметить, что попытки для температуры потока 27°С и скорости 0,5 *л/ч* обнаружить тепловые режимы с возрастающей амплитудой колебания или же спиновые режимы были безуспешны.

С целью обнаружения тепловых режимов с возрастающей амплитудой колебания или же спиновых температура потока была уменьшена до 17°С. Здесь затухающие и периодические колебания, наподобие рис.9б и рис.9в, были зафиксированы при расходах 2,5-3 и 2 *л/ч*, соответственно. А при уменьшении расхода до 1-1,5 *л/ч* в реакторе возникает колебательный режим с возрастающей амплитудой, форма которого приведена на рис.9г. Как и следовало ожидать, в определенный момент времени, когда амплитуда колебания становится соизмеримой с внешним радиусом реактора (r_1), волна покидает пределы реактора и в системе устанавливается низкотемпературный режим полимеризации.

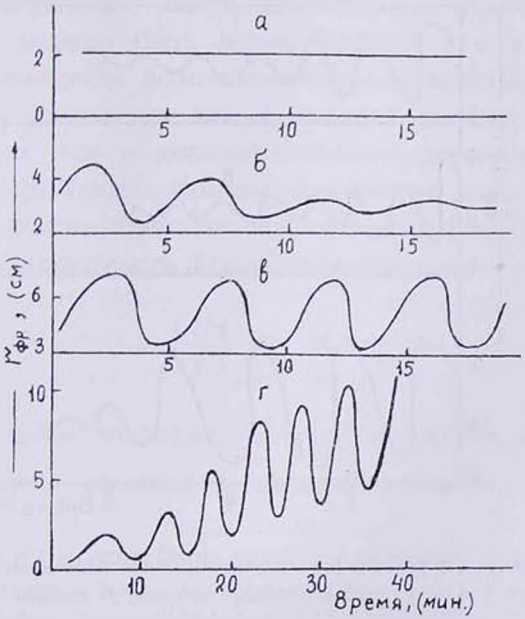

Рис. 9. Зависимость радиуса фронта от времени при [ДЦПК]=0,005 *моль/л*, температуре потока 27°С и скоростях подачи (*л/ч*): ф — 4; б — 1,5; в — 1; г — температура потока 17°С и скорость подачи 1,5-2 *л/ч*.

Затухающие, периодические и с возрастающей амплитудой колебания, представленные на рис.9б,в,г, подтверждают результаты теории [70,71]. Однако следует отметить, что наши попытки обнаружить спиновые режимы были безуспешны. По всей вероятности, трудности здесь вызваны несовершенными методами измерения.

В стационарном фронтальном режиме полимеризации возмущения типа кратковременного изменения напорно-расходных характеристик также приводят к возникновению колебательных режимов, но в отличие от рис.9б, в данном случае, как видно из рис.10а, система в 2-3 раза быстрее релаксирует к прежнему стационарному состоянию. Амплитуда и частота колебания зависят от вязкости расплава полимера за зоной реакции, определяемой глубиной превращения (рис.10б,в).

