

## ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 539.3.541

### ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ РЕАКТОРА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. О. ТОНОЯН, Д. С. ДАВТЯН, А. Г. КЕТЯН и С. П. ДАВТЯН

Национальный инженерный университет Армении  
Армения, 0009, Ереван, ул. Теряна, 105  
E-mail: atonoyan@mail.ru

Поступило 5 III 2015

В статье рассмотрены литературные и собственные данные по фронтальной полимеризации, протекающей в реакторах различной геометрии в непрерывных условиях. Показано, что полимеризация жидких мономеров в трубчатых реакторах происходит с образованием струи исходной смеси через расплав полимера. Это приводит к нестационарности процесса и отражается на конечных свойствах образовавшегося полимера. Во избежание данной проблемы были описаны теоретические и экспериментальные варианты реализации синтеза в цилиндрических и сферических реакторах. Подробно рассмотрены возможности и условия фронтального процесса, обеспечивающего получение продукта с требуемыми свойствами.

Рис. 9, табл. 1, библиографических ссылок 45.

Одним из основных преимуществ фронтальной полимеризации является ее технологическая реализация в режиме распространения фронта тепловой волны в реакторах непрерывного действия. Данный метод с полным правом занимает нишу современных высоких технологий синтеза полимеров и полимерных композитов, особенно нанокompозитов. Для примера сравним современные традиционные технологии с фронтальным методом синтеза полимеров и полимерных композитов. Как известно, полимеризационный процесс является экзотермичной реакцией и протекает с выделением тепла. Если процесс проводится в периодическом реакторе, где полимеризация протекает по всему объему реакционной массы, техника безопасности требует не только отвода

выделяющегося тепла во избежание теплового взрыва реактора, но и уменьшения концентрации реагентов. Первая проблема решается установлением охлаждающих устройств вокруг реактора, вторая — за счет добавок растворителей в реагирующую смесь. В первом случае на каждый периодический цикл работы реактора затрачивается определенная электроэнергия (охлаждения рубашки корпуса реактора), а после окончания процесса из реактора выводится растворитель, который или выбрасывается наружу (это наиболее легкий и дешевый вариант освобождения от растворителя), или в технологию синтеза вводится дополнительный цикл отбора растворителя и его очистки для следующей загрузки в периодический реактор. Причем в конце процесса полученный полимер приходится расплавлять для вывода из реактора, реактор отмывается для следующей загрузки. Это необходимые циклы на одну загрузку периодического реактора по синтезу полимеров и полимерных композитов. При этом отметим, что протекание длительного процесса в объеме реактора чревато дополнительными нежелательными элементарными реакциями параллельно с реакцией полимеризации (взаимодействие со стенками реактора, окислительные реакции под воздействием воздуха и др.). Особенно нежелательны процессы расслоения добавок при синтезе полимерных композитов и агломерация в случае синтеза нанокompозитов ввиду нарушения наноразмерности добавляемых наночастиц (разрушение стабилизирующих оболочек вокруг наночастиц и агломерация активных наночастиц со слипанием их друг с другом). Все перечисленные проблемы нивелируются в процессе фронтальной полимеризации.

За счет того, что при фронтальной полимеризации процесс проходит в результате использования выделившегося тепла, стабильность распространения волны полимеризации возможна только при полном учете макрокинетических особенностей с сохранением всего выделившегося тепла и соблюдении требуемых макрокинетических условий. Из сказанного очевидно, что в данном методе залогом устойчивости и стабильности процесса, соответственно и получения продукта с заданными свойствами, является не отвод собственного тепла реакции, как при традиционном синтезе в объеме реактора, а полное его сохранение. Это диктуется спецификой фронтального метода — автоволновым распространением тепловой волны по длине реактора. Процесс протекает не во всем объеме, а в отдельно взятом узком слое реакционной массы и передается в следующие слои по закону теплопроводности. Исходя из вышесказанного понятны достоинства фронтальной полимеризации с точки зрения высокой производительности, малых энергозатрат и экологической безопасности реакторов фронтального действия. Здесь еще добавим очень важную возможность фронтальной технологии — реализацию процесса в реакторах непрерывного действия в потоке непрерывно

подаваемой реакционной смеси и отвода полученного продукта со скоростью, равной скорости подачи исходной массы непрерывно. С учетом этого факта очевидна несравненно высокая производительность данной технологии по сравнению со всеми имеющимися в настоящее время традиционными методами синтеза полимеров и полимерных компози-

тов. Как уже было отмечено, этот метод особенно привлекателен для синтеза нанокomпозитов. Фронтальная полимеризация практически нивелирует несколько проблем нанотехнологий по синтезу полимерных нанокomпозитов. Как известно, одна из серьезных проблем нанотехнологий – деагломерация слипшихся (агломерированных) наночастиц. Этот процесс проводится различными методами. В случае наиболее востребованного гель-золь метода, когда наночастицы «пассивируются» стабилизацией частиц разными обволакивающими полимерами или созданием двойного электрического слоя с образованием мицелл, где ядром является наночастица, имеют место два мешающих фактора. В первом случае, если мицелла не достаточно прочная, в процессе полимеризации в объеме реагирующей массы происходит ее разрушение и дальнейшее слипание (агломерация) высвободившихся активных наночастиц друг с другом, что приводит к нарушению наноразмерности частиц с потерей их индивидуальных свойств в полученном полимерном композите. Если же мицелла достаточно стабильна, то очевидно, что она в результате этой стабилизации вынуждена лишиться той активности, ради которой ее включают в полимерный нанокomпозит. Проблемы достаточно серьезные и решение их однозначно доказано в условиях фронтальной полимеризации, а технологическое решение высокой производительности и экологической выгоды дано именно в фронтальных реакторах непрерывного действия. Очевидно, что послойное распространение фронта полимеризации реагирующей массы с деагломерированными и равномерно распределенными слабо стабилизированными мицеллярными структурами при их расщеплении не позволит высвободившимся наночастицам агломерировать из-за очень короткого времени жизни этих частиц, ввиду быстрого процесса полимеризации в узком слое исходной реагирующей массы, фиксирующего то распределение наночастиц, которое образовалось при подходе тепловой волны. Таким образом, при фронтальном процессе происходит не только сохранение равномерного распределения наночастиц, но и их наноразмерности.

Таким образом, полимеризация в условиях распространения фронта тепловых волн имеет не только научно-методическое значение, но и представляет практическую ценность как более энергетически и экологически выгодный и более простой способ химического формования изделий различной геометрии [1-5]. Фронтальная полимеризация в периодических условиях с успехом использована для получения полимерных

композитов [6-17] и нанокompозитов [18-27] с различными свойствами. Фронтальная полимеризация приобретает особую значимость при ее реализации в непрерывных условиях. Казалось, подобный процесс легко осуществим в трубчатых реакторах, когда ламинарный поток исходных реагирующих веществ направлен перпендикулярно фронту реакции. Однако из-за налипания сильновязкой прореагировавшей массы к стенкам реактора и образования градиента скоростей течения по радиусу трубы в приосевой части образуется сильно вытянутая струя мономерной жидкости [28,29], которая, дойдя до конца реактора, покидает его, не прореагировав.

Необходимо отметить, что в трубчатых реакторах фронтальной полимеризации с ламинарными потоками есть и другие существенные недостатки: неодинаковые времена пребывания продукта по сечению трубы, формирования полимера в неоднородных температурных полях и, следовательно, получение полимера с неудовлетворительными молекулярно-массовыми характеристиками и соответственно плохими свойствами образовавшегося полимера.

