

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1973

Том (A) XV

№ 10

ДИСКУССИИ

УДК 541(64+127):547.322

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА В МАССЕ

С. Н. Кучанов, Д. Н. Борт

Последовательно сформулированы основные характерные особенности механизма и кинетики процесса гетерофазной полимеризации винилхлорида (ВХ) в массе (сuspension). Проведен критический анализ литературных данных, относящихся к исследованию полимеризации ВХ в массе, на основе которого сделано заключение об отсутствии в литературе строго количественного описания кинетики этого процесса.

Впервые выведено кинетическое уравнение, правильно учитывающее обмен радикалами между мономерной и полимерной фазами. На основе анализа уравнения объясняется ряд экспериментальных фактов, наблюдавшихся в кинетике полимеризации.

Проведено сравнение теории с экспериментальными данными и обнаружено хорошее согласие в широкой области изменения условий полимеризации. На основе литературных данных и данных настоящей работы приведены температурные зависимости констант скоростей реакций роста, обрыва и передачи кинетических цепей для полимеризации ВХ в массе.

Большое количество работ [1–60] посвящено обсуждению механизма и кинетики гетерофазной свободно-радикальной полимеризации винилхлорида (ВХ) в массе (сuspension). Такое обилие работ, посвященных одному вопросу, свидетельствует, по-видимому, о том, что, во-первых, полимеризация ВХ вызывает повышенный интерес в связи с широким практическим использованием ПВХ как одного из наиболее крупнотоннажных промышленных полимеров и, во-вторых, сама гетерофазная полимеризация ВХ представляет собой весьма сложный физико-химический процесс. Обильный экспериментальный материал, представленный в литературе, содержит как взаимно подтверждающие экспериментальные данные, так и, в некоторых случаях, результаты, исключающие друг друга. Весьма многообразна интерпретация экспериментальных данных, выражаяющаяся в представлении различных кинетических уравнений процесса полимеризации ВХ в массе, многие из которых имеют сугубо эмпирический характер. Однако, несмотря на обилие в указанных выше работах уравнений, в большей или меньшей мере отражающих реальную картину кинетики полимеризации, можно с уверенностью сказать, что в литературе к настоящему времени отсутствует строгий вывод кинетического уравнения рассматриваемого процесса с учетом всех необходимых для этого физико-химических особенностей системы ВХ – ПВХ.

Данная работа ставит своей целью на основе экспериментального материала, изложенного в литературе, а также некоторых новых наших данных рассмотреть следующие вопросы: 1) представить наиболее существенные черты гетерофазной полимеризации ВХ в массе, имеющие отношение к ее механизму и кинетике; 2) провести критический обзор имеющихся к настоящему времени в литературе основных работ, в которых были предприняты попытки количественного описания кинетики этого полимеризационного процесса; 3) представить строгий вывод кинетического уравнения гетерофазной полимеризации ВХ в массе и проверить, насколько точно выведенное уравнение описывает экспериментальные данные, полученные при различных условиях проведения процесса.

Характерные особенности полимеризации ВХ в массе. 1. Процесс протекает в три стадии. В течение первой и третьей стадий реакционная смесь состоит из одной фазы, полимеризация в которой подчиняется обычным закономерностям гомогенных процессов. В ходе второй, наиболее продолжительной стадии, одновременно присутствуют две фазы, в силу чего полимеризация на этой стадии носит существенно гетерофазный характер.

2. Первая стадия заканчивается при конверсии $\sim 0,5\%$ выпадением из раствора частиц полимерной фазы [12, 16, 23, 46, 47, 50, 54]. Последние являются глобулярными образованиями ПВХ [12, 45, 50, 54], набухшего в собственном мономере [1, 13, 16, 20, 29, 54, 61, 62]. Нами показано, что равновесная концентрация ВХ в ПВХ в области температур 30 – 60° меняется весьма несущественно от $22,7$ до $23,2$ вес.%, а температура стеклования ПВХ, содержащего равновесное количество растворенного ВХ, лежит в области -50 – -70° .

3. Скорость диффузии мономера в полимерные частицы, как было нами показано, достаточно велика, чтобы обеспечить поддержание во время полимеризации постоянной равновесной концентрации мономера в частицах вплоть до конверсии $\sim 77\%$, соответствующей полному исчертанию мономерной фазы.

4. В ходе второй стадии, в течение которой протекает гетерофазная полимеризация, можно, в соответствии с состоянием полимерной фазы, приближенно выделить четыре характерные области конверсий: до 1 , 1 – 10 , 10 – 20 и 20 – 77% .

5. В первой области происходит укрупнение частиц полимерной фазы путем агрегации более мелких образований. К $1\%-ной$ конверсии устанавливаются определенная концентрация и морфология частиц, которые затем не меняются в ходе

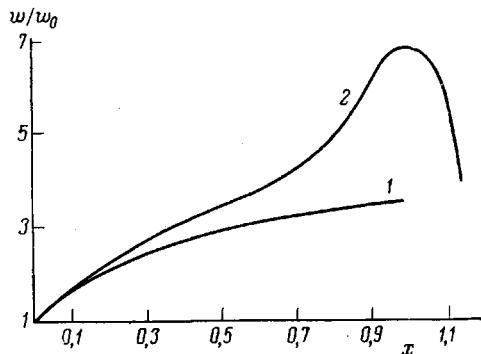


Рис. 1. Зависимость относительной скорости изменения конверсии w/w_0 от конверсии x :

1 — построение на основе теоретического выражения [22] с использованием $B = 15,7$ при условии $u = \lambda = \gamma = 1$, 2 — на основе экспериментальной кинетической зависимости, полученной в дифференциальной форме термометрическим методом в работе [62] для суспензионной полимеризации ВХ, инициированной $0,012$ моль/л ДАК при 56° ($w_0 = 13,9 \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$)

процесса [49]. При увеличении средней скорости полимеризации, определенной в области начальных конверсий от 2 до 200 моль/л·сек, концентрация частиц возрастает от $5 \cdot 10^{10}$ до $5 \cdot 10^{11}$ частиц/см 3 . Морфология частиц при этом изменяется от агрегатов, состоящих из дисперсных мелких глобул, до единичных сплошных сферических глобул [48, 50, 54].

6. В области конверсий 1 – 10% глобулярные частицы полимерной фазы характеризуются как агрегативной, так и кинетической устойчивостью [50, 54]. Сохраняя неизменным свое количество, глобулы растут с повышением конверсии, совершая при этом броуновское движение в мономерной фазе.

7. В переходной области 10 – $20\%-ной$ конверсии происходит процесс вторичного структурообразования. Частицы, увеличиваясь в размерах, все чаще и чаще контактируют друг с другом вследствие уменьшения среднего расстояния между ними. Последнее обстоятельство приводит к сращиванию их между собой в местах контактов.

8. К $20\%-ной$ конверсии процесс вторичного структурообразования завершается. Продукт полимеризации при этой конверсии представляет собой трехмерную системурыхлоупакованных глобул, потерявшую способность к текучести. В области конверсий 20 – 77% реакционная масса является цельным пористым блоком, построенным на каркасе из глобул. При конверсиях выше 77% при некоторых условиях возможно образование прозрачного блока [45], в котором поры отсутствуют.

9. В области конверсий выше 77% мономерная фаза отсутствует, а в образовавшейся полимерной фазе протекает обычная гомогенная полимеризация, сопровождающаяся уменьшением концентрации мономера.

10. Характер кинетической кривой полимеризационного процесса свидетельствует о наличии ускорения полимеризации, возникающего практически с самого начала процесса [1–60].

Типичный вид дифференциальной кинетической кривой, снятой непосредственно в широкой области конверсий термометрическим методом, приведен на рис. 1 (кривая 2). Следует обратить внимание, что максимальное значение скорости изменения конверсии на этой кривой соответствует концу второй стадии процесса. Весьма существенно, что положение максимума на аналогичных кинетических кривых практически не зависит от температуры полимеризации, типа и концентрации инициатора [62]. Такой же вид имеют кривые, полученные нами графическим дифференцированием интегральных кинетических кривых, снятых гравиметрическим методом [20, 23].

11. Однозначных данных о характере зависимости скорости полимеризации от конверсии r в литературе не имеется. Так, в одних работах [3] утверждается, что

скорость полимеризации пропорциональна $p^{2/3}$ в области конверсий до 15 %. По другим данным [9] скорость линейно связана с p до 3,5 % и с $p^{2/3}$ при более высоких конверсиях. Показано также [12], что при некоторых условиях скорость полимеризации пропорциональна p^n , где показатель степени n может менять значения от 0,57 до 0,67 в зависимости от условий процесса, причем высоким скоростям отвечает $n=0,67$, близкое к $2/3$. Для выяснения зависимости между скоростью полимеризации и величиной суммарной поверхности частиц полимерной фазы были проведены прямые измерения размеров и числа частиц в ходе процесса. В этом случае было найдено, что при высоких скоростях процесса наблюдается прямая пропорциональность между указанными величинами, а при низких скоростях такая пропорциональность отсутствует [51].

12. В момент выпадения полимерной фазы как для блочной, так и для полимеризации в растворе наблюдается уменьшение наклона интегральных кинетических кривых, полученных дилатометрическим способом [9, 12, 18, 63, 64].

13. Порядок реакции полимеризации по инициатору (дозе облучения при радиационном инициировании), определенный по скоростям в области конверсий 0–20 %, близок к 0,5 [3, 12, 15, 25, 33, 37, 38, 56, 58]. Порядок по концентрации инициатора, определенный нами по начальным скоростям для полимеризации ВХ в масле, в широкой области температур и концентраций инициатора оказался также близким к 0,5. Кинетические кривые, построенные в координатах «конверсия — произведение времени на корень квадратный из концентрации инициатора» совпадают для одной и той же температуры и разных концентраций инициатора вплоть до глубоких конверсий [20, 23].

14. При радиационной полимеризации практически отсутствует пост-эффект [55, 56, 58, 66], если инициирование проводить при температуре выше 0°, а наблюдение вести в полимеризате с конверсией ниже 70–80 %. Едва заметный пост-эффект наблюдается для полимеризатов с конверсией выше 80 %, а также для полимеризатов, полученных при низкой температуре (ниже –20° [66]).