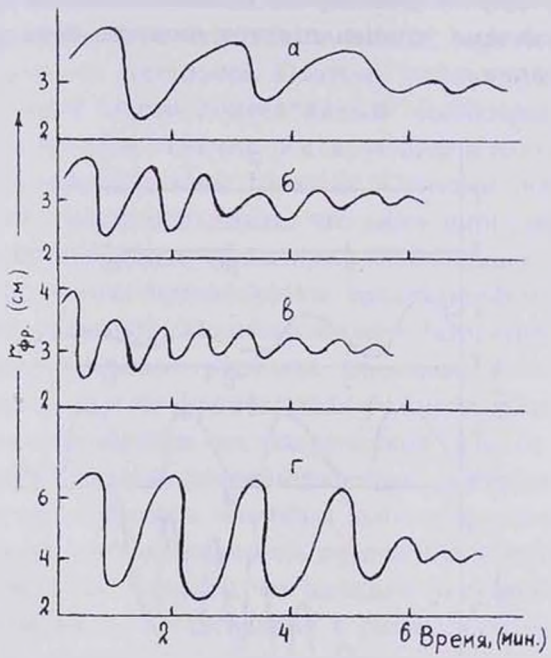

Рис.10. Колебательные режимы при скачкообразном изменении расхода (а, б, в). скорость подачи 6 *л/ч*: а – [ДЦПК]=0,005 *моль/л*; б – [ДЦПК]+[ПТБ]= 0,0073+ 0,0043 *моль/л*; в – [ДЦПК]+[ПТБ]=0,0073+0,0043 моль/л, добавки полимера 10%; г – [ДЦПК]+[ПТБ]=0,0073+0,0043 *моль/л*, добавки полимера 10% и скачкообразное изменение расхода от 6 *л/ч* до 14 *л/ч*.

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

Достаточно высокая устойчивость цилиндрических полимеризационных тепловых автоволн к флуктуациям напорно-расходных характеристик связана с гидравлическим сопротивлением вязкого расплава полиметилметакрилата, находящегося за зоной реакции.

7. Оценка устойчивости фронтальных режимов

Автоколебательные режимы, представленные на рис.9,10, в сочетании с зависимостью координаты фронта от величины расхода в виде (8), позволяют определить область расходов, которая обеспечивает устойчивые фронтальные режимы полимеризации метилметакрилата.

Из данных рис.9в,г, видно, что скорость подачи исходных реагентов не должна быть ниже, чем 3-4 *л/ч*, в противном случае есть опасность возникновения нестационарных тепловых режимов, связанных как с недостаточными скоростями тепловыделения, так и дополнительными потерями тепла на входе в реактор. Таким образом, в качестве нижнего предела устойчивости можно взять тот минимальный расход, при котором линейная зависимость (8) выполняется, т.е.

$$\left(\frac{U}{V}\right)_{\min} \geq \frac{r^{*}_{\text{фр}}}{r_0} \qquad (13)$$

$r^{*}_{\text{фр}}$ – минимальное значение месторасположения полимеризационного фронта, начиная с которого линейно зависит от расхода.

На основе (8) может быть написан верхний предел существования устойчивых стационарных режимов, исходя из того, что при больших расходах фронт может быть вынесен из пределов реактора, т.е. $r_{\text{фр}} > r_1$. Во избежание подобных явлений необходимо ограничить скорость подачи.

$$\frac{U}{V} < \frac{r_1}{r_0}. \qquad (14)$$

Если полимеризационная волна сосредоточена вблизи внешней проницаемой поверхности, имеющей радиус r_1, то любые случайные флуктуации напорно-расходных характеристик могут привести к колебательным режимам типа рис.10а,б,в, и, следовательно, к выбросу зоны реакции из реактора. Очевидно, что для избежания подобных явлений реакционная зона должна находиться на таком расстоянии от внешней проницаемой поверхности, которое заведомо больше амплитуды колебания волны. Для этого неравенство (14) необходимо усилить, т.е.

$$\frac{U}{V} < \alpha \cdot \frac{r_1}{r_0}, \qquad (15)$$

где $\alpha = 0{,}7\text{-}0{,}8$.

Объединение (13) и (15) позволяет написать необходимое условие существования устойчивых стационарных фронтальных режимов, т.е.

$$\frac{r^*_{\text{фр}}}{r_0} \le \frac{U}{V} < \alpha \cdot \frac{r_1}{r_0}. \qquad (16)$$

Условие (16) обеспечивает устойчивость фронтальных режимов полимеризации от возмущений, возникающих при флуктуации напорно-расходных характеристик, так и тепловых возмущений при малых расходах. Однако, как уже было отмечено в параграфе 2, потеря устойчивости стационарных тепловых автоволн может иметь место и от теплопотерь в окружающую среду.

При интенсивной теплопередаче через поверхность реактора в окружающую среду из-за уменьшения величины T_k условия (12) могут не выполняться, поэтому температуру на рубашке реактора необходимо задать заранее. Очевидно, что температура рубашки реактора должна быть выше температуры стеклования, но выбирается так, чтобы при реальных скоростях теплопередачи в окружающую среду значение предельной температуры адиабатического разогрева $-T_k$ удовлетворило неравенствам (12).