Полимеризация в трубчатых реакторах исследована в работах [30-36]. В стационарной постановке теоретически изучены также особенности радикальной полимеризации, где по сечению в радиальном направлении проведено осреднение температуры, глубины превращения и концентрации инициатора без учета [33] и с учетом [34] осевой теплопередачи.

## **Трубчатые реакторы с ламинарными потоками**

Вопросы, связанные с закономерностями протекания экзотермических реакций в потоке, исследовались неоднократно [1-23]. В работах [1,2] рассматривались особенности протекания экзотермической реакции в адиабатическом режиме в реакторе полубесконечной длины. Показано, что температура в конце реакционной зоны близка к адиабатическому разогреву, но сама зона химического превращения может быть как узкой, так и очень широкой. При протекании реакции в адиабатическом реакторе вытеснения (конечной длины) [3-8] возможно установление как одного, так и трех стационарных состояний. В случае трех стационарных состояний, низко- и высокотемпературные режимы устойчивы, а «среднее» неустойчиво. Значения параметров, при которых происходит переход из низкотемпературного — квазиизотермического режима в высокотемпературный — квазиадиабатический, соответствуют критическим условиям самовоспламенения [12].

Важнейшей макрокинетической характеристикой для трубчатых реакторов вытеснения является повышение вязкости полимеризующейся среды на несколько порядков, что может влиять на ход процесса.

При этом влияние вязкости среды может быть двояким: существенное изменение профилей скоростей течения, качественные и количественные изменения интегральных характеристик процесса и, прежде всего, напорно-расходных характеристик, т.е. зависимость перепада давления ( $\Delta p$ ) (на входе и на выходе из реактора) от расхода ( $q$ ). Вид и форма этой зависимости определяются изменением распределения средней вязкости по сечению и длине реактора с ростом расхода. Сама напорно-расходная характеристика определяет ряд закономерностей реактора. Для полимеризационного трубчатого реактора зависимость  $\Delta p(q)$  особенно сложна. Во-первых, вязкость реагирующей смеси резко возрастает в ходе реакции, изменяясь при этом с температурой. Во-вторых, как было указано выше, с изменением расхода нелинейно изменяются продольные профили температур и концентрации и, следовательно, глубины превращения.

По аналогии с работами [1-7], полимеризация в трубчатых реакторах может идти в низко- и высокотемпературном режимах. При отсутствии иных источников тепла, кроме химического, и при пренебрежимо малой роли теплопроводности рост расхода реагентов приводит к пропорциональному смещению продольных профилей температуры и концентрации к концу, вплоть до выхода из реактора [9]. При этом существует однозначная зависимость между величиной расхода исходных веществ и профилем продольной температуры.

Указанные закономерности определяют вид зависимости  $\Delta p(q)$ . Сильный рост вязкости является причиной принципиально немонотонного характера этой зависимости. При очень малых значениях расхода весь реактор заполнен вязкими продуктами полимеризации. Увеличение расхода ведет к выносу продуктов и заполнению освободившейся части реактора менее вязкими реагентами. Средняя по реактору вязкость

быстро уменьшается, перепад давления  $\Delta p \sim q \int_0^{\alpha} \mu(x) dx$  ( $\mu$  — вязкость,

$x$  — осевая координата) уменьшается. В результате на зависимости  $\Delta p(q)$  в области малых расходов наблюдается отчетливо выраженный максимум [27] (рис.1), тем более значительный, чем сильнее возрастет вязкость в ходе полимеризации. Расходы, соответствующие максимуму перепада давления, обеспечивают почти полную глубину превращения ( $\sim 0.95$ ) на выходе из реактора.

К нелинейному изменению продольных температурных профилей может вести и механический источник тепла — выделение тепла за счет внутреннего вязкого трения (диссипативное тепловыделение). Механический источник тепла возрастает пропорционально квадрату расхода и вязкости среды. Очевидно, что именно в полимеризующихся системах вклад диссипации энергии может стать особенно заметным. В

работе [27] показано, что механическое тепловыделение играет роль «спускового механизма» для перевода процесса из низкотемпературного режима в высокотемпературный, если условия протекания процесса близки к критическим условиям такого перехода.

Следует отметить, что немонотонная зависимость  $\Delta p(q)$  имеет место и при неизотермическом течении нереагирующей инертной жидкости, вязкость которой достаточно сильно зависит от температуры.

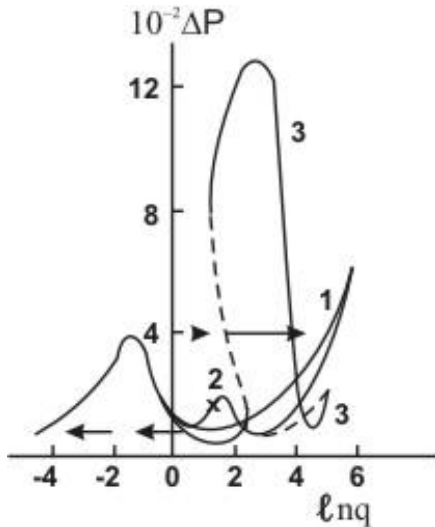


Рис. 1. Напорно-расходные характеристики трубчатого полимеризационного реактора: 1—низкотемпературный режим (стрелками показаны гистерезисные переходы при изменении перепада давления), 2—переход от низкотемпературного к высокотемпературному режиму диссипативным тепловыделением (звездочкой указано место перехода), 3—высокая осевая теплопроводность (пунктирные линии соответствуют неустойчивому среднему тепловому режиму).

Уменьшение перепада давления с ростом расхода может происходить за счет вытеснения более холодной, успевшей остыть при течении, жидкости более горячей и, соответственно, менее вязкой [32], или за счет роста диссипативных разогревов [33,34]. Однако необходимо отметить, что оба эти эффекта имеют место при чрезвычайно высоких значениях расхода, соответствующих турбулентным потокам.

Переход теплового режима полимеризации из низкотемпературного в высокотемпературный режим полимеризации за счет механического источника тепла может происходить при сравнительно малых расходах. Зависимость  $\Delta p(q)$  качественно меняется, появляются новые экстремумы (рис. 1, кр. 2), поскольку происходит полная перестройка профилей температур и концентрации. Резко возрастают как разогревы, так и глубина превращения, и конкретный вид зависимости  $\Delta p(q)$  определяется конкурирующим действием температуры и концентрации полимера на вязкость среды. При этом возможно преобладание как первого (полимеризации в растворе), так второго (полимеризации в массе) факторов.

Ситуация еще больше усложняется в случае определяющей роли осевой теплопроводности. Кроме максимума в низкотемпературном режиме (малые расходы), в напорно-расходной характеристике появляется намного бóльший пик в высокотемпературном режиме (рис. 1, кр. 3), определяемый движением фронта полимеризации по реактору. Кроме

этого, существуют ветви кривой  $\Delta p(q)$ , соответствующие стационарным неустойчивым состояниям реактора.

При экспериментальной реализации процесса расход или перепад давления могут поддерживаться постоянными. И в том, и в другом случаях возможно несколько различных стационарных режимов работы реактора, отвечающих одному значению фиксированного  $\Delta p$  или  $(q)$ . При изменении какого-либо из них (например, перепада давления на рис. 2) возможны скачкообразные переходы с одной ветви решения на другую. Интересно, что при этом места переходов не совпадают, т.е. имеет место гистерезис, причем при  $\Delta p = \text{const}$  гистерезис имеет не тепловую [27] (как в процессах горения), а чисто гидродинамическую [29,30,33,34] природу. Температурный гистерезис экспериментально обнаружен в работе [30] (рис. 2), что связано с продольным переносом.