15. Полимеризация ВХ характеризуется относительно высокой (по сравнению с другими мономерами) константой скорости передачи цепи на мономер [9, 19, 23, 25, 27, 30, 40, 42, 63, 65, 67–71].

16. Молекулярный вес ПВХ почти не зависит от конверсии, а также от концентрации инициатора (дозы облучения при радиационном инициировании) [3, 23, 29, 37, 40, 57, 67]. С ростом температуры (в области температур выше –30°) молекулярный вес непрерывно понижается [3, 14, 22, 23, 29, 57]. Имеются экспериментальные данные о том, что в макромолекулах промышленного ПВХ на пятьдесят мономерных звеньев приходится одно разветвление [11, 72, 73]. Крайне незначительная степень разветвленности почти не меняет своего значения вплоть до конверсии 80 % [57], после чего резко возрастает. По другим данным [74], разветвленность непрерывно возрастает с конверсией. Коэффициент полидисперсности, равный отношению средневесовой к среднечисловой степени полимеризации, имеет постоянное значение, близкое к двум вплоть до конверсий ~80 % [23, 57], а затем значительно увеличивается [57]; экспериментальные кривые МВР, полученные при разных условиях полимеризации, имеют унимодальный характер [23].

17. При добавлении передатчиков цепи молекулярный вес полимера резко падает. Начальная скорость полимеризации увеличивается, а ускорение полимеризации уменьшается [21, 31, 32, 34, 64]. При достаточной концентрации передатчика ускорение может совсем исчезнуть, и кинетика полимеризации при малых конверсиях становится идентичной кинетике гомогенной полимеризации.

Образующийся при этих условиях продукт реакции проявляет способность к значительной кристаллизации [65] и морфологически выделяется в виде пластинчатых кристаллов [75, 76].

18. Добавление в систему растворителя приводит к увеличению величины конверсии, с которой начинается выделение полимерной фазы [18], т. е. к расширению границ первой стадии полимеризации. При концентрации растворителя, превышающей некоторое критическое значение, полимерная фаза вообще не образуется, и весь процесс протекает в гомогенных условиях. С увеличением концентрации растворителя от нулевого до критического значения наблюдается возрастание начальной скорости полимеризации [9, 18]. При дальнейшем увеличении концентрации растворителя после исчезновения второй стадии скорость начинает уменьшаться [9, 18, 64] пропорционально концентрации мономера.

Существующие представления о кинетике полимеризации ВХ. Впервые попытку вывести кинетическое уравнение процесса гетерофазной полимеризации ВХ предприняли Бенгоу и Норриш [2, 3]. Однако при описании процесса они полностью пре-небрели возможностью протекания полимеризации в объеме частиц полимерной фазы. С точки зрения этих авторов роль частиц полимерной фазы сводилась только к захвату их поверхностью радикалов, образующихся в объеме мономерной фазы в результате реакции передачи цепи на полимер. Как показывают экспериментальные данные (характерная особенность 2), ПВХ способен набухать в собственном мономере. Вследствие этого даже при конверсиях выше 77 %, когда оставшийся мономер полностью растворен полимерной фазой, полимеризация продолжается с высокой скоростью (рис. 1, кривая 2). Этот факт указывает на необходимость учета реакции

инициирования, роста и обрыва цепей в полимерной фазе. Вместе с тем большим достоинством работы Бенгоу и Норриша явилось то, что они впервые привели экспериментальные доказательства влияния на ускорение полимеризации выпадающего при ее протекании полимера. Этим самым они опровергли существовавшее неверное мнение о том, что ускорение связано со специфичностью инициирования в присутствии мономера [4] или с действием ингибирующих примесей [5, 8], или с образованием дополнительных радикалов вследствие разрыва растущей цепи на две новые цепи, способные к нормальному росту [8].

Миклей с сотр. [9] попытались учсть возможность протекания отдельных реакций в полимерной фазе. Однако, учитывая возможность реакций роста, они необоснованно пренебрегли реакциями инициирования и обрыва цепей в этой фазе. Кроме того, произвольным и не имеющим обоснования является сделанное ими допущение о протекании полимеризации только в поверхностном слое полимерных частиц.

Очередную попытку описать кинетику полимеризации BX в массе предпринял Мазурек [10]; при этом он целиком воспользовался физической моделью Бенгоу и Норриша [3] со всеми ее погрешностями. Кроме того, он допустил ряд неточностей при записи основных кинетических уравнений.

Еще одну попытку модифицировать кинетическую схему, предложенную Бенгоу и Норришем, предпринял Котман с сотр. [12]. Единственным существенным отличием их работы является то, что они в одном из членов кинетического уравнения, учитывающего переход радикалов из мономерной фазы на поверхность полимерных частиц, вместо множителя r^2 , использовали произвольную функцию от r . Однако это не привело к улучшению кинетической схемы Бенгоу и Норриша, поскольку для этой функции авторы приводят лишь эмпирическую формулу, никак не отражающую физического смысла процесса.

Следует особо подчеркнуть, что наряду с отмеченными недостатками в выборе физической модели гетерофазной полимеризации BX, ни в одной из вышеуказанных работ не были правильно написаны кинетические уравнения, соответствующие выбранной модели. Причиной допущенных авторами ошибок в записи этих уравнений является перенесение формы записи уравнений для однофазных систем на гетерофазные. В случае однофазных систем в ходе полимеризации уменьшается концентрация мономера в системе, а объем фазы (в пренебрежении контракцией) остается постоянным. Если же реакционная среда состоит из двух фаз (мономерной и полимерной), то с ростом конверсии меняется соотношение объемов этих фаз, в то время как в случае BX концентрация мономера в каждой из них остается постоянной. Правильный учет указанной особенности кинетики полимеризации BX не был осуществлен авторами цитированных выше работ при записи уравнений для расхода мономера.

Первое указание на возможность протекания полимеризации во всем объеме полимерной фазы было сделано Гаррисом [13]. Он предложил рассматривать общую скорость полимерационного процесса в виде суммы двух слагаемых, каждое из которых описывает гомогенную полимеризацию в соответствующей фазе. Ускорение полимеризации на основе предложенной им физической модели автор связывает с увеличением количества полимерной фазы в ходе процесса, скорость полимеризации в которой выше, чем в мономерной фазе.

Позднее Таламини с сотр. [16, 20], взяв за основу аналогичную физическую модель, впервые привели правильное уравнение для расхода мономера в ходе гетерофазной полимеризации BX. Однако, постулируя в дальнейшем независимость концентрации радикалов в каждой из фаз от конверсии, они допустили принципиальную ошибку. Подобное допущение, как отмечено в [24], совсем не обосновано и, более того, как будет видно из дальнейшего, неправильно. Для того, чтобы считать концентрации радикалов в каждой фазе постоянными в ходе процесса, необходимо соблюдение одного из двух условий: отсутствие обмена радикалами между фазами или высокая скорость межфазного обмена радикалами в обоих направлениях. В настоящей работе будет показано, что ни одно из этих допущений не соответствует действительности. В реальных процессах поток радикалов из мономерной фазы в частицы полимера намного превышает поток в обратном направлении, а количество радикалов, пошедших в частицы извне, может быть соизмеримо или даже превышать то, которое образуется внутри частиц.

Совсем недавно Абдель-Алим с сотр. [23] с весьма незначительными изменениями по существу полностью повторили ошибочный подход Таламини к описанию кинетики полимеризации BX в массе.

Серьезным аргументом против универсального характера метода описания кинетики полимеризации BX, предложенного в работах Гарриса и Таламини [13, 16, 20], а также Абдель-Алима с соавторами [23], является, по нашему мнению, отсутствие линейной зависимости между скоростью изменения конверсии dp/dt и конверсией p с ростом последней. Хотя, согласно кинетическим уравнениям указанных авторов, такая зависимость всегда должна соблюдаться в широком диапазоне конверсий (1–77%), как показывает обработка большого числа полученных нами экспериментальных кривых, соответствующих различным условиям полимеризации, а также анализ литературных данных [20, 23, 60], она практически никогда не наблюдается во всем указанном интервале конверсий.

Первой единственно серьезной попыткой описать кинетику полимеризации ВХ с учетом обмена радикалами между двумя фазами явилась работа Угельстада с сотр. [24]. Однако эти авторы, подвергнув справедливой критике предшествующие работы, в свою очередь сами допустили при описании кинетики процесса ряд погрешностей. Вначале цитируемой работы авторы привели уравнения изменения количества радикалов в обеих фазах, уложив их без необходимого обоснования членами, учитывающими поток радикалов из частиц полимерной фазы в мономерную (как будет показано ниже этими членами обычно можно пренебречь). Не подвергнув указанные уравнения достаточному анализу, авторы ограничились лишь численным решением для единственного, произвольно выбранного ими случая полимеризации. Проведя сравнение результатов этого расчета с экспериментальными данными работы [20], Угельстад с сотр., не обнаружив хорошего согласия между ними, отказались от выбранного ими способа описания кинетики полимеризации ВХ. Вместо уравнения, характеризующего изменение суммарного количества радикалов в частицах в ходе процесса, они предложили более сложное уравнение для функции распределения радикалов по частицам, обычно применяемое в теории эмульсионной полимеризации [77].

Необходимость применения такого уравнения возникает в случае, когда среднее число радикалов, приходящееся на каждую отдельную частицу, не сильно отличается от единицы. Если же число радикалов в частице достаточно велико (~ 10 и больше), то целесообразность использования подобного уравнения отпадает, и в этом случае можно пользоваться обычными кинетическими уравнениями для концентрации радикалов в частице. Проведенные нами оценки среднего числа радикалов, приходящихся на одну частицу, в широкой области скоростей полимеризации показывают, что это число (по крайней мере, начиная с конверсии 0,01) всегда достаточно велико. В силу этого использование Угельстадом с сотр. [24] уравнения для функции распределения радикалов по частицам не является необходимым и только приводит к неоправданному усложнению расчетов. Однако, уложив исходные уравнения, авторы работы [24] допустили при этом существенную ошибку, заключающуюся в пренебрежении радикалов, инициируемых внутри частиц. Как будет видно из дальнейшего, такое пренебрежение вне области малых конверсий недопустимо. Следует вообще обратить внимание на то, что метод проверки согласования теории с экспериментальными данными по интегральным кривым зависимости конверсии от времени (как это сделано, например, в работе [24]), является, как нам кажется, достаточно грубым, поскольку вид интегральных кривых мало чувствителен к изменению скорости в ходе процесса.