При выполнении условий (12), (16) фронтальные режимы полимеризации устойчивы, кривизна практически не сказывается на скорости фронта, а температура за зоной реакции близка к адиабатическому разогреву.

8. Заключение

В появившихся за последние годы в литературе публикациях значительное место занимают работы, направленные на исследование возможностей практической реализации методов фронтальной полимеризации. Кратко рассмотрены лишь некоторые из них.

В работах [24, 27] смесь мономеров триэтиленгликольдиметакрилата с акриламидом использована в качестве связующего для получения термохромной композиции на основе $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ с глицерином. Отмечается, что образцы, полученные в виде стержней, имели высокую совместимость ингредиентов и позволяли на расстоянии до одного метра, с точностью до 0,5°С, определить температуру (80-140°С) источника тепла. Попытки авторов синтезировать указанную композицию традиционными способами в изотермических условиях, как правило, приводили к расслоению компонентов композиции и, следовательно, к отсутствию в образцах термохромных свойств.

Сообщается также в [59], что физико-механические свойства (предельная разрывная прочность, удлинение, ударная вязкость) образцов, полученных фронтальной анионной сополимеризацией ε – капролактама с ω – додекалактамом, на 20-25% выше, чем у сополимеров, полученных обычным способом в изотермических условиях.

Аналогичные результаты получены также на образцах отвержденных эпоксидных олигомеров под действием м-фенилендиамина в условиях распространения фронта реакции.

Рассмотренные примеры позволяют считать, что фронтальная полимеризация, протекающая в периодических условиях, может быть использована как новый метод химического формирования различных изделий из полимерных и композиционных материалов с обеспечением необходимых физико-механических свойств.

Однако необходимо отметить, что получение готовых изделий, удовлетворяющих тем или иным свойствам, связано со знанием как кинетических закономерностей процесса образования полимера, так и тех особенностей, которые имеют место в ходе полимеризации.

Одной из таких особенностей для широкого класса процессов получения полимерных материалов является экзотермичность реакции полимеризации и низкие значения коэффициентов температуропроводимости мономер-полимерной смеси. Подобное соотношение кинетических и теплофизических характеристик полимеризационной среды в сочетании с реально наблюдаемыми на практике скоростями может привести к неоднородному распределению температуры и конверсии по объему образца и, следовательно, к ухудшению свойств образующихся полимерных материалов. Здесь же необходимо отметить, что обеспечение хорошего теплоотвода в ходе экзотермической реакции, а затем нагрев полимера при переработке его в готовое изделие влекут за собой значительные материальные и энергозатраты.

Идеальная схема производства полимерных материалов должна включать как стадию образования полимера, так и получение конечных изделий. Подобный процесс, как это видно на примере краткого рассмотрения литературных данных по радикальной полимеризации метилметакрилата (параграфы 3-7), принципиально можно осуществлять в условиях фронтальной полимеризации в реакторах с радиально-симметричными потоками исходных и продуктов реакции, где, исключая стадию переработки, можно осуществить технологическую схему:

мономер→ расплав полимера →изделие. (17)

Фронтальная полимеризация по схеме (17) обеспечивает существенное уменьшение энерго- и материальных затрат, поскольку процесс поддерживается за счет самой экзотермичности химической реакции; экологичность процесса — в силу замкнутости технологического цикла и исключения из реакции растворителей.

ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԻԲՐԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Դ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ

Վերլուծվել և քննարկվել են ելանյութերի և ռեակցիայի արդյունքների հոսքի առկայության և բացակայության պայմաններում տարբեր մոնոմերների ֆրոնտալ պոլիմերմանը վերաբերող գրական տվյալները:

Տվյալների որոշակի ընդհանրացմամբ քննարկվել են շառավղա-սիմետրիկ հոսքով պլանային հոսքային ռեակտորում ֆրոնտալ ռադիկալային պոլիմերմանը վերաբերող տեսական և գործնական աշխատանքները: Քննարկված են՝ ստացիոնար ջերմային ավտոալիքների կառուցվածքը, կինետիկական տարբեր գործոնների ազդեցությունը փոխարկման խորության և մոլեկուլյար-զանգվածային բնութագրիչների վրա, նրանց կարգավորման հնարավորությունը, ինչպես նաև ֆրոնտալ ստացիոնար ավտոալիքների կայունության կախվածությունը տարաբնույթ (ջերմային, հիդրոդինամիկ) գոգուռմներից: Առանձին փորձնական տվյալներ հրապարակվում են առաջին անգամ:

FRONTAL POLIMERIZATION AS A NEW METHOD OF SYNTHESIZING OF POLYMERIC MATERIALS

S. P. DAVTYAN and D. S. DAVTYAN

Literature on the frontal polymerization of various monomers under the presence and absence of initials and products fluxes is reviwed. Theoretical and experimental works of frontal radical polymerization in the cylidrical reactor with radial-symmetric fluxes is discussed and some of the results were outlined. Reviewed are: the structure of stationary thermal auto-waves, impact of various kinetic factors on the extend of conversion and molecular-mass characteristics, and the possibility to regulate them, as well as the stability of the frontal stationary auto-waves towards various (thermal and hydrodynamic) perturbations.

Some of the obtained results are published for the first time.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Чечило Н.М., Хвеливицкий Р.Я., Enиколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1972, т.204, №5, с.1180.

[2] *Чечило Н.М., Enиколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1974, т.214, с.1131.

[3] *Чечило Н.М., Enиколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1975, т.221, с.1140.

[4] *Чечило Н.М., Enиколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1976, т.230, с.160.

[5] *Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Enиколопян Н.С.* // ФГВ, 1974, т.10, №1, с.22.

[6] *Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Enиколопян Н.С., Чечило Н.М.* // ФГВ, 1974, т.10, №5, с.643.

[7] *Enиколопян Н.С., Кожушнер М.А., Ханукаев Б.Б.* // ДАН СССР, 1974, т.217, №3, с.612.

[8] *Мержанов А.Г., Смирнов Н.Ф.* // ФГВ, 1976, №5, с.659.

[9] *Манелис Г.Б., Смирнов Н.Ф.* // ФГВ, 1977, №5, с.665.

[10] *Алексанян А.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Давтян С.П., Прут Э.В., Розенберг Б.А., Enиколопян Н.С.* // ВМС, 1975, т.17А, с.913.

[11] *Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Enиколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1977, т.232, №2, с.379.

[12] *Лебедева М.И., Давтян С.П.* Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1981.