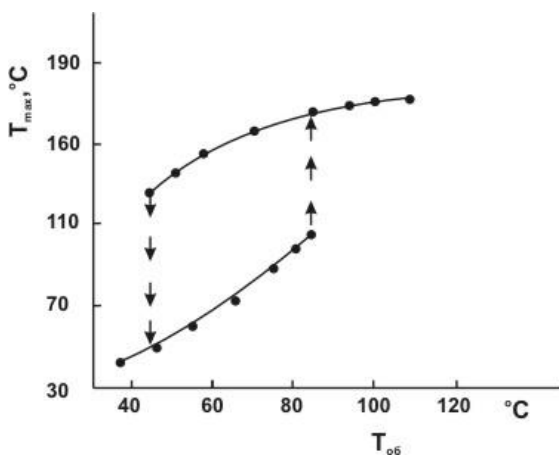


Рис. 2. Изменение максимальной температуры ( $T_m$ ) в реакторе в зависимости от температуры оболочки ( $T_{об.}$ ) реактора. Скорость подачи реагентов –  $0,28 \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ , концентрация инициатора – 4% от массы мономера.

Исследование радиальных профилей скорости течения возможно в двухмерной постановке [29,33]. В этих работах задавался начальный параболический профиль скорости течения. На основе анализа результатов численного счета показано, что пристеночные слои реагирующей среды находятся в реакторе чрезвычайно длительное время. Полимеризация в этих слоях доходит до высоких глубин превращения, т.е. образуются очень вязкие продукты превращения и течение у стенки замедляется. Вследствие постоянства расхода ускоряется течение в осевой зоне реактора. Время пребывания исходных веществ (вблизи оси реактора) сокращается, следовательно, уменьшаются глубина превращения и вязкость среды, что, в свою очередь, ведет к еще большему ускорению течения в осевой зоне и т.д.

В результате формируются две резко разграниченные зоны течения: пристеночный слой вязких, медленно перемещающихся продуктов полимеризации и струя маловязких реагентов, сосредоточенных в осевой зоне реактора, пробивающихся через толщу продуктов (рис. 3).

Соотношение этих двух зон зависит от расхода, т.е. от скорости подачи реагентов. Для получения однородных продуктов полимеризации необходимо уменьшить расход так, чтобы струя непрореагировавшей жидкости не выходила за пределы реактора. Однако дальнейший возврат к исходному расходу еще больше осложняет ситуацию и в итоге происходит «вытягивание» профилей скорости течения (рис. 3, б) (скорость течения на оси превосходит среднюю в десятки раз). В результате в несколько раз уменьшается расход, и струя непрореагировавших исходных веществ выбрасывается из реактора (рис. 3, в).

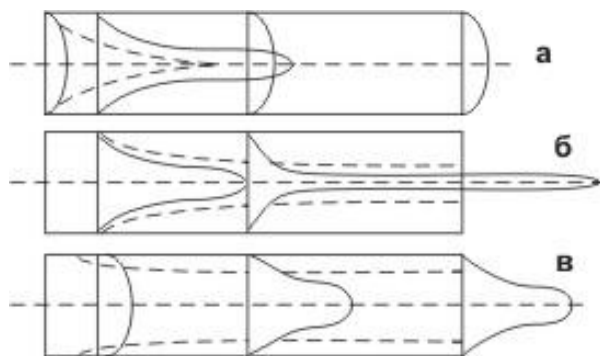


Рис. 3. Профили осевых скоростей течения в трубчатом полимеризационном реакторе при различных значениях расхода: а – 1; б – скорость подачи в 10 раз выше, чем в случае а, и в – 50 раз; пунктиром показана граница слоя вязких продуктов.

Анализ высокотемпературного режима полимеризации в трубчатом реакторе с учетом распределения по сечению скорости течения, температуры и концентрации реагентов указывает на неустойчивость этого режима [29-34]. В определенном диапазоне изменения расхода в реакторе формируется полимеризационный фронт. При этом существует стадия стабилизации зоны фронта, когда скорость подачи реагентов равна скорости распространения фронта полимеризации. В эксперименте [32] длительность стадии стабилизации фронта достигала десятков минут. За это время перед фронтом происходит накопление вязких продуктов, что ведет к ускорению течения в осевой зоне. Скорость подачи реагентов становится выше скорости реакции, фронт деформируется, его центральная часть смещается к выходу из реактора. Течение в осевой зоне ускоряется, увеличивается скорость подачи «холодных» реагентов к менее «горячему» фронту полимеризации. Зона фронта постепенно остывает и выносится из реактора.

Формирование в трубчатых реакторах струйных течений непрореагировавшего мономера создает существенные трудности для организации выпуска термопластов в промышленных условиях. Именно по этим причинам в работах [35-45] исследованы процессы радикальной полимеризации виниловых мономеров в непрерывных реакторах с радиально-симметричными потоками, т.е. в реакторах цилиндрической и сферической геометрии.



Исследование влияния деформации профиля скорости течения на ММР характеристики для процесса «живущей» полимеризации показало [33], что наличие двух зон течения может привести к образованию бимодального ММР на выходе из реактора.

Для процессов фронтальной полимеризации несомненное преимущество перед трубчатыми должны иметь реакторы с радиально-симметричными ламинарными потоками исходных веществ и продуктов превращения, в частности, проточные реакторы, имеющие цилиндрическую и сферическую симметрии.

Для цилиндрических реакторов с радиально-симметричными потоками [35-45] активная зона расположена между двумя коаксиальными цилиндрами, в другом – между концентрическими сферами. Смесь мономера и инициатора подается в цилиндрический реактор фронтального действия через перфорированную трубку, окружающую вертикальную ось симметрии, а продукты полимеризации отбираются через проникаемую наружную цилиндрическую поверхность. В сферическом реакторе соответственно через перфорированную сферическую полость, окружающую центр реактора, и через проникаемую наружную сферу. Очевидно, что радиальная симметрия устраняет неравномерность времен пребывания в объеме реактора отдельных компонентов реагирующей исходной смеси, что должно привести к однородным свойствам образовавшегося полимера.

Несмотря на указанные факты, в литературе относительно мало работ [35-45] посвященных исследованию фронтальной полимеризации с радиально симметричными потоками. В работах [35-37] для простых реакций в стационарной постановке в цилиндрических и сферических реакторах изучены структура волн, влияние величины расхода на радиус фронта и его устойчивость. Теоретически [38] и экспериментально [39-43] исследованы также процессы фронтальной радикальной полимеризации метилметакрилата в сферическом и цилиндрическом реакторах, соответственно. Рассмотрим результаты указанных работ [35-45].