Большое внимание Угельстадом и сотр. [24] при развитии их теории уделено объяснению экспериментально наблюдаемого рядом авторов [9, 18, 63, 64] факта кажущегося уменьшения скорости изменения конверсии в момент выпадения частиц новой фазы как при блочной полимеризации, так и в присутствии растворителя при переходе от гомогенных условий к гетерогенным. По нашему мнению, при анализе кинетики гетерофазной полимеризации ВХ придавать кинетический смысл этому факту не следует. Кажущееся уменьшение скорости связано со специфическими особенностями, присущими дилатометрическому методу, в основе которого, как известно, лежит регистрация изменения реакционного объема в ходе процесса. Поэтому любое изменение объема, даже не связанные с превращением мономера в полимер, будет фиксироваться этим методом. Поскольку переход от гомогенных условий к гетерогенным всегда связан с появлением второй фазы, удельные парциальные объемы компонентов в которой могут отличаться от таковых в мономерной фазе, можно ожидать изменения реакционного объема при расслаивании. Последний факт, имеющий место в случае гетерофазной полимеризации ВХ, при исследовании ее кинетики дилатометрическим методом ошибочно интерпретирован в работах [18, 63, 64] как уменьшение скорости полимеризации. Убедительным подтверждением ошибочности такой интерпретации является наблюдаемое нами отсутствие уменьшения скорости изменения конверсии в момент выпадения фазы, наблюдаемое на кинетических кривых, полученных термометрическим методом.

Можно упомянуть еще работы, где были предложены эмпирические и полуэмпирические зависимости, устанавливающие связь между конверсией и временем. Так, Уно с сотр. [26, 27] предложили аппроксимировать конверсию показательной функцией времени, Шиндлер и Брайтенбах [29, 31] – квадратным двухчленом времени, Дануссо [37] – некоторой функцией концентрации инициатора и времени, Мага [35, 36] – квадратичной функцией времени. Анализ этих подходов к описанию кинетики полимеризации не представляет существенного интереса, поскольку предложенные уравнения никак не отражают механизма процесса.

Таким образом, из всего вышеизложенного следует, что, несмотря на большое число попыток многих авторов количественно описать кинетику гетерофазной полимеризации ВХ, строгая научно обоснованная теория, учитывающая и объясняющая все выше перечисленные характерные особенности рассматриваемого процесса, до настоящего времени отсутствовала. Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с тем, что к моменту опубликования разных работ, ряд характерных особенностей процесса полимеризации ВХ еще не был экспериментально установлен. Авторы же последующих работ при попытках количественного описания процесса, чрезмерно

упрощая его, допускали, как правило, при выводе уравнений макрокинетики гетерофазной полимеризации принципиальные ошибки.

Количественное описание кинетики полимеризации. Вывод кинетических уравнений. Прежде чем переходить к непосредственному расчету кинетики блочной полимеризации BX, приведем некоторые соотношения, характеризующие продукт полимеризации. Последний в ходе основной второй стадии состоит из двух фаз: мономерной и полимерной. Мономерная фаза представляет собой разбавленный раствор полимера в собственном мономере, в то время как полимерная фаза является концентрированным раствором мономера в полимере. В дальнейших обозначениях все величины, относящиеся к мономерной фазе, будут иметь нижний индекс 1, а относящиеся к полимерной фазе – индекс 2. Пусть M_i и P_i обозначают количества мономерных молекул (молей) в i -й фазе ($i = 1$ или 2), соответственно не прореагировавших и уже перешедших в полимер. Тогда, если обозначить через v_i^M и v_i^n удельные парциальные объемы, приходящиеся на молекулу мономера и одномономерное звено макромолекулы в i -й фазе, то для объемов этих фаз V_i можно записать выражения

$$V_1 = v_1^M M_1 + v_1^n P_1 \text{ и } V_2 = v_2^M M_2 + v_2^n P_2 \quad (1)$$

Так как парциальный объем мономерных молекул не меняется на протяжении первой стадии полимеризации, то начальный объем системы $V^0 = V_1^0$ равен, очевидно, $v_1^M M^0$, где M^0 – начальное количество мономера. Согласно пункту 3 перечисленных выше особенностей процесса в ходе гетерофазной полимеризации сохраняется термодинамическое равновесие между фазами. В силу этого должны оставаться постоянными величины удельных долей полимера в каждой фазе α_i

$$\alpha_1 = \frac{P_1}{M_1 + P_1}, \quad \alpha_2 = \frac{P_2}{M_2 + P_2}, \quad (2)$$

значения которых соответствуют термодинамически равновесному составу фаз и не зависят в ходе второй стадии процесса от конверсии $p = (P_1 + P_2) / M^0$. Используя очевидное равенство $M_1 + M_2 + P_1 + P_2 = M^0$, легко получить соотношения

$$M_1 = M^0 \frac{(1-\alpha_1)(\alpha_2-p)}{\alpha_2-\alpha_1} \quad M_2 = M^0 \frac{(1-\alpha_2)(p-\alpha_1)}{\alpha_2-\alpha_1} \quad (3)$$

$$P_1 = M^0 \frac{\alpha_1(\alpha_2-p)}{\alpha_2-\alpha_1} \quad P_2 = M^0 \frac{\alpha_2(p-\alpha_1)}{\alpha_2-\alpha_1} \quad (4)$$

С помощью уравнений (1), (3) и (4) можно выразить объемы фаз V_i и полный объем полимеризата V через конверсию p

$$V_1 = V^0 \frac{(1-\alpha_1+\alpha_1 v_1)(\alpha_2-p)}{\alpha_2-\alpha_1} \quad V_2 = V^0 \frac{(1-\alpha_2+\alpha_2 v_2)(p-\alpha_1)}{\alpha_2-\alpha_1} \quad (5)$$

$$V = V_1 + V_2 = V^0 \left[1 + \frac{\alpha_1 \alpha_2 (v_1 - v_2)}{\alpha_2 - \alpha_1} + p \left(\frac{\alpha_2 v_2 - \alpha_1 v_1}{\alpha_2 - \alpha_1} - 1 \right) \right], \quad (6)$$

где $v_i = v_i^n / v_i^M$. Формулы (3) – (6) справедливы только в области конверсий $\alpha_1 < p < \alpha_2$, соответствующих гетерофазной стадии процесса. Соотношение (6) является аналогом формулы

$$V_1 = V^0 [1 + p(v_1 - 1)], \quad (7)$$

описывающей изменение объема в ходе гомогенной полимеризации при $0 < p < \alpha_1$. Следует обратить внимание на то, что отличие формулы (6) от (7) необходимо учитывать при измерении кинетики гетерофазной полимеризации дилатометрическим методом. В этом случае в дилатометрическую формулу, связывающую изменение объема полимеризата с конверсией, следует вместо отношения плотностей мономера и полимера $v_1 = \rho_m / \rho_p$ подставить величину $v = (\alpha_2 v_2 - \alpha_1 v_1) / (\alpha_2 - \alpha_1)$. При блочной полимеризации BX в отсутствие растворителя $\alpha_1 = 0,005$ и $\alpha_2 = 0,77$, а поэтому с достаточной степенью точности можно считать $v = v_2$.

Хотя в литературе отсутствуют экспериментальные данные по прямому определению значения v_2 , его можно найти косвенным способом. Известно, что для согласования кинетических данных по полимеризации BX в массе, полученных дилатометрическим и гравиметрическим способами, в дилатометрической формуле вместо истинной плотности полимера ρ_p , равной $1,41 \text{ г/см}^3$ [78], необходимо пользоваться бессмысленным значением $\rho_p = 1,55 \text{ г/см}^3$ [44], в то время как даже для кристаллической фазы $\rho_p = 1,48 \text{ г/см}^3$ [78]. Как следует из соотношения (6), в действительности в дилатометрической формуле вместо отношения плотностей мономера ρ_m и полимера ρ_p следует брать обратное отношение их парциальных объемов в полимерной фазе v_2 . Учитывая, что при 50°C $\rho_m = 0,85 \text{ г/см}^3$, для этой температуры $v_2 = 0,85 / 1,55 = 0,55$.

Кинетическое уравнение для расхода мономера в рассматриваемом гетерофазном процессе следует записать в виде

$$-\frac{d(M_1+M_2)}{dt} = \frac{d(P_1+P_2)}{dt} = k_{p_1}[M_1]R_1 + k_{p_2}[M_2]R_2, \quad (8)$$

где k_{p_i} – константы скорости роста полимерных цепей в обеих фазах, а $[M_i]$ и R_i – концентрация мономера и количества радикалов в этих фазах.

С помощью соотношений (3), (5) можно выразить $[M_i]$ через величины a_i :

$$[M_i] = \frac{1-a_i}{1+a_i(v_i-1)} [M]^0, \quad (9)$$

где $[M]^0 = 1/v_1^M$ – концентрация чистого мономера. Считая в дальнейшем $k_{p_1} = k_{p_2} = k_p$ и используя то, что $a_i \ll 1$, можно с учетом (9) переписать уравнение (8) для скорости изменения конверсии со временем

$$\frac{dp}{dt} = w(p) = \frac{k_p}{V^0} \left[R_1 + \frac{1-a_2}{1+a_2(v_2-1)} R_2 \right] \quad (10)$$

Основной задачей расчета кинетики полимеризации ВХ является нахождение зависимости от конверсии количеств радикалов в каждой фазе R_i . Для решения этой задачи необходимо учитывать помимо химических реакций инициирования и гибели радикалов в каждой фазе их диффузионный переход из одной фазы в другую. Как и любой гетерофазный процесс, блочная полимеризация ВХ протекает в определенном макрокинетическом режиме, зависящем от соотношения скоростей химической реакции и диффузии реагентов. Рассматриваемый здесь процесс всегда идет в кинетическом режиме по отношению к мономеру, так как скорость диффузии последнего достаточно велика для того, чтобы поддерживать в ходе второй стадии постоянное равновесное значение его концентрации в пределах каждой фазы. Что касается радикалов, то для них, как это будет ясно из дальнейшего, макрокинетические режимы будут различными в области малых и больших конверсий.