[13] *Давтян С.П., Жирков П.В., Вольфсон С.А.* // Успехи химии, 1984, т.253, вып.2, с.231.
[14] *Pojman J.A.* // J. Amer. Chem. Soc., 1992, v.113, p.6284.
[15] *Nagy J.P., Pojman J.A.* // Chemical physic letters., 1992, v.200, №1, p.3299.
[16] *Pojman J.A., Graven R., Khan A.* // J. Of Physical Chemistry, 1992, v.96, №18, p.7466.
[17] *Pojman J.A., Leard D.C., West W.* // J. Amer. Chem. Soc., 1992, v.114, №9, p.8298.
[18] *Nagy J.P., Pojman J.A.* // J. Of Physical Chemistry, 1993, №97, p.3443.
[19] *Pojman J.A., Nagy J.P., Salter C.J.* // J. Amer. Chem. Soc., 1993, v.115, p.11044.
[20] *Бабаджанян А.С., Сурков Н.Ф., Сегаль А.С., Жижилов Г.В., Давтян С.П.* // Химическая физика, 1986, т.5, №10, с.1421.
[21] *Помогайло А.Д., Давтян С.П., Топчак А.А., Джарджималиева Г.А.* Твердофазная фронтальная полимеризация металломономеров. В сб."8-ой Всесоюзный симпозиум химической физики процессов горения и взрыва. Кинетика и горение" Ташкент, 1986, с.8-10.
[22] *Volpert V.A., Volpert Vl.A., Davtyan S.P.* // SIAM J.Appl. Math., v.52, p.368.
[23] *Savostyanov A.P., Kritskaya D.A., Ponomorex A.N., Pmogajlo A.D.* // J. of Polym Sci., P.A. Polym. Chem., 1994, v.32, p.1201.
[24] *Nagy J.P., Pojman J.A., Sike L.* // J. Amer. Chem. Soc., 1995, v.117, p.3611.
[25] *Pojman J.A., Willis J., Fortenberry D., Ilyashenko V.M., Khan A.M.* // J. of Polym Sci., P.A. Polym. Chem., 1995, v.33, p.3783.
[26] *Pojman J.A., Curts G., Ilyashenko V.M.* // J. Amer. Chem. Soc., 1996, v.118, p.3783.
[27] *Khan A.M., Pojman J.A.* // Elsevier Trans, J., 1996, v.4, №8, p.253.
[28] *Pojman J.A., Ilyashenko V.A., Khan A.M.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, v.92, p.2825.
[29] *Goldfde P.M., Volpert V.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M., Pojman J.A., Solovyov S.E.* // J. Phys. Chem., 1975, v.101, p.3474.
[30] *Pojman J.A., Willis J., Khan A.M., West W.W.* // J. of Polym Sci., P.A. Polym. Chem., 1996, v.34, p.991.
[31] *Bowder C., Garbey M., Ilyashenko V.M., Pojman J.A., Solovyov S.E.* // J. Phys. Chem., 1976, v.101, p.678.
[32] *Pojman J.A., Fortenberry D., Ilyashenko V.M.* // Int. J. Of Self-Propagation HTS, 1997, v.6, №3, p.335.
[33] *Бегишев В.П., Давтян С.П., Вольперт В.А., Малкин А.Я.* // ДАН СССР, 1984, т.279, №4, с.909.
[34] *Вольперт В.А., Давтян С.П.* Существование решения типа будущей волны для систем, связанных с полимеризацией и кристаллизацией. Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1982.
[35] *Вольперт В.А., Давтян С.П.* // ДАН СССР, 1983, т.268, №1, с.62.
[36] *Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.* // ФГВ, 1985, <18541, с.46.
[37] *Арутюнян Х.А, Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1975, т.223, №3, с.657.

[38] *Сурков С.П., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1976, т.228, №3, с.141.
[39] *Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Шкадинский К.Г., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ВМС, 1977, т.19А, с.2726.
[40] *Малкин А.Я., Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Кастарев К.Г.* // ВМС, 1994, т.36А, №5, с.759.
[41] *Тоноян А.О., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ВМС, 1974, т.16А, с.768.
[42] *Куварина Н.М., Тоноян А.О., Алексанян Г.Г., Давтян С.П., Прут Э.В., Жаров А.А., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ВМС, 1974, т.16А, с.1005.
[43] *Гукасова Е.А., Давтян С.П., Макарова С.Б., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1972, т.231, с.1392.
[44] *Макарова С.Б., Гукасова Е.А., Давтян С.П., Ениколопян Н.С.* // ВМС, 1977, т.19Б, с.726.
[45] *Максимов Ю.М., Байриш А.А.* // ФГВ, 1969, №1, с.76.
[46] *Максимов Ю.М., Шкадинский К.Г.* // ФГВ, 1971, №3, с.454.
[47] *Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г.* // ФГВ, 1971, №1, с.19.
[48] *Алдушин А.П., Мартемьянова Т.М., Мержанов А.Г., Хайкин Б.И., Шкадинский К.Г.* // ФГВ, 1973, №5, с.613.
[49] *Мержанов А.Г., Филоненко А.К., Боровинская И.П.* // ДАН СССР, 1973, т.211, №3, с.584.
[50] *Филоненко А.К., Веретинников В.И.* // ФГВ, 1975, №3, с.584.
[51] *Шкиро В.М., Нерсесян Г.А.* // ФГВ, 1978, №1, с.149.
[52] *Ивлева Т.М., Мержанов А.Г., Шкадинский К.Г.* // ДАН СССР, 1978, т.247, №5, с.1086.
[53] *Алдушин А.П., Каспарян С.Г., Шкадинский К.Г.* // ДАН СССР, 1979, т.239, №5, с.1112.
[54] *Максимов Ю.М., Пак А.Т., Лавренчук Г.В., Нейбородченко Ю.С., Мержанов А.Г.* // ФГВ, 1973, №3, с.156.
[55] *Алдушин А.П., Каспарян С.Г.* // ДАН СССР, 1980, т.252, №6, с.1404.
[56] *Вольперт В.А.* // ФГВ, 1987, №3, с.81.
[57] *Ивлева Т.М., Мержанов А.Г., Шкадинский К.Г.* // ФГВ, 1980, №2, с.3.
[58] *Алдушин А.П., Каспарян С.Г.* // Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1980.
[59] *Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Davtyan D.S., Bagdasaryan A.E.* // J. Polym. Sci., 1999.
[60] *Бостанджян С.А., Боярченко В.И., Жирков Н.И., Зиненко Ж.А.* // Журнал прикладной механики и технической физики, 1979, №1, с.130.
[61] *Ваганова Д.А.* // Журнал прикладной механики и технической физики, 1977, №1, с.114.
[62] *Бутаков А.А., Зенин А.М.* // ФГВ, 1978, №5, с.191.
[63] *Максимов Э.И., Смирнов Л.П.* Критические явления и распространение фронта при полимеризации. В сб."Горение и взрыв". Материалы IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., Наука, 1977, с.164.
[64] *Максимов Э.И.* // Закономерности процессов в реакторе вытеснения с учетом продольного переноса и боковых теплопотерь. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1977.