### **Фронтальная радикальная полимеризация метилметакрилата в проточном цилиндрическом реакторе**

Следуя работам [35-46], рассмотрим стационарные поля температур, глубины превращения и концентрации инициатора при радикальной полимеризации в проточном цилиндрическом реакторе. Здесь предполагается, что на выходе из реактора осуществляется теплообмен по закону Ньютона с коэффициентом теплоотдачи  $h$ . В сделанных предположениях система, состоящая из уравнения теплопроводности и кинетических уравнений для мономера и инициатора (предполагается квазистационарность по макрорадикалам), записывается в виде:

$$\begin{aligned}
c\rho v_r \frac{dT}{dr} &= \lambda \left( \frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} \right) + Qk_0 M^m I^n \exp[-E/(RT)]; \\
v_r \frac{dM}{dr} &= -k_0 M^m I^n \exp[-E/(RT)] \\
v_r \frac{dI}{dr} &= -k_{i0} I^s \exp[-E_i/(RT)]
\end{aligned}
\tag{1}$$

Начальные и граничные условия для системы (1) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
r = r_j: T = T_o, M = M_o, I = I_o \\
r = r_o: \lambda dT/dr = h(T - T_o)
\end{aligned}
\tag{2}$$

Поскольку предполагается радиальное течение, то очевидно, что только радиальная составляющая скорости потока отлична от нуля, которая зависит лишь от координаты  $r$ . Текущая скорость потока и скорость на выходе из реактора выражаются через расход выражениями

$$v_r = q/4\pi r^2, v = q/4\pi^2.$$

Введем безразмерные переменные и параметры:

$$\begin{aligned}
\theta &= \frac{E}{RT_o^2} (T - T_o), \quad v = \frac{v_r}{V}, \quad \eta = \frac{M_o - M}{M_o}, \quad i = \frac{I}{I_o}, \quad \xi = \frac{r}{r_o}, \quad \xi_0 = \frac{r_1}{r_o} \\
\delta &= \frac{Qk_o E r_o^2 M_o^m I_o^n}{\lambda R T_o^2} \exp[-E/(RT_o)] \\
\beta &= \frac{RT_o}{E}, \quad \gamma = \frac{c\rho R T_o^2}{M_o Q E}, \quad Pe = \frac{V r_o c\rho}{\lambda}, \quad \omega = \frac{E_i}{E}, \\
Bi &= \frac{\alpha r_o}{\lambda}, \quad \theta_2 = \frac{E}{RT_o^2} (T_2 - T_o), \quad \theta_{BX} = \frac{E}{RT_o^2} (T_{BX} - T_o) \\
\gamma_i &= \frac{k_{i0} I_o^{s-n-1} c\rho R T_o^2}{Qk_o E M_o^m} \exp[(E - E_i)/(RT_o)].
\end{aligned}
\tag{3}$$

Параметр  $\delta$  характеризует отношение интенсивности тепловыделения в зоне реакции к интенсивности радиальной теплопередачи;  $\beta, \gamma$  — известные из теории воспламенения и горения малые параметры.

Система уравнений (1) и граничные условия (2) в безразмерной форме запишутся в виде:

$$\begin{aligned} \frac{Pe}{\xi^2} \frac{d\theta}{d\xi} &= \frac{d^2\theta}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{d\theta}{d\xi} + \delta(1-\eta)^m i^n \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right); \\ \frac{Pe}{\xi^2} \frac{d\eta}{d\xi} &= \delta\gamma(1-\eta)^m i^n \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right); \\ \frac{Pe}{\xi^2} \frac{di}{d\xi} &= -\gamma_i \delta i^s \exp\left(\frac{\omega\theta}{1+\beta\theta}\right); \end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} \xi &= \xi_0, \theta = \theta_{BX}, \eta = 0, i = 1; \\ \xi &= 1, \frac{d\theta}{d\xi} = -Bi(\theta - \theta_2). \end{aligned} \tag{5}$$

С учетом второго уравнения системы (4) уравнение теплопроводности в безразмерном виде может быть интегрировано. Для этого перепишем указанное уравнение в виде:

$$\frac{Pe}{\xi^2} \frac{d\theta}{d\xi} = \frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left( \xi^2 \frac{d\theta}{d\xi} \right) + \frac{Pe}{\gamma} \frac{1}{\xi^2} \frac{d\eta}{d\xi}.$$

Умножая обе части последнего уравнения на  $\xi^2 d\xi$ , с учетом граничных условий на входе в реактор, можно его интегрировать. В результате получим:

$$Pe(\theta - \theta_{BX}) = \xi^2 \frac{d\theta}{d\xi} - \xi_0^2 S + \frac{Pe}{\gamma} \eta.$$

Здесь через  $S$  обозначено неизвестное значение производной от температуры на входе в реактор. Величину  $S$  необходимо определить так, чтобы выполнялось граничное условие (5) на выходе из реактора:

$$Pe = \left[ \theta(1) - \theta_{BX} - \frac{\eta(1)}{\gamma} \right] + Bi[\theta(1) - \theta_2] + S \xi_0^2 = 0. \tag{6}$$

Тогда систему дифференциальных уравнений (4) можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{d\xi} &= \frac{1}{\xi^2} \left[ Pe \left( \theta - \theta_{BX} - \frac{\eta}{\gamma} \right) + \xi_0^2 S \right]; \\ \frac{d\eta}{d\xi} &= \frac{\delta\gamma}{Pe} \xi^2 (1-\eta)^m i^n \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right); \\ \frac{di}{d\xi} &= -\frac{\delta\gamma_i}{Pe} \xi^2 i^s \exp\left(\frac{\omega\theta}{1+\beta\theta}\right). \end{aligned} \tag{7}$$

Система дифференциальных уравнений (7) решалась численно. Если левую часть уравнения (6) обозначить через  $f(S)$ , то выражение (6) примет вид  $f(S) = 0$ , т.е. задача приводится к нахождению корней этого уравнения. Значение функции  $f(S)$  определяется путем интегрирования системы (7) при соответствующем  $S$ .

Численный счет проводился для следующих значений параметров  $\gamma = 0.03$ ,  $\xi = 0.05$ ,  $\beta = 0.03$ ,  $\gamma_i = 0.005$ ,  $\omega = 1.4$ ,  $m = 1$ ,  $n = 0.5$ ,  $S = 1$ ,  $Bi = 0$ ,  $\Theta_w = -5$ , которые характерны для радикальной полимеризации виниловых мономеров [45]. При численном счете варьировались значения параметров  $Pe$  и  $\delta$ .

Система дифференциальных уравнений типа (7) может иметь три стационарных решения, что равносильно тому, что уравнение  $f(S) = 0$  имеет три корня. Крайним корням [36] соответствуют устойчивые низкотемпературный и высокотемпературный режимы протекания реакции, при этом средний режим неустойчив. Поскольку при численном счете полагали  $Bi = 0$ , то максимальная температура должна наблюдаться на выходе из реактора. На рис. 4 для значения  $\delta = 0.05$  приведена зависимость предельной безразмерной температуры  $\Theta_{пр}$  от  $Pe$  для высокотемпературного (кр. 1) и промежуточного неустойчивого режимов (кр.2).

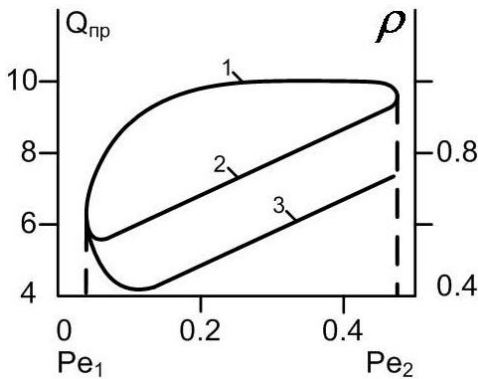


Рис. 4. Зависимость предельной температуры (кр.1,2) и координаты полимеризационного фронта (кр. 3) от безразмерного параметра  $Pe$  для высокотемпературного устойчивого (кр.1) и промежуточного неустойчивого (кр.2) режимов.

Кривая для низкотемпературного режима на рис. 4 не приведена, поскольку в этом режиме температура в реакторе практически не отличается от входной из-за ничтожно малых значений скорости реакции и глубины превращения.

На рис. 5 приведены профили температур при различных значениях числа Пекле  $Pe$ .