При расчете величин R_i мы будем предполагать выполненные следующие условия.

1. Число радикалов n , приходящихся на отдельную частицу, существенно больше единицы. В этом случае внутри частицы можно вводить понятие концентрации радикалов, а при этом отпадает необходимость в описании макрокинетики гетерофазного процесса (как это делается обычно при расчете эмульсионной полимеризации) с помощью функции распределения радикалов по частицам.

2. Концентрация радикалов одинакова во всех частицах и, кроме того, не зависит от координаты внутри частицы. Первая часть этого предположения заведомо выполняется, так как все частицы имеют практически одинаковый радиус r и число их N не меняется в ходе процесса, начиная с $p = 0,01$. Что касается допущения о равномерном распределении радикалов внутри частицы, то для его выполнения требуется, чтобы время диффузии радикала в частице t_2^{obr} не превышало бы время его жизни t_2^{obr} в ней.

3. При описании изменения количества радикалов R_i во времени можно воспользоваться принципом стационарного состояния Боденштейна. Для этого необходимо, чтобы время жизни радикалов в обеих фазах было бы намного меньше времени процесса.

4. Потоком радикалов из полимерной фазы в мономерную J_{21} можно пренебречь по сравнению с обратным потоком из мономерной фазы внутрь частицы J_{12} .

Численные оценки, подтверждающие справедливость этих предположений, будут приведены в конце настоящей статьи после анализа теоретических уравнений и сравнения их с экспериментальными данными.

Вследствие значительной подвижности молекул инициатора (сравнимой с подвижностью мономера) его концентрация будет иметь одинаковое значение в пределах каждой из фаз, определяемое величиной коэффициента распределения инициатора между фазами. При условии изотермичности системы константы распада инициатора будут, так же как и эффективности инициирования, постоянны во всех точках внутренней каждой фазы, и поэтому то же самое будет относиться к скоростям инициирования w_i^u в этих фазах.

Принимая во внимание последнее обстоятельство, а также учитывая первые три из выше приведенных допущений, можно записать следующие кинетические уравнения для количеств радикалов:

$$\frac{dR_1}{dt} = w_1^u V_1 - \frac{k_{o_1} R_1^2}{V_1} - J_{12} + J_{21} = 0 \quad (11)$$

$$\frac{dR_2}{dt} = w_2^u V_2 - \frac{k_{o_2} R_2^2}{V_2} + J_{12} - J_{21} = 0 \quad (12)$$

Здесь и далее k_{o_i} обозначают константы скорости обрыва кинетических цепей в обеих фазах, а величины межфазных потоков J_{12} и J_{21} выражаются через радиус частиц r , их количество N , коэффициенты диффузии D_i и концентрации радикалов $[R_i]$ с помощью соотношений [79]

$$J_{12} = 4\pi D_1 r N [R_1], \quad J_{21} = 4\pi D_2 r N [R_2] \quad (13)$$

Коэффициент $\theta < 1$ в формуле для J_{21} учитывает то обстоятельство, что не все радикалы могут одинаково легко выходить из частицы полимера в мономерную фазу. С увеличением размера радикала резко ухудшается его растворимость в этой фазе [80], а поэтому можно предположить, что из частиц выходят в основном радикалы со степенью полимеризации l меньшей некоторой критической l^* . Доля последних θ от общего числа радикалов R_2 определяется простой формулой [81]

$$\theta = 1 - \exp(-l^*/l), \quad (14)$$

где l – средняя длина материальной цепи полимера. При полимеризации ВХ, в соответствии с пунктом 16 перечисленных выше особенностей этого процесса, величина l не зависит от концентрации инициатора и равняется отношению констант скоростей реакций роста и передачи кинетических цепей на мономер $l = k_p / k_x$.

Исходя из результатов работы [12], есть основание предполагать, что величина l^* не превышает 20 звеньев. Так как $l \sim 1000$, то значение $\theta \approx 0,02$ и, следовательно, только малая часть находящихся в частицах полимера радикалов имеет возможность выходить из них. Неучет этого обстоятельства авторами работы [24] привел к ошибочным результатам.

Для уяснения смысла констант обрыва k_{o_i} и коэффициентов диффузии D_i , входящих в уравнения (11) и (12), следует обратиться к выводу этих уравнений. Последние можно получить интегрированием по всем значениям l кинетических уравнений для радикалов с заданной степенью полимеризации $R_i(l)$, в которых константы обрыва и коэффициенты диффузии будут иметь различные значения для радикалов с разными l . Существенно, однако, что указанные величины в случае гетерофазной полимеризации не будут зависеть от конверсии, так как в ходе процесса не меняется состав фаз, а следовательно, и их вязкость. Это обстоятельство позволяет проводить расчет кинетики полимеризации ВХ в блоке вплоть до глубоких конверсий (77%), в то время как для гомогенной полимеризации такого расчета провести не удается вследствие неизвестной зависимости константы обрыва цепей от конверсии. Согласно лемме о равновесном распределении живых цепей [81], имеем

$$R_i(l) = \frac{1}{l} \exp \left\{ -\frac{l}{l} \right\} R_i, \quad (15)$$

причем, как указано выше, значение l в рассматриваемом процессе не зависит от R_i . Последнее обстоятельство позволяет вывести за знак интеграла при интегрировании по l соответствующих кинетических уравнений величину R_i , а в получившихся после такого интегрирования уравнениях (11) и (12) параметры k_{o_i} и D_i будут иметь усредненное значение по всему молекулярно-весовому распределению. Так как МВР в случае полимеризации ВХ вплоть до глубоких конверсий практически не меняется, то, очевидно, что значения эффективных констант k_{o_i} и D_i не будут зависеть от конверсии.

Пренебрегая, согласно четвертому предположению в уравнениях (11), (12), потоком J_{21} из частиц полимера в мономерную фазу и решая последовательно два квадратных уравнения, получим

$$R_1 = \sqrt{\frac{w_1^n}{k_{o_1}} \frac{V_1 \Phi}{1 + \sqrt{1 + \Phi^2}}}, \quad R_2 = \sqrt{\frac{V_2}{k_{o_2}} \left(w_2^n V_2 + \frac{2w_1^n V_1}{1 + \sqrt{1 + \Phi^2}} \right)}, \quad (16)$$

где

$$\Phi = \frac{\sqrt{w_1^n k_{o_1}} V_1}{2\pi D_1 r N} \quad (17)$$

Величина Φ , определяемая формулой (17), имеет смысл отношения характерных времен диффузии радикалов к частицам $t_1^{dp} \sim (D_1 r N)^{-1}$ и их гибели $t_2^{dp} \sim (\sqrt{w_1^n k_{o_1}})^{-1}$ в мономерной фазе. Если значение Φ велико, то практически все радикалы, инициированные в мономерной фазе, будут гибнуть в этой же фазе, и обменом радикалами между фазами можно пренебречь. В обратном предельном случае малых Φ все образовавшиеся в мономерной фазе радикалы будут быстро диффундировать в частицы, так что в этом случае можно пренебречь обрывом кинетических цепей в мономерной фазе. Оба этих предельных случая легко проследить на формулах (16), устремляя Φ соответственно к бесконечности и нулю. Величина Φ , как и

объемы фаз V_i , меняется с конверсией. Так как в ходе процесса V_1 уменьшается, а r – растет, то Φ всегда убывает от некоторого максимального значения (Φ_{\max}) до нуля.

Скорости инициирования w_i^u в каждой из фаз могут быть выражены через эффективности инициирования f_i , константы скорости распада инициатора k_i и его концентрация $[Q_i]$ в соответствующей фазе по обычной формуле [91]

$$w_i^u = 2f_i k_i [Q_i] \quad (18)$$

Поскольку, как указано выше, состав мономерной и полимерной фаз в ходе процесса вплоть до конверсии 77% не меняется, то на основании закона распределения Нернста [93] следует, что отношение мольных долей инициатора γ в обеих фазах в указанной области конверсий также не будет меняться. Следовательно,

$$\frac{w_2^u}{w_1^u} = \lambda \frac{[Q_2]}{[Q_1]} = \lambda \gamma \frac{(1-\alpha_1 + \alpha_1 v_1)}{(1-\alpha_2 + \alpha_2 v_2)}, \quad (19)$$

где

$$\lambda = f_2 k_2 / f_1 k_1$$

Как видно из уравнения (19), отношение скоростей инициирования остается постоянным с увеличением глубины превращения, хотя каждая из величин w_i^u при этом меняется. Для значения w_1^u с учетом выражений (18), (5) и закона распределения Нернста можно получить выражение

$$w_1^u = w_0^u \frac{(\alpha_2 - \alpha_1) y}{\alpha_2 - p + \gamma(p - \alpha_1)}, \quad (20)$$

где $w_0^u = 2f_1 k_1 [Q_1]^0$, а y означает долю нераспавшегося инициатора. Для этой величины, используя закон Нернста, можно написать дифференциальное уравнение

$$\frac{dy}{dt} = -y \left[\frac{k_1(\alpha_2 - p) + k_2 \gamma(p - \alpha_1)}{\alpha_2 - p + \gamma(p - \alpha_1)} \right], \quad y(0) = 1, \quad (21)$$

описывающее расход инициатора в ходе процесса.