[65] *Жирков Н.И., Боярченко В.И.* Квазистационарный подход к задаче о тепловом взрыве при течении реагирующих сред. В сб."Горение и взрыв". Материалы IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., Наука, 1977, с.282.

[66] *Жирков Н.И., Бостанджян С.А., Боярченко В.И.* // Теоретические основы химической технологии, 1980, т.14, №5, с.702.

[67] *Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П.* // Фронтальные режимы протекания экзотермической реакции в цилиндрических и сферических реакторах. Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1988.

[68] *Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.* // ФГВ, 1989, т.24, №6, с.77.

[69] *Бостанджиян С.А., Шуликовская М.В., Давтян С.П.* // Теоретические основы химической технологии, 1989, т.23, №3, с.340.

[70] *Бабаджанян А.С., Вольперт Вит.А., Вольперт Вл.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.* // ФГВ, 1989, т.25, №1, с.27.

[71] *Меграбова И.Н., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П.* // ДАН СССР, 1989, т.307, №4, с.899.

[72] *Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф.* // Фронтальная радикальная полимеризация метилметакрилата в проточном цилиндрическом реакторе. Препринт ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1988.

[73] *Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Абросимов А.Ф., Савченко В.И.* // ВМС, 1999, А, №1.

[74] *Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф.* // ВМС, 1999, А, №1.

[75] *Давтян С.П., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Савченко В.И.* // ВМС, 1999, А, №1.

[76] *Зельдович Я.Б., Франк-Каменецкий Б.А.* // Ж. физической химии, 1938, т.42, с.100.

[77] *Франк-Каменецкий Б.А.* // Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967.

[78] *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б.* Математическая теория горения и взрыва. Наука, 1980.

[79] *Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Вольперт В.И., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1996, т49, №4, с.39.

[80] *Тоноян А.О., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №4, с.92.

[81] *Давтян С.П., Гельман Е.А., Карян А.А., Тоноян А.О., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1976, т.231, с.1392.

[82] *Гельман Е.А., Карян А.А., Давтян С.П., Вольперт В.И.* // ДАН СССР, 1981, т.260, с.1390.

[83] *Хайкин Б.И., Филопенко А.К., Худяев С.И.* // ФГВ, 1968, №4, с.591.

[84] *Мержанов А.Г., Руманов А.К., Хайкин Б.И.* // ФГВ, 1972, №6, с.99.

[85] *Хайкин Б.И., Филопенко А.К., Худяев С.И., Мартемьянова Т.М.* // ФГВ, 1973, №5, с.1916.

[86] *Rado R. Hazor M* // J. Polym. Sci., 1960, v.45, p.257.