По оси абсцисс отложена безразмерная координата фронта  $\rho = (\xi - \xi_0)/(1 - \xi_0)$  — т.е. расстояние от поверхности внутренней сферы, отнесенное к разности между радиусами внешней и внутренней сферы.

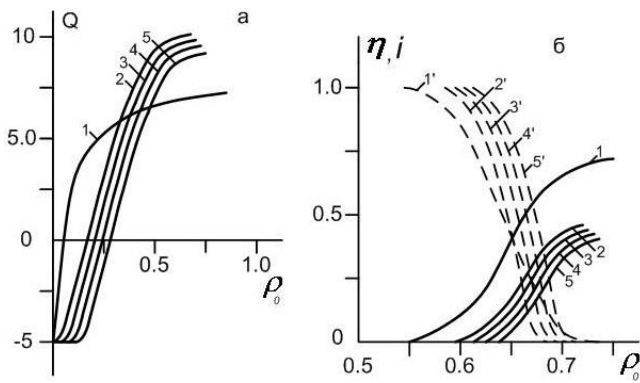


Рис. 5. Профили температур (а), глубины превращения (б – сплошные линии) и концентрации инициатора (б – пунктирные линии) при  $\delta = 0.05$ : 1, 1' –  $Pe = 0.04$ , 2, 2' – 0.3, 3, 3' – 0.35, 4, 4' – 0.4, 5, 5' – 0.45.

На рис. 5б сплошными линиями изображены соответствующие профили глубины превращения, а пунктирными – профили концентрации инициатора. На обоих рисунках четко видны два типа кривых. Поскольку на наружной поверхности выполняются адиабатические условия, то часть теплоты реакции идет на прогрев холодного мономера, другая – на повышение температуры продуктов реакции полимеризации. При малых подачах реагирующей смеси теплоты выделяется мало, разогревы относительно невысокие, инициатор расходуется медленно, его хватает до выхода из реактора. Полимеризация при умеренных температурах протекает значительное время, и конечная глубина превращения сравнительно высока. На профиле температур имеется точка перегиба, близко расположенная ко входу в реактор. С увеличением расхода разогрев растет, инициатор расходуется быстрее, время протекания реакции и конечная глубина превращения уменьшаются. Увеличение предельной температуры фронтальных режимов с ростом  $Pe$  продолжается до тех пор, пока значение температуры не достигнет величины, при которой инициатор в пределах реактора расходуется полностью. С "выгоранием" инициатора в пределах реактора дальнейший рост температуры и уменьшение глубины превращения в зоне реакции прекращаются. Профили температур приобретают ярко выраженную S-образную форму (рис. 5, кр. 2-5).

При дальнейшем увеличении расхода фронт реакции полимеризации отодвигается к выходу из реактора, причем профили температур, глубины превращения и концентрации инициатора перемещаются к выходу из реактора параллельно самим себе (рис. 5а, кр. 2-5 и 5б, кр. 2,2'-5,5').

Характерной особенностью зависимости координаты фронта от расхода является наличие линейного участка, соответствующего горизонтальной ветви кривой 1 рис. 5. Как уже было отмечено, именно при значениях числа  $Pe$ , соответствующих указанной горизонтальной ветви, происходит параллельный перенос профилей температуры (рис. 5а, кри-

вые 2-5), глубины превращения и концентрации инициатора рис. 5б (кривые 2,2'-5,5'). При достижении некоторого критического значения числа Пекле  $Pe_2$  фронт полимеризации выносится из реактора, а при  $Pe > Pe_2$  возможен только низкотемпературный режим полимеризации, т. е. полимеризация практически не идет.

Таким образом, процесс фронтальной полимеризации в проточном сферическом реакторе может протекать при значениях числа Пекле, лежащих между критическими значениями  $Pe_1$  и  $Pe_2$ , т. е. при принятых в расчетах значениях параметров  $Pe_1 = 0.03$ ,  $Pe_2 = 0.48$ .

В заключение отметим, что для установившихся стационарных фронтальных режимов радикальной полимеризации учет гелевого эффекта приводит к ряду интересных позитивных явлений (увеличение глубины превращения, регулирование молекулярно-массовых характеристик и пр.). Эти вопросы имеют важное практическое значение, поэтому с привлечением экспериментальных и теоретических результатов будут рассмотрены в отдельной главе.

### Экспериментальное исследование фронтальной радикальной полимеризации метилметакрилата в проточном цилиндрическом реакторе

Принципиальная схема установки для изучения процесса получения полиметилметакрилата методом фронтальной полимеризации подробно описана в работах [39-43].

Схематическое изображение цилиндрического реактора фронтального действия объемом 4.6 л приведено на рис. 6.

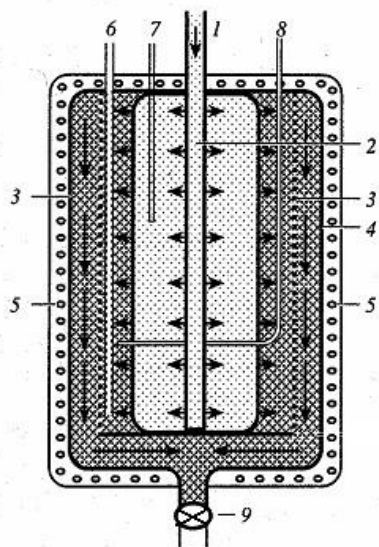


Рис. 6. Схема цилиндрического реактора фронтальной полимеризации: 1 – патрубок для ввода в реактор смеси мономера с инициатором, 2 – перфорированная поверхность трубчатой формы, 3 – расплав полимера с незаполимеризованным мономером, 4 – поверхность фронта полимеризации, 5 – электронагреватели, 6, 7, 8 – капиллярные металлические трубки для передвижных термодатчиков, 9 – вентиль для регулирования перепада давления.

Через патрубок 1 (рис. 6) в реактор под давлением подается смесь мономера с инициатором, которая, проходя через перфорированную поверхность 2, приобретает радиальное направление и доходит до зоны полимеризационной волны 3.

Расплав полимера, проходя через проницаемую цилиндрическую поверхность 4 по пути, указанном на рис. 6 стрелками, выходя из объема реактора, поступает в специальную емкость. Незаполимеризованный мономер из специальной емкости через конденсатор-холодильник поступает в другую емкость, находящуюся под вакуумом, и возвращается в исходную емкость.

Фронтальную полимеризацию метилметакрилата в цилиндрическом реакторе проводили [41,42-45] под действием смеси ДЦПК и ПТБ в присутствии 10-13% полиметилметакрилата, имеющего среднечисленную молекулярную массу  $7 \cdot 10^4$ , заранее растворенного в собственном мономере. Влияние скорости подачи на величину предельного разогрева ( $\Delta T$ ), глубину превращения, среднечисленную молекулярную массу и полидисперсность, приведено в таблице.

Таблица

**Влияние скорости подачи исходной реагирующей смеси, добавок полимера и концентрации инициаторов на предельный разогрев, глубину превращения и молекулярно-массовые характеристики**

Скорость подачи, $л \cdot ч^{-1}$	[ДЦПК] + [ПТБ], $моль \cdot л^{-1}$	Количество добавленного полимера, %	$\Delta T$ , $^{\circ}C$	Глубина превращения	$P_n \cdot 10^{-4}$	$P_w/P_n$
3.5	0.0073 + 0.0043	10	95	0.92	5.4	2.4
6.0	" - "	" - "	91	0.9	5.5	2.3
6.0	" - "	0	46	0.68	4.2	2.8
8.0	" - "	10	95	0.92	5.4	2.3
12	" - "	13	96	0.93	4.9	2.3
20	" - "	10	95	0.92	5.4	2.3
6	0.005 + 0.005	10	94	0.91	7.9	2.2

Из данных, представленных в таблице, следует [41-43], что иницирование полимеризации смесью ДЦПК с ПТБ приводит к существенному увеличению глубины превращения, а при добавках 10-13% полиметилметакрилата в исходную реакционную среду конверсия возрастает до 92-93%.