Постановка величин R_i , определяемых формулами (16), в уравнение (10) с учетом соотношений (5), (19), (20) и зависимости радиуса частиц от конверсии $r = \{3p(1-\alpha_2 + \alpha_2 v_2) / 4\pi a_2 [N]\}^{1/3}$ приводит к следующему выражению для скорости изменения конверсии со временем

$$\varphi(x, y) = \frac{w}{w_0} = \left[\frac{y}{1-x(1-\gamma)} \right]^{1/2} \left\{ \frac{(1-x)\Phi}{1+\gamma(1+\Phi^2)} + 0,29B \sqrt{x \left[\lambda \gamma x + \frac{2(1-x)}{1+\gamma(1+\Phi^2)} \right]} \right\}, \quad (22)$$

в котором введены следующие обозначения:

$$x = \frac{p}{\alpha_2}, \quad \Phi = \frac{A(1-x)^{1/2}}{x^{1/3}[1-x(1-\gamma)]^{1/2}}, \quad w_0 = k_p \sqrt{\frac{w_0^u}{k_{o_1}}} \quad (23)$$

$$A = \frac{0,27(2f_1 k_1 [Q_1]^0 k_{o_1})^{1/2}}{D_1 [N]^{2/3}}, \quad B = \sqrt{\frac{k_{o_2}}{k_{o_1}}}, \quad \lambda = \frac{f_2 k_2}{f_1 k_1}$$

При записи выражения (22) использованы приведенные выше значения для α_1 , α_2 , v_2 , а под $[N]$ понимается полное число частиц, отнесенное к начальному объему V_0^0 .

Таким образом, в общем случае кинетика изотермической полимеризации ВХ в массе (сuspension) описывается системой двух дифференциальных уравнений

$$\alpha_2 \frac{dx}{dt} = w_0 \varphi(x, y), \quad x(0) = 0 \quad (24)$$

$$\frac{dy}{dt} = -y \left[\frac{k_1(1-x) + k_2 \gamma x}{1-x(1-\gamma)} \right], \quad y(0) = 1, \quad (25)$$

где функция $\varphi(x, y)$ определяется выражениями (22) и (23), а уравнение (25) получено из формулы (21) с учетом малости α_1 .

Если константы скорости распада инициатора в обеих фазах одинаковы $k_1 = k_2 = k$, то уравнение (25) имеет простое решение $y = e^{-kt}$ и в этом случае система (24) – (25) сводится к одному уравнению для x . Если же константы k_i различаются, то уравнения (24) – (25) нужно решать совместно, вследствие того, что скорость распада ини-

Таблица 1

Значения $k_p/k_{o_1}^{1/2}$, k_p , k_o для полимеризации ВХ в присутствии различных растворителей

$T, ^\circ\text{C}$	Растворитель	$k_p/k_{o_1}^{1/2}$ $\text{л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}$	$k_p \cdot 10^4$ $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_o \cdot 10^9$ $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	Литература
25	Диэтилоксалат	0,064	—	—	[63]
25	Тетрагидрофуран	0,19	0,62	1,1	[84]
25	Бромтрихлорметан	0,24	1,1	2,1	[86]
30	»	0,355	0,47	2,3	[85]
40	Дихлорэтан	0,068	—	—	[68]
50	»	0,088	—	—	[68]
50	Тетрагидрофуран	0,24	1,1	2,1	[84]
55	»	0,25	—	—	[82]—[84]

циатора будет зависеть от соотношения между объемами фаз, а значит, от конверсии. Однако, если обе константы k_i малы по сравнению с w_0 , то, несмотря на их различие, система (24)–(25) все же сводится к одному уравнению

$$a_2 \frac{dx}{dt} = w_0 \Phi(x, 1), \quad (26)$$

так как в этом случае расходом инициатора в ходе процесса можно пренебречь.

Для сравнения предложенной нами количественной теории с экспериментом целесообразно ограничиться областью малых конверсий до 10%. Это связано с тем, что, во-первых, использованный нами дилатометрический метод получения кинетических кривых дает в указанной области конверсий наиболее надежные результаты. Во-вторых, при малых степенях завершенности процесса мы могли не учитывать расхода взятого нами инициатора. Последнее обстоятельство, как указано выше, значительно облегчает сопоставление теории с экспериментальными данными.

Для рассматриваемого случая малых конверсий $x \ll 1$ кинетика полимеризации будет описываться одним уравнением

$$a_2 \frac{dx}{dt} = w(x) = w_0 \left\{ \frac{\Phi}{1 + \sqrt{1 + \Phi^2}} + 0,29B \sqrt{x \left(Cx + \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \Phi^2}} \right)} \right\}, \quad (27)$$

в котором

$$\Phi = Ax^{-1/2} \quad \text{и} \quad C = \lambda v.$$

Сравнение теории с экспериментом. Как видно из уравнения (27), выражение для скорости изменения конверсии со временем зависит от четырех параметров w_0 , A , B , C , первый из которых имеет размерность обратного времени, а три последних безразмерны. Следует подчеркнуть, что (27) описывает только вторую стадию процесса, в то время как для первой стадии справедливо обычное кинетическое уравнение гомогенной полимеризации

$$\frac{dp}{dt} = w_0(1-p) \quad \text{для} \quad 0 < p < a_1 \quad (28)$$

Как видно из уравнений (27) и (28), величина w_0 , соответствующая скорости изменения конверсии при $p=0$, определяет только продолжительность процесса полимеризации и никак не влияет на форму кинетической кривой. Для вычисления w_0 необходимо знать отношение $k_p/k_{o_1}^{1/2}$. Экспериментально определенные значения этой величины, имеющиеся в литературе [68, 82–85], существенно отличаются друг от друга (табл. 1). Одной из возможных причин такого расхождения является, по-видимому, неодинаковое влияние разных растворителей, в присутствии которых определяли отношение $k_p/k_{o_1}^{1/2}$. Следует отметить, что значения $k_p/k_{o_1}^{1/2}$, имеющиеся в литературе, могут быть вообще не пригодны для описания кинетики полимеризации ВХ в массе, поскольку значение k_p в чистом мономере может существенно отличаться от такового, определенного в присутствии растворителя. Что касается k_o , то литературные данные разных авторов относительно ее величины приблизительно совпадают [84–86] и дают значение $\sim 2 \cdot 10^9 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$, практически не зависящее от температуры в области 25–50°. Последнее обстоятельство является вполне естественным, поскольку скорость обрыва определяется главным образом диффузионными факторами, мало чувствительными к химической природе растворителя. В силу высказанных, значение w_0 , входящее в уравнения (27) и (28), должно быть опре-

Таблица 2

Значения начальных скоростей w_0 и отношения $k_p/k_{O_1}^{1/2}$ для полимеризации BX в массе (сuspension), инициированной ДАК

Концентрация инициатора $[Q]^{1/2}$ $\cdot 10^2$, моль/л	T, °C	$w_0 \cdot 10^6$, сек $^{-1}$	$k_p/k_{O_1}^{1/2} \cdot 10^2$, л $^{1/2}$ · моль $^{-1/2}$ · сек $^{-1/2}$	$\left(\frac{k_p}{k_{O_1}^{1/2}} \right)_{\text{ср}}$ $\cdot 10^2$, л $^{1/2}$ · моль $^{-1/2}$ · сек $^{-1/2}$	Литература	Способ полимеризации
—	30	—	4,6	4,6	[89]	В массе
3,61	40	4,0	2,3	2,3	[94]	»
0,91	40	2,55	2,7	2,9	[52]	»
1,82	40	3,67	2,9	2,9	[52]	»
3,64	40	5,1	2,9	2,9	[52]	»
7,28	40	7,2	2,9	2,9	[52]	»
0,1	40	1,43	4,8	4,1	Данные настоящей работы	»
1,0	40	3,92	4,5	4,1	То же	»
2,0	40	4,4	3,2	4,1	»	»
4,0	40	7,85	4,2	4,1	»	»
8,0	40	11,1	4,2	4,1	»	»
16,0	40	13,1	3,5	4,1	»	»
2,34	47	4,7	1,9	1,9	[13]	»
0,86	47	2,85	1,9	1,9	[13]	»
1,75	47	4,05	1,9	1,9	[13]	»
2,75	47	5,06	1,9	1,9	[13]	»
3,41	50	11,6	3,1	3,2	[93]	»
0,697	50	5,5	3,2	3,2	[93]	»
1,09	50	7,9	3,7	4,7	[21]	»
2,59	50	16,9	5,1	4,7	[21]	»
5,2	50	23,0	4,9	4,7	[21]	»
7,5	50	30,4	5,4	4,7	[21]	»
1,09	50	6,9	3,2	3,8	[21]	В супензии
2,59	50	12,4	3,8	3,8	[21]	»
5,2	50	17,4	3,8	3,8	[21]	»
7,5	50	24,4	4,3	3,8	[21]	»
1,55–16,5	50	—	5,0	5,0	[89]	В массе
0,1	50	2,51	3,8	4,3	Данные настоящей работы	»
1,0	50	8,2	4,1	4,3	»	»
2,0	50	12,8	4,4	4,3	То же	»
4,0	50	18,9	4,6	4,3	»	»
8,0	50	25,4	4,4	4,3	»	»
16,0	50	32,7	4,0	4,3	»	»
0,1	60	6,0	4,4	5,4	»	»
1,0	60	19,5	4,5	5,4	»	»
2,0	60	27,2	4,5	5,4	»	»
4,0	60	48,0	5,5	5,4	»	»
8,0	60	78,0	7,8	5,4	»	»
16,0	60	93,0	5,4	5,4	»	»
1,55–16,5	70	—	6,0	6,0	[89]	»

лено по начальным участкам кинетических кривых процессов полимеризации BX в массе (без добавления растворителей). Значения w_0 для разных температур и концентраций инициатора, определенные нами указанным образом по экспериментальным данным настоящей работы, а также на основе литературных данных, представлены в табл. 2.