Увеличение глубины превращения, в свою очередь, благоприятно сказывается на молекулярно-массовых характеристиках образовавшегося полимера. Так, полученный полиметилметакрилат имеет ширину молекулярно-массового распределения, равную 2.2-2.4, при этом, как и следовало ожидать, в области высоких конверсии полидисперсность слабо зависит от скорости подачи.

## Геометрическая форма фронта и нестационарные режимы

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик является устойчивость цилиндрического реактора в зависимости от разнохарактерных возмущений, возникающих в процессе его эксплуатации.

Факторы, приводящие к потере устойчивости полимеризационных тепловых волн, могут быть как чисто внешние, типа случайных флуктуаций напорно-расходных характеристик, температуры потока и стенок реактора, так и внутренние, проявляющиеся образованием в реакторе застойных зон и гравитационного конвективного массопереноса [41,42].

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

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

В стационарном фронтальном режиме полимеризации, температурный профиль которого указан на рис. 7а, в трех различных точках тепловой волны (указанных стрелками) измеряли распределение температуры по высоте реактора.

По данным авторов [41,44], расположение вертикальной термопары в соответствующих точках проводилось следующим образом. Заранее горизонтально-передвижной термопарой измеряли [41,44,45] температурный профиль стационарного фронта (рис. 7а). Затем увеличением или уменьшением скорости подачи реагентов перемещали зону реакции таким образом, чтобы местонахождение вертикальной термопары соответствовало выбранной в зоне реакции температуре. Далее медленным передвижением термопары в вертикальном направлении измеряли температуру по высоте реактора. Полученные таким образом данные по распределению температуры по высоте реактора ( $L$ ), соответствующие максимальной температуре в зоне реакции (кр. 1) в области точки перегиба (кр.2) и перед зоной реакции (кр. 3), представлены на рис. 7б.

Здесь в качестве начала отсчета по оси абсцисс принято месторасположение поверхности нижней перегородки цилиндрического реактора.



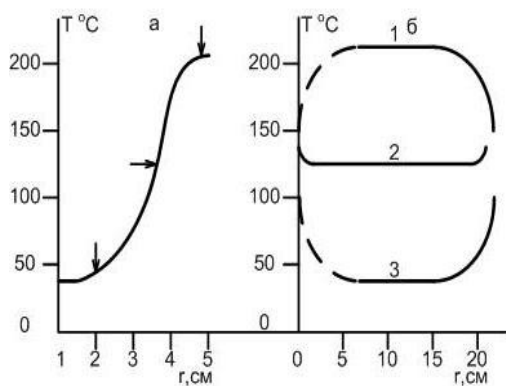


Рис. 7. Профиль температуры (а), полученный полимеризацией метилметакрилата под действием смеси [ДЦПК] + [ПТБ] = 0.005 + 0.005 (моль·л<sup>-1</sup>) и добавок 10% полиметилметакрилата. Распределение температуры (б) по высоте реактора для максимального разогрева (кр. 1) в точке перегиба (кр.2) и перед зоной реакции (кр.3).

Из рис. 5б следует, что для каждой точки, указанной стрелками на рис. 7а, температура остается постоянной и лишь у верхней (нижней) стенки реактора (рис. 7б) наблюдается ее некоторое искривление. Исходя из характера распределения температур (кр. 1-3, рис. 7б) можно предположить, что в исследуемом реакторе геометрическая форма фронта является цилиндрической (рис. 8) с некоторыми искривлениями в верхней и нижней частях.

Уменьшение максимальной температуры в зоне реакции (рис. 7, кр. 1) у стенок, по всей вероятности, связано с теплоотдачей через поверхность реактора в окружающую среду.

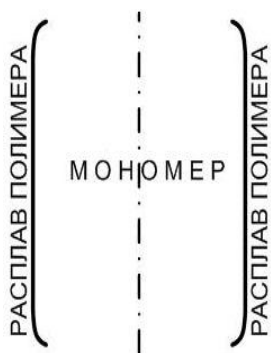


Рис. 8. Геометрическая форма фронта в цилиндрическом реакторе при добавке 10% полиметилметакрилата, [ДЦПК] + [ПТБ]=0.005 + 0.005 (моль·л<sup>-1</sup>) и скорости потока 6 л·ч<sup>-1</sup>.

Важным фактором, влияющим на геометрическую форму фронта, является возникновение застойных зон в объеме реактора. Очевидно, что подобное явление может привести к увеличению радиальной скорости потока в центральной части реактора вплоть до образования пробоев (через расплав полимера) незаполимеризованного мономера.

С целью выяснения образования застойных зон и возможностей их увеличения в процессе эксплуатации реактора в условиях постоянной скорости подачи исходных реагентов проводили фронтальную полимеризацию метилметакрилата под действием смеси инициаторов ДЦПК,

ПТБ и с добавками 10% полиметилметакрилата [41-45] в течение 40 ч. При этом периодически измеряли температуру по высоте реактора в указанных (рис. 6а) трех точках.

Идентичность показания термомпар в разные времена работы реактора (5, 12, 25 и 40 ч) и их совпадение с кривыми 1, 2, 3, рис. 8б свидетельствуют в пользу того, что если в реакторе существуют застойные зоны, то, по крайней мере, их рост во времени не наблюдается. Более того, увеличение скорости потока, как это видно из рис. 9, приводит к уменьшению температуры непосредственно у стенок реактора до входного значения.

Подобное поведение температур в противоположных точках реактора свидетельствует о том, что наличие радиально-симметричных потоков препятствует образованию застойных зон.

Анализ данных, представленных на рис. 7-9, проведенных авторами работ [42,44,45], показывает, что в условиях эксперимента гравитационный конвективный массоперенос расплава полимера из зоны реакции в мономерную среду либо отсутствует, либо не влияет на фронтальные режимы полимеризации.

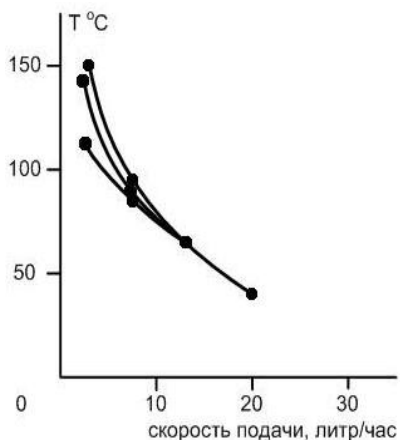


Рис. 9. Влияние скорости подачи на температуру в точках, указанных стрелками на рис. 7а.

Действительно, конвективный массоперенос более плотного, по сравнению с мономером, расплава полимера под воздействием гравитации может осуществляться лишь вертикальным опусканием полимерного расплава в виде капель. Поэтому, если исходить из геометрической формы фронта (рис. 8), то станет очевидным, что конвективный массоперенос может иметь место лишь по верхней искривленной внутрь части фронта, где непосредственно под расплавом полимера (зона полимеризации) находится исходная реагирующая среда. Однако попытки авторов [42,44,45] зафиксировать хотя бы незначительное изменение температуры именно в этой части реактора оказались тщетными. Следовательно, можно предположить, что если и имеет место гравитационный конвективный массоперенос, то радиальное течение исходной реа-

гирующей смеси нивелирует его. В пользу подобного предположения свидетельствуют результаты работы [10], где авторы визуально наблюдали как циркуляционные потоки, вызванные кипением мономера непосредственно под зоной реакции, препятствуют конвективному массопереносу.

Результаты аналогичных экспериментов, проводимых авторами работ [42,44,45], при полимеризации метилметакрилата под действием лишь ДЦПК и без специальных добавок полимера в исходную реакционную смесь, качественно полностью согласуются с данными рис. 5-7. Поэтому авторы [42,44,45] пришли к выводу, что конвективный массоперенос под воздействием гравитационных сил не действует на фронтальные режимы полимеризации в цилиндрическом реакторе с радиально-симметричными потоками.

Для исследования устойчивых фронтальных режимов авторы [42,44,45], в условиях малых скоростях подачи исходной реакционной смеси в реактор, проводили следующие эксперименты. При относительно малых скоростях расхода, соответствующих  $5.0-1.0 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$ , исследовали зависимость радиуса фронта от времени.

Оказалось, что в установившемся стационарном режиме фронтальной полимеризации при расходе  $5 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$  координата фронта не зависит от времени (рис. 10а). Постепенное уменьшение скорости подачи (шаг  $0.5 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$ ) приводит к тому, что начиная со скорости подачи  $2-2,5 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$  наблюдается растягивание (в радиальном направлении) температурных профилей и уменьшение их предельной температуры. При величине скорости подачи, равной  $1.5-2.0 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$ , в системе возникает колебательный режим, имеющий затухающий характер (рис. 10б).

Дальнейшее уменьшение скорости подачи приводит к изменению характера колебания, они приобретают периодический характер с постоянной амплитудой (рис. 10в). В последнем случае имеет место одномомерная потеря устойчивости, когда зона реакции колеблется около некоторого значения, сохраняя цилиндрическую форму фронта.

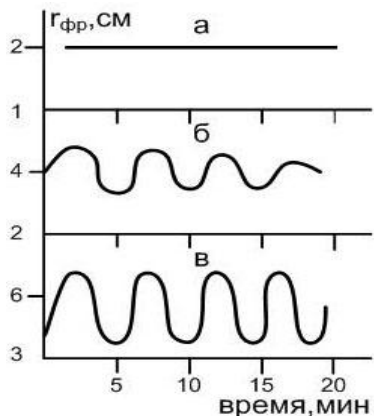


Рис. 10. Зависимость радиуса фронта от времени,  $[ДЦПК] = 0.005 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , скорость подачи,  $\text{л}\cdot\text{ч}^{-1}$ : 5.0 – а, 1.5 – б, 1.0 – в.

В работе [42,44] теоретически была показана возможность одномерной и двумерной потери устойчивости с возникновением разнообразных колебательных и спиновых режимов.

Затухающие и колебательные режимы, представленные на рис. 10, подтверждают результаты теоретических исследований, рассмотренных в работах [42,44]. Однако следует отметить, что попытки авторов [42,44,45] обнаружить неустойчивые фронтальные режимы с возрастающей амплитудой колебания или же спиновые оказались безуспешными.

По данным авторов [42,44,45], в стационарном режиме фронтальной полимеризации возмущения типа кратковременного изменения напорно-расходных характеристик приводят также к возникновению колебательных режимов (рис. 10), но в отличие от колебательных режимов, представленных на рис. 8, в данном случае (рис. 10а) система в 2-3 раза быстрее релаксирует к исходному стационарному состоянию. Здесь интересно, что как амплитуда, так и частота колебания зависят от вязкости расплава полимера за зоной реакции, определяемой глубиной превращения.

Так, при использовании в качестве иницирующей системы смеси ДЦПК с ПТБ, как это видно из рис. 10 б, при той же величине возмущения амплитуда колебания уменьшается, а частота увеличивается. Введение в исходную реакционную смесь 10% полиметилметакрилата приводит к еще большему изменению указанных характеристик (рис. 10в).

Таким образом, на основании исследований по реакторам фронтальной полимеризации (ФП) в непрерывных условиях показаны их преимущества, установлены проблемы и даны соответствующие решения для их технологической реализации в промышленности.

**Преимущества реакторов фронтального действия по сравнению с традиционными.**

*Высокая производительность* — ФП реактор объемом 5 литров производит полимер в количестве 40 л в час.

*Энергосберегаемость.* При ФП реакторы работают за счет собственного тепла и нет необходимости в охлаждении их стенок. Тогда, как известно, при традиционных методах необходимо охлаждать реактор, чтобы удалить тепло, выделяющееся за счет экзотермичности процесса, во избежание теплового взрыва.

*Экологическая безопасность.* При ФП нет необходимости в разбавлении полимеризующейся смеси растворителями, тогда как в традиционных реакторах обычно в полимеризующуюся систему добавляют растворитель, чтобы снизить скорость, соответственно и тепловыделение. Утилизация использованного растворителя производится выбросом в окружающую среду.

*Возможность при ФП формировать изделия прямо с выхода из реактора.*

Незаменимость фронтального процесса для синтеза наноконпози- тов — волна фронта препятствует агломерации наночастиц в процессе полимеризации.

При ФП за счет быстрого процесса в автоволновом режиме полимеризующаяся масса находится в контакте с корпусом реактора кратко- временно, тогда как в традиционных реакторах за счет длительного нахождения полимеризующейся смеси в объеме реактора есть большая вероятность разных нежелательных процессов на стенках реактора до завершения полимеризации.

#### **Проблемы фронтальной полимеризации следующие.**

Неполная конверсия за счет «выгорания» инициатора. Предлагается использование смеси разных инициаторов с разными энергиями активации, обеспечивающей выход до 95%.

Для предотвращения конвективного массопереноса в исходную смесь вводятся добавки полимера, приводящие к повышению вязкости системы и, соответственно, препятствующие гравитационному массопереносу.

С целью предотвращения нелинейных явлений и образования струи мономера через расплав полимера предлагается цилиндрическая геометрия реактора с подачей исходной смеси в радиально-симметричном направлении по радиусу реактора.

### **ՖՐՈՆՏԱԿՆԻ ՊՈՒԽԵՐԱՅՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՏԱՐԲԵՐ ԵՐԿՐԱԶՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍԿՏՈՐՆԵՐՈՒՄ**

**Ա. Ն. ՏՈՆՈՅԱՆ, Դ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ա. Գ. ԲԵՏՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

*Հոդվածում դիտարկվում են գրական տվյալներ, որոնք առնչվում են ֆրոնտային պո- լիմերացման տեսական և փորձարարական հետազոտություններին մոնոմերի և անընդհատ արման և պոլիմերի անընդհատ ստացման պայմաններում: Քննարկվում են պրոցեսի իրազորման տարբերակներ տարաբնույթ երկրաչափական ռեակտորներում՝ խողովակային, գլանաձև և գնդաձև: Ցույց է տրվել, որ խողովակային ռեակտորներում, հեղուկ մոնոմերների պոլիմերման ժամանակ առաջանում է շիթային հոսք, որը ազդում է պրոցեսի կայունության և հետևաբար ստացվող պոլիմերի հատկությունների վրա: Նշված երևույթից խուսափելու համար դիտարկվել են շառավղային սիմետրիա ունեցող գլանաձև և գնդաձև երկրաչափության ռեակտորներ: Դիտարկվել է պրոցեսի ընթացքը ստացիոնար պայմաններում, որոնք ապահովում են ստացվող պոլիմերների տրված հատ- կությունները:*