По этим значениям w_0 и соответствующим им скоростям инициирования нами рассчитаны величины $k_p/k_{O_1}^{1/2}$ для разных температур и концентраций инициатора. Значения $k_p/k_{O_1}^{1/2}$, приведенные каждым автором для разных концентраций инициатора, усреднены в табл. 2 для соответствующих температур. Из сопоставления данных табл. 1 и 2 можно сделать следующие выводы. Во-первых, при одних и тех же температурах значения величин $k_p/k_{O_1}^{1/2}$, определенных для полимеризации BX в присутствии растворителей, оказываются большие аналогичных величин, определенных для полимеризации BX в массе. Во-вторых, различие в значениях указанных величин в пределах одной и той же температуры при переходе от одного растворителя к другому в первом случае превышает разброс указанных величин, полученных разными авторами во втором случае. Таким образом, экспериментальные данные, приведенные в табл. 1 и 2, ясно демонстрируют существенное влияние, которое оказывает раство-

ритель на значение величины $k_p/k_{01}^{1/2}$. Эта величина (в соответствии с пунктом 18 характерных особенностей) сначала возрастает по мере увеличения концентрации растворителя, а затем после достижения последней некоторого критического значения перестает от нее зависеть. По усредненным значениям $k_p/k_{01}^{1/2}$, приведенным в табл. 2, с использованием выражения для k_{01} (табл. 3) нами было впервые для полимеризации ВХ в массе определено выражение для k_p , которое приведено в табл. 3.

Используемые для определения $k_p/k_{01}^{1/2}$ значения константы распада динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) k_1 , рассчитывали по выражению, представленному в табл. 3, полученному нами на основе усреднения различных литературных данных.

Таблица 3

Выражения для констант скоростей реакций полимеризации ВХ в массе, полученные усреднением литературных данных и результатов настоящей работы

Наименование константы	Выражение для константы	Литература
k_1 (ДАК)	$1,26 \cdot 10^{15} \cdot e^{\frac{-30700}{RT}}$, сек^{-1}	[52, 53], [89], [94–96]
k_{p1}	$50 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-6600}{RT}}$, $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$	[19], [20], [23], [28], [39], [41], данные настоящей работы
k_{01}	$1,3 \cdot 10^{12} \cdot e^{\frac{-4200}{RT}}$, $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$	[84]
k_{02}	$0,7 \cdot 10^{12} \cdot e^{\frac{-8200}{RT}}$, $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$	Данные настоящей работы
k_m/k_p	$108,5 \cdot e^{\frac{-7400}{RT}}$	[19], [27], [30], [33], [40], [57], [64]

по k_1 [52, 53, 89, 94]. Следует отметить, что приведенные в цитируемых работах значения константы скорости распада ДАК при одних и тех же температурах мало отличаются друг от друга. Для эффективности инициирования мы приняли значение 0,7, приведенное в работе [94].

Так как к настоящему времени в литературе совершенно отсутствуют экспериментальные данные по определению скорости инициирования в полимерной фазе, то указать точно численное значение величины C не представляется возможным. С другой стороны, в работах [87, 88] показано, что при переходе от разбавленных растворов полистирола к сильно концентрированным (при увеличении вязкости в ~3700 раз) константа скорости распада ДАК, применяемого при наших исследованиях, уменьшается в 1,4 раза, а эффективность инициирования падает примерно в 2 раза. Для ПВХ можно ожидать такого же не очень сильного уменьшения указанных величин при переходе от мономерной к полимерной фазе. Однако, по нашему мнению, не имеет смысла учитывать этот факт для количественных расчетов в силу полной неопределенности к настоящему времени значения коэффициента распределения инициатора γ между фазами. Так как нет никаких оснований считать величину γ большой, то вряд ли можно ожидать, что значение C будет значительно превышать единицу. Если же $C \leq 1$, то, как будет указано ниже, членом Cx в уравнении (27) можно пренебречь при всех осуществленных нами условиях проведения процесса. В этом случае форма кинетической кривой на малых конверсиях, отвечающей уравнению (27), будет зависеть только от параметров A и B .

Как видно из уравнения (23), параметры A и B определяются пятью величинами: w_0^n , $[N]$, k_{01} , k_{02} , D_1 первые три, из которых экспериментально определены в литературе. Для расчета значения w_0^n мы использовали выражение для k_1 , представленное в табл. 3, а для f_1 , как отмечено выше, значение, равное 0,7. Величину $[N]$ для разных скоростей инициирования определяли из графиков (рис. 2), построенных на основании результатов работ [48, 49]. Величину константы обрыва k_{01} в мономерной фазе определяли по формуле, взятой из работы [84] (табл. 3).

Достоверные сведения относительно численных значений k_{02} и D_1 в литературе отсутствуют. Эти величины мы определяли путем сопоставления теоретиче-

ского значения w/w_0 , определяемого уравнением (27), и экспериментальных данных, полученных нами совместно с Марининым для широкого интервала изменения условий проведения полимеризации. Область изменения температур находилась в интервале 40–60°, а концентрацию ДАК варьировали от 0,001 до 0,16 моль/л. В указанных условиях начальная скорость процесса менялась в ~65 раз. Для каждой из трех температур (40, 50 и 60°) при одной определенной концентрации инициатора (0,01 моль/л) по двум точкам экспериментальной кинетической кривой ($x_1=0,03$

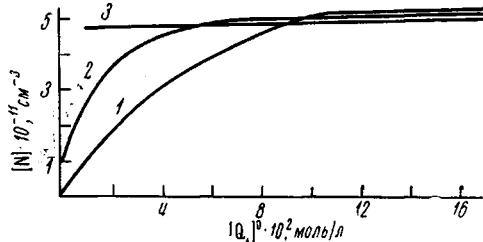


Рис. 2. Зависимость числа глобул ПВХ $[N]$, приходящихся на 1 см³ начального объема ВХ, от температуры и начальной концентрации ДАК $[Q_1]_0$ при полимеризации ВХ в масле при 40 (1), 50 (2) и 60° (3)

и $x_2=0,13$), описывающей зависимость w/w_0 от x , находили значения параметров A и B . Пример такой кинетической кривой для температуры 50° и концентрации ДАК 0,01 моль/л приведен на рис. 3.

Найденные указанным способом значения A и B и соответствующие им величины D_1 приведены в табл. 4. По-видимому, величины B^2 , равные 5, 20, 40, использованные при расчетах, сделанных Угельстадом [24], являются значительно заниженными. Литературные данные [90] показывают, что при переходе от разбавленных

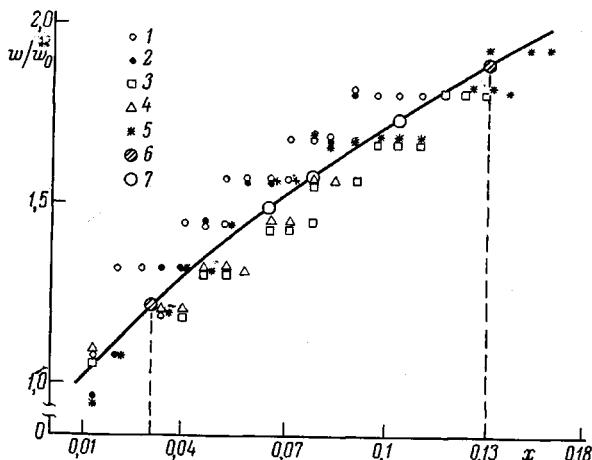


Рис. 3. Зависимость w / w_0 от x для полимеризации ВХ в масле, инициируемой 0,01 моль/л ДАК при 50°:

1—5 — экспериментальные точки, соответствующие параллельным опытам. Значения ординат точек определены графическим дифференцированием кинетических кривых «конверсия — время», полученных дилатометрическим способом; сплошная линия — зависимость, построенная по экспериментальным точкам; 6, 7 — значения w / w_0 , рассчитанные по уравнению (27); 6 — значения w / w_0 , по которым определяли A , B и D_1 .

полимерных растворов к сильно концентрированным (при гомогенной полимеризации это соответствует переходу к глубоким конверсиям) значение k_0 уменьшается примерно в 100–1000 раз. Поскольку полимерная фаза при полимеризации ВХ представляет собой как раз сильно концентрированный раствор ($\alpha_2=0,77$), то полученные нами значения B (табл. 4) можно считать более достоверными, чем те, которые использовал при расчетах Угельстад [24].

На основании зависимости величины B от температуры, представленной в табл. 4, нами была определена энергия активации реакции обрыва в полимерной фазе E_{O_2} . Как следует из графика зависимости $\ln B$ от $1/RT$ (рис. 4), значение E_{O_2} равно 8,2 ккал/моль. При определении величины E_{O_2} мы воспользовались приведенным в [84] значением энергии активации реакции обрыва в мономерной фазе E_{O_1} , равной 4,2 ккал/моль. Найденная нами величина E_{O_2} близка к приведенным в литературе значениям энергии активации реакции обрыва при гомогенной полимеризации в области глубоких конверсий [90], что является дополнительным аргументом в пользу достоверности предложенной теории, на основе которой определяли значение

константы обрыва в полимерной фазе. Выражение для константы k_{O_2} , определенное нами на основе данных рис. 4, имеет вид, представленный в табл. 3. Существенным отличием наших результатов от результатов Угельстада [24] является наличие зависимости формы кинетической кривой от величины B . В цитируемой работе [24] такая зависимость не наблюдается. Как видно из табл. 4, полученные нами значения D_1 имеют порядок величины, характерной для полимерных молекул в разбавленных растворах [91]. Приведенные в табл. 4 величины параметров A и B мы использовали в дальнейшем при сравнении теоретических зависимостей с экспериментальными кинетическими кривыми в дифференциальной форме. Как видно из рис. 5, соотношение (27) достаточно хорошо описывает экспериментальные данные при самых различных условиях проведения процесса полимеризации BX.

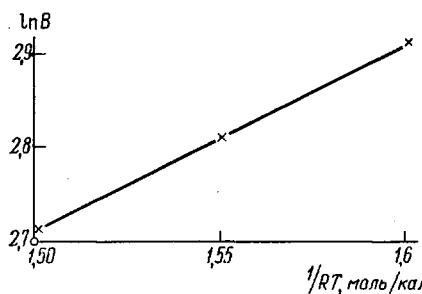


Рис. 4. Зависимость $\ln B$ от $1/RT$ для полимеризации BX в массе

заметную чувствительность параметра A к условиям полимеризации, величина w/w_0 в области малых конверсий зависит от них слабо. Так, например, согласно табл. 5, значениям $A=0,2$ и $A=2,6$, отличающимся в 13 раз, отвечает при $x=0,13$ изменение w/w_0 примерно на 5%.