### **INFLUENCE OF REACTOR GEOMETRY ON THE MECHANISM OF FRONTAL POLYMERIZATION**

**A. O. TONOHAN, D. S. DAVTYAN, A. G. KETYAN and S. P. DAVTYAN**

National Engineering University of Armenia  
105, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia  
E-mail: atonoyan@mail.ru

In the article the literature and personal data on frontal polymerization in reactors of various geometries, in continuous mode have been considered. It has been shown that frontal polymerization of liquid monomers in tubular reactors occurs with formation of a

stream of the initial mixture, which passes through the polymer melt. It causes nonstability of frontal polymerization process, which influences the properties of the obtained product. In order to avoid the mentioned problem, the theoretical and experimental data on synthesis in cylindrical and spherical reactors realization are described. Possibilities and conditions of frontal process in the stationary states providing required properties of the obtained polymers have been considered.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Давтян С.П., Бегушев В.П., Вольперт В.А., Малкин А.Я.* // ДАН, 1973, т.208, с.891
- [2] *Nagy I.P., Sike L., Pojman J.A.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, v. 117, p. 3611
- [3] *Chekanov Y., Arrington D., Brust G., Pojman J.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, v.66, p. 1209
- [4] *Давтян С.П., Тоноян, А.О.* Теория и практика адиабатической и фронтальной полимеризации, Palmarium academic publishing, 2014, 660 с.
- [5] *Chen S., Tian Y., Chen L., Hu T.* // *Chem. Mater.*, 2006, v.18, p. 2159.
- [6] *Sargsyan A., Tonoian A., Davtyan S., Schick C.* *European Polymer Journal*, 2007, №8, p.3113.
- [7] *Pojman J.A., Elcan W., Chan A.M., Mathias L.* // *J. Polym. Sci., Part A, Polym Chem.*, 1997, v. 35, p. 227.
- [8] *Tradici A., Pecchini R., Morbideli M.* // *J. Polym. Sci.. Part A, Polym Chem.*, 1998, v. 36, p. 1117.
- [9] *Tradici A., Pecchini R., Slipecevic A., Morbideli M.* // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, v. 70, p. 2695.
- [10] *Mazere J., Stewart F., Meehan T., Pojman J.A.* // *Chaos*, 1999, v.9, p. 315.
- [11] *Szalay J., Nagy I., Deag K., Bazsa G., Zsuga M.* // *Macromol. Rapid. Comm.*, 1999. v. 20, p. 315.
- [12] *Kiryukhin D.P., Barelko V.V., Barkalov I.M.* // *High Energy Chemistry*, 1999, v. 33, p. 133.
- [13] *Fortenberry D.I., Pojman J.A.* // *J. Polym. Sci., Part A, Polym Chem.*, 2000, v. 38, p. 1129.
- [14] *Chekanov Y.A., Pojman J.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, v. 78, p. 2398.
- [15] *Washington R.P., Steinbok O.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, v. 123, p. 7933.
- [16] *Fiori S., Mariani A., Ricco S.* // *e-Polymers*, 2002, №29, p. 1.
- [17] *Fiori S., Malucelli G., Mariani A., Ricco S., Casazza E.* // *e-Polymers*, 2002, №57, p. 1.
- [18] *Dzhardimalieva G.I., Golubeva N.D., Pomogailo A.D.* // *Solid State Phenomena, Part B*, 2003, v. 94, p. 323.
- [19] *Chen S., Sui J., Pojman J.A.* // *J. Polym. Sci., Part A, Polym. chem.*, 2005, v. 43, p. 1670.
- [20] *Chen S., Feng C., Sui J.* // *Acta Polymerica Sinica*, 2005, v.1, p. 1.
- [21] *Sowka E., Leonowich M., Ka'zmiarczак J., 'Slawwka-Wanieewska A., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I.* // *Physica B*, 2006, v. 384, p. 282.
- [22] *Davtyan S.P., Tonoian A.O., Tamaryan A.O., Schick C.* // *Composite Interfaces*, 2006, v.13, №4-6, p. 535.
- [23] *Tonoian A.O., Davtyan S.P.* High-temperature Super-conducting Polymer Ceramic Nanocomposites: Synthesis and Properties, Nova Science Publishers, New-York, 2007, IS. 62, p. 37.
- [24] *Тоноян А.О., Кетян А.Г., Шик К., Давтян С.П.* // *Хим. ж. Армении*, 2009, т.62, №1-2, с. 201.

- [25] *Давтян С.П., Берлин А.А., Шик К., Тоноян А.О., Раговина С.З.* // Российские нанотехнологии, 2009, т. 4, №7-8, с. 489.
- [26] *Тоноян А.О., Кетян А.Г., Закарян А.О., Сукиасян А.А., Сукиасян Ж.К., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, №2, с. 193.
- [27] *Бостанджиян С.А., Боярченко В.И., Жирков П.В., Зиненко Ж.А.* // Ж. прикладной механики и технической физики, 1979, №1, с. 130.
- [28] *Бутаков А.А., Максимов Э.И.* // ДАН РФ, 1973, т. 209, №3, с. 643.
- [29] *Ваганов Д.А.* // Ж. прикладной механики и технической физики, 1977, №1, с. 114.
- [30] *Максимов Э.И., Смирнов Л.П.* Критические явления и распространение фронта полимеризации. / В сб. «Горение и взрыв», Материалы 4-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., Наука, 1977, с. 164.
- [31] *Максимов Э.И.* Закономерности процессов в реакторе вытеснения с учетом продольного переноса и боковых теплотерь. Препринт ОИХФ РАН, Черногловка. 1977.
- [32] *Бутаков А.А., Зенин А.М.* // Физика горения и взрыва, 1978, №5, с. 191
- [33] *Жирков П.В., Боярченко В.И., Бостанджиян С.А.* Квазистационарный подход к задаче о тепловом взрыве при течении реагирующих сред / В сб. «Горение и взрыв», М., Наука, 1977, с. 282.
- [34] *Жирков П.В., Бостанджиян С.А., Боярченко В.И.* // Теоретические основы химической технологии, 1980, т. 14, №5, с. 702.
- [35] *Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н.* Фронтальные режимы протекания экзотермической реакции в цилиндрических и сферических реакторах. Препринт ОИХФ РАН, Черногловка, 1988.
- [36] *Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н.* // Физика горения и взрыва, 1989, №6, с. 77.
- [37] *Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н.* // Физика горения и взрыва, 1989, №1, с. 27.
- [38] *Бостанджиян С.А., Шуликовская М.В., Давтян С.П.* // Теоретические основы химической технологии, 1989, т. 23, с. 340.
- [39] *Топоуян А.О., Davtyan S.P., Muller S.C.* // Journal of Macromolecular Reaction Engineering, 2014, v. 8, issue 5, p. 442.
- [40] *Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Вольперт В.А., Давтян С.П.* // Арм. хим. ж., 1996, т.49, №4, с. 39.
- [41] *Davtyan S.P., Топоуян А.О., Varderesyan A.Z., Muller S.C.* // European Polymer Journal, 2014, v. 42, p. 182.
- [42] *Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф.* // Высокомолек. соединения, 1999, т.41, №2, с. 138.
- [43] *Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф.* // Высокомолек. соединения, 1999, т.41, №2, с. 147.
- [44] *Давтян Д.С., Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Савченко В.И.* // Высокомолек. соединения, 1999, т.41, №2, с. 153.
- [45] *Давтян С.П., Бостанджиян С.А., Шуликовская М.В.* // Теоретические основы химической технологии, 1989, т. 23, с. 340.