Данные табл. 5 позволяют также сделать заключение, в какой фазе в основном образуется большая часть полимера. Об этом свидетельствуют величины w_i — доли исходного количества мономера, переходящего в полимер в единицу времени в i -й фазе, причем $w=w_1+w_2$. Величины w_1 и w_2 соответственно равны первому и второму слагаемому правой части соотношения (27). Из табл. 5 видно, что, несмотря на незначительное изменение их суммы w , соотношение между величинами w_1 и w_2 может существенно меняться в зависимости от условий полимеризации. Данные табл. 5 показывают, что начиная с конверсии 10% ($x=0,13$) для умеренных скоростей инициирования доля полимера, образующегося в мономерной фазе, уже заметно меньше доли полимера, образующегося в полимерной фазе.

Слабая зависимость характера хода кривых, приведенных на рис. 5 от концентрации инициатора, хорошо согласуется с выполнением условия пропорциональности величины w квадратному корню из концентрации инициатора, отмеченному в пункте 13 перечня характерных особенностей процесса полимеризации BX. Эта пропорциональность следует из определения w_0 , выражение для которой дано одной из формул (23).

Необходимо подчеркнуть, что предложенная нами количественная теория развита для полимеризации на малых конверсиях примерно до 10–15%, пока продукт полимеризации представляет собой дисперсную систему сферических частиц ПВХ, взвешенных в BX и под действием теплового движения свободно перемещающихся в объеме мономерной фазы. Теория в целом будет правильно описывать кинетику полимеризации и на глубоких конверсиях, если только при переходе к более глубоким конверсиям не нарушается изотермичность процесса. Правомерность распространения теории на глубокие конверсии обусловлена тем, что до степени превращения 77% механизм полимеризации, описываемый кинетическими уравнениями (24)–(25), остается неизменным. Однако в области тех конверсий (20–77%), когда полимеризат представляет собой сплошной пористый блок, состоящий из сращенных между собой глобул, выражения для межфазных потоков не могут быть строго описаны простыми соотношениями (13). Для приближенных же расчетов этими выражениями можно пользоваться, понимая при этом под g величину отношения объема полимерной фазы к ее поверхности. Возникающая в таком расчете ошибка будет крайне незначительной, так как с увеличением конверсии зависимость результатов от выражения для межфазного потока J_{12} уменьшается. Последнее обстоятельство связано с тем, что при больших конверсиях становится пренебрежимо

Интересно отметить, что, несмотря на большой диапазон изменения условий полимеризации, кинетические кривые рис. 5 проходят достаточно близко друг от друга, а кривые, соответствующие одной и той же температуре, но различным концентрациям инициатора, практически сливаются между собой. Это позволило с точностью 5–10% изобразить их на графиках рис. 5 в виде единой кривой. Указанные результаты легко объяснить, если обратиться к данным табл. 5, рассчитанным по уравнению (27). Из таблицы видно, что, несмотря на

соотношение (27) достаточно хорошо описывает экспериментальные данные при самых различных условиях проведения процесса полимеризации BX.

Интересно отметить, что, несмотря на

Таблица 4

Значения параметров A , B (23)
кинетического уравнения (22) и
величины D_1 , определенные при раз-
ных температурах и концентрации ДАК
0,01 моль/л

$T, ^\circ\text{C}$	A	B	$D_1 \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{сек}$
40	0,4	18,3	1,1
50	0,5	16,7	1,2
60	0,6	15,0	1,4

Таблица 5

Значения w_0 и долей исходного количества мономера w_i , переходящего в полимер в единицу времени в i -й фазе и в обеих фазах w при $x = 0,03$ и $0,13$ и разных условиях полимеризации

[ДАН], моль/л	x	40°					50°					60°				
		A	$w_0 \cdot 10^6$, сек $^{-1}$	w_1/w_0	w_2/w_0	w/w_0	A	$w_0 \cdot 10^6$, сек $^{-1}$	w_1/w_0	w_2/w_0	w/w_0	A	$w_0 \cdot 10^6$, сек $^{-1}$	w_1/w_0	w_2/w_0	w/w_0
0,001	0,03	0,4	1,43	0,51	0,79	1,30	0,3	2,51	0,38	0,75	1,13	0,2	6,0	0,28	0,82	1,1
0,001	0,13	0,4	1,43	0,27	1,76	2,03	0,3	2,51	0,20	1,64	1,84	0,2	6,0	0,15	1,49	1,64
0,01	0,03	0,4	3,92	0,51	0,79	1,3	0,5	8,2	0,53	0,69	1,22	0,6	19,5	0,58	0,57	1,15
0,01	0,13	0,4	3,92	0,27	1,76	2,03	0,5	8,2	0,32	1,57	1,89	0,6	19,5	0,37	1,35	1,72
0,02	0,03	0,4	4,4	0,51	0,79	1,3	0,6	12,8	0,58	0,66	1,24	0,9	27,8	0,66	0,55	1,21
0,02	0,13	0,4	4,4	0,27	1,76	2,03	0,6	12,8	0,37	1,54	1,91	0,9	27,8	0,44	1,32	1,76
0,04	0,03	0,4	7,85	0,51	0,79	1,3	0,7	18,9	0,62	0,63	1,25	1,31	48,0	0,75	0,45	1,2
0,04	0,13	0,4	7,85	0,27	1,76	2,03	0,7	18,9	0,41	1,49	1,9	1,31	48,0	0,55	1,12	1,67
0,08	0,03	0,5	11,1	0,53	0,76	1,29	1,0	25,4	0,61	0,65	1,26	1,8	78,0	0,81	0,41	1,22
0,08	0,13	0,5	11,1	0,32	1,72	2,04	1,0	25,4	0,51	1,43	1,94	1,8	78,0	0,63	1,09	1,72
0,16	0,03	0,6	13,1	0,58	0,72	1,3	1,4	30,7	0,78	0,54	1,31	2,6	93,0	0,86	0,36	1,22
0,16	0,13	0,6	13,1	0,37	1,68	2,05	1,4	30,7	0,58	1,21	1,79	2,6	93,0	0,69	0,98	1,67

малой долей радикалов, гибнущих в мономерной фазе, а поэтому практически все образующиеся в ней радикалы будут переходить в частицы. В этом случае полимеризацией в мономерной фазе можно пренебречь, а количество радикалов в полимерной фазе, как легко заметить, обращаясь к уравнениям (11, 12), будет определяться только полной скоростью иницирования в обеих фазах.

Принимая во внимание вышесказанное, величина $\varphi(x, y)$, задаваемая формулой (22), была рассчитана при $y=1$ для определенных условий полимеризации и сопоставлена с ее экспериментальными значениями для всей области гетерофазной по-

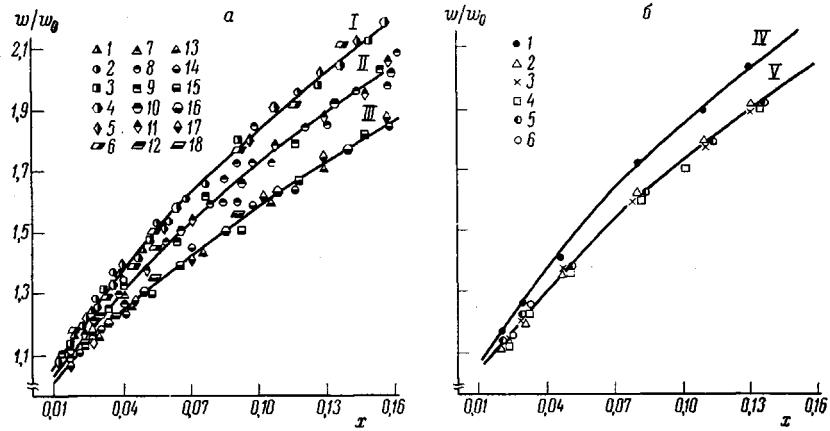


Рис. 5. Зависимости w/w_0 от x для полимеризации BX в массе. Кривые построены на основе теоретического выражения (27) с использованием значений A , B и D_1 , приведенных в табл. 4 при 40 (I), 50 (II) и 60° (III):
а — сравнение теории с экспериментальными данными настоящей работы; $[Q]^\alpha$, моль/4: 1, 7, 13 — 0,001; 2, 8, 14 — 0,01; 3, 9, 15 — 0,02; 4, 10, 16 — 0,04; 5, 11, 17 — 0,08; 6, 12, 18 — 0,16; T , °С: 1—6 — 40; 7—12 — 50; 13—18 — 60; б — с лит. данными: 1 — [39]; 2 — [33]; 3 — [20]; 4 — [59]; 5 — [23]; 6 — [25]. Экспериментальные значения ординат точек определены графическим дифференцированием кривых «конверсия — время», полученных дилатометрическим (а) и 1, 4 (б) и гравиметрическим (2, 3, 6) методами (б)

лимеризации. Из рис. 1, где в качестве примера представлено такое сопоставление, видно, что начиная с конверсий 15–20% экспериментальная кинетическая кривая лежит выше теоретической, причем расхождение кривых растет с конверсией. Наблюдаемое расхождение кривых связано, по нашему мнению, с нарушением условий изотермичности системы. На самом деле, с одной стороны, вследствие большой суммарной энергии активации процесса полимеризации (~ 20 ккал/моль) [91] даже незначительное возрастание температуры в зоне реакции (порядка нескольких градусов) приводит к возрастанию скорости в несколько раз. С другой стороны, поскольку при полимеризации BX с ростом конверсии скорость тепловыделения непрерывно растет пропорционально w , а условия теплоотвода остаются неизменными, то это может приводить к повышению температуры в реакционной зоне. Такое взаимное влияние двух факторов может в конечном счете привести к резкому увеличению скорости процесса, хорошо известному из теории экзотермических реакций и носящему название «теплового взрыва» [92]. Проявлением этого является резкое возрастание экспериментальной величины w начиная с конверсий $\sim 50\%$ (рис. 1). Спад же величины отношения w/w_0 , наблюдаемый на кинетической кривой выше 77%-ной конверсии, обусловлен, по нашему мнению, тем, что в этой области конверсий в ходе гомофазной полимеризации происходит уменьшение концентрации мономера. Этот спад может усугубляться также уменьшением k_p , которое связано с нарастанием вязкости полимерной фазы по мере исчерпания мономера.

Выше указывалось, что полимеризация в частицах полимерной фазы может идти как за счет радикалов, образованных в результате распада инициатора в этой фазе («внутренних» радикалов), так и за счет пришедших извне («внешних») радикалов. Для оценки скорости появления в частицах радикалов каждого из двух указанных типов необходимо сравнить величины $w_2''V_2$ и J_{12} . Такое сравнение в зависимости от конверсии для полимеризации при 50° и концентрации ДАК 0,01 моль/л представлено в табл. 6. Видно, что до конверсий $\sim 30\%$ рост цепей в частицах осуществляется преимущественно на радикалах, попавших в эти частицы из мономерной фазы, при конверсиях 30–50% — на «внешних» и «внутренних» радикалах в одинаковой мере, а при конверсиях выше $\sim 55\%$ — в основном на «внутренних» радикалах. Отсюда следует, что с точки зрения макрокинетики по отношению к радикалам процесс полимеризации в частицах переходит по мере увели-

чения конверсии от внешне диффузионного режима к внутрикинетическому. При других условиях проведения процесса указанные значения конверсий могут быть несколько иными. Однако для всех условий полимеризации, представленных табл. 5, в уравнении (27), как показал анализ, в области конверсий до 10% можно пренебречь членом Cx по сравнению со вторым слагаемым под знаком корня. Это означает, что в указанной области конверсий полимеризация в частицах идет в основном за счет попадания радикалов извне и, следовательно, ее скорость при этих конверсиях практически не зависит от скорости инициирования в полимерной фазе.

Таблица 6

Значения Φ и отношения количеств радикалов * для полимеризации, протекающей при 50° и концентрации ДАК 0,01 моль/л

x	Φ	$\frac{w_2'' V_2}{J_{12}}$	x	Φ	$\frac{w_2'' V_2}{J_{12}}$	x	Φ	$\frac{w_2'' V_2}{J_{12}}$	x	Φ	$\frac{w_2'' V_2}{J_{12}}$
0,013	2,1	0,02	0,078	1,08	0,08	0,3	0,52	0,35	0,7	0,17	1,87
0,02	1,81	0,03	0,104	0,95	0,1	0,4	0,41	0,52	0,8	0,11	3,1
0,03	1,56	0,03	0,13	0,86	0,13	0,5	0,31	0,85	0,9	0,05	7,02
0,065	1,16	0,07	0,16	0,77	0,16	0,6	0,24	1,22	0,97	0,02	24,92

* Радикалы, появляющиеся в единицу времени в частицах полимерной фазы как за счет образования их внутри частиц $w_2'' V_2$, так и за счет прихода извне J_{12} при различных x .

Последнее обстоятельство делает сопоставление теории с экспериментом и определение параметров теории особенно удобным при малых степенях завершенности процесса.

Следует отметить, что выражение для скорости изменения конверсии $w(x)$, определяемое формулой (27), позволяет объяснить пункт 11 характерных особенностей процесса. Так, наблюдаемая в ряде работ при больших скоростях полимеризации пропорциональность $w(x) \sim x^{2/3}$ непосредственно вытекает из (27). При больших значениях w_0 (более $30 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹) величина параметра A , как видно из табл. 5, становится больше единицы, а так как в области конверсий от 1 до 10% значение Φ меняется приблизительно от $5A$ до $2A$, то в этих условиях можно с определенной точностью пренебречь единицей по сравнению с Φ . При этом уравнение (27) примет следующий вид:

$$\frac{dp}{dt} = w_0 \left(1 + \frac{0,4B}{\sqrt{A}} p^{2/3} \right), \quad (29)$$

тем лучше описывающий процесс, чем большее значение A (больше начальная скорость) и чем меньше конверсия p . При более низких скоростях полимеризации свести зависимость $w(p)$ к простой степенной функции аналогичной правой части уравнения (29) не удается. Вместе с тем из рис. 5 и табл. 5 видно, что кинетические зависимости в координатах $w/w_0 - x$, относящиеся к одной и той же температуре, описываются с точностью 5–10% единой кривой, независимо от величины параметра A . Но поскольку при больших скоростях инициирования ($A=2,6$) анализ выражения (27) приводит к соотношению (29), то, согласно сказанному выше, пропорциональность между w и $p^{2/3}$ должна с указанной точностью наблюдаться и при малых скоростях инициирования ($A=0,2$). Следует помнить, однако, что хотя кинетические кривые $w(x)/w_0$ в рассматриваемых случаях практически совпадают между собой в области малых конверсий, соотношение между относительными долями полимера, образующегося в каждой фазе, существенно зависит от скорости инициирования (табл. 5). Проведенный нами расчет показал, что с ростом конверсий значение параметра A будет оказывать все менее значительное влияние на форму кинетических кривых $w(x)/w_0$. Это находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными, отраженными в пункте 13 перечня характерных особенностей.

Для описания кинетики изотермической полимеризации ВХ в области глубоких конверсий необходимо определить эффективности инициирования, скорости распада инициатора и значение его коэффициента распределения в обеих фазах. Зная эти величины, а следовательно параметры λ и γ , из решения системы (24)–(25) можно определить кинетическую кривую $p(t)$ во всей области конверсий, так как значения остальных двух параметров этой системы уравнений (A и B) уже приведены выше в табл. 4 и 5.

При нарушении изотермичности процесса для описания кинетики полимеризации необходимо дополнить системы (24)–(25) еще одним уравнением, учитывающим изменение температуры в зоне реакции.

Специфической особенностью процесса полимеризации ВХ является отсутствие зависимости молекулярного веса от конверсии и концентрации инициатора. Последнее обстоятельство связано с большим значением для ВХ константы скорости передачи цепи на мономер k_m (пункты 15 и 16). Поэтому среднечисленная степень полимеризации P_N будет равна отношению константы скорости роста к константе скорости передачи на мономер k_p/k_m [23]. Принимая во внимание независимость P_N от конверсии [23, 57] и то, что значение коэффициента полидисперсности, по крайней мере, до конца второй стадии, равно 2 [23, 57], можно сделать важный вывод о том, что средняя степень полимеризации макромолекул, образующихся в мономерной и полимерной фазах, одинакова. Из этого следует также равенство значений k_p/k_m в обеих фазах. Усреднение данных ряда работ [19, 27, 30, 40, 42, 57, 64] приводит к выражению для k_m/k_p , приведенному в работе [40] и представленному в табл. 3. В связи с отмеченной специфичностью гетерофазной полимеризации ВХ МВР образующихся макромолекул должно описываться простыми формулами гомогенной полимеризации. Этот факт экспериментально подтвержден в работе [23].

Приведем ряд численных оценок, указывающих на правильность сделанных выше допущений. Для выполнения каждого из четырех принятых при построении предложенной теории условий необходимо соответствие выполнение следующих неравенств:

$$\frac{R_2}{N} = \frac{x(1-a_2+a_2v_2)[R_2]}{[N]} \gg 1 \quad (30)$$

$$\frac{t_2^D}{t_2^{06p}} \ll 1, \quad (31)$$

$$\text{где } t_2^D = \frac{r^2}{15D_2}, \quad t_2^{06p} = \frac{1}{k_{02}[R_2]}$$

$$t_1^{06p} \ll w_0^{-1}, \quad t_2^{06p} \ll w_0^{-1} \quad (32)$$

$$\frac{J_{21}}{J_{12}} = \frac{\theta D_2[R_2]}{D_1[R_1]} \ll 1 \quad (33)$$

В качестве примера была рассмотрена полимеризация, протекающая при 50° и концентрации ДАК 0,01 моль/л. Принимая для этого случая значения $[N]=2,8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$

$$D_1=1,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}, \quad D_2=10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}, \quad w_0=8,2 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}, \quad \theta=0,02,$$

$A=0,5$, $B=16,7$, мы рассчитали необходимые величины для оценок (30)–(33). Как

Таблица 7

Численные оценки некоторых величин, характерных для кинетики полимеризационного процесса ВХ в массе при 50° и концентрации ДАК 0,01 моль/л

α	n	$[R_1] \cdot 10^8$, моль/л	$[R_2] \cdot 10^8$, моль/л	t_2^{06p}	t_2^D	$\frac{t_2^D}{t_2^0}$	t_1^{06p}	$\frac{J_{21}}{J_{12}}$
0,013	12,8	0,32	71,5	0,19	0,027	0,14	0,16	0,04
0,02	16,4	0,27	59,4	0,23	0,033	0,14	0,18	0,04
0,03	21,0	0,28	50,2	0,28	0,043	0,16	0,18	0,03
0,065	32,3	0,23	36,0	0,39	0,072	0,18	0,21	0,03
0,078	35,7	0,22	33,2	0,42	0,081	0,19	0,23	0,03
0,104	41,7	0,21	29,1	0,48	0,098	0,20	0,24	0,02
0,13	47,3	0,19	26,4	0,53	0,11	0,22	0,27	0,02
0,16	52,9	0,18	23,9	0,58	0,13	0,23	0,28	0,02
0,3	72,7	0,13	17,6	0,79	0,20	0,25	0,40	0,02
0,4	83,0	0,1	15,0	0,92	0,24	0,26	0,50	0,03
0,5	91,6	0,07	13,3	1,05	0,28	0,27	0,70	0,03
0,6	97,4	0,06	11,8	1,18	0,32	0,27	0,89	0,04
0,7	99,8	0,04	10,3	1,35	0,37	0,27	1,22	0,04
0,8	108	0,03	9,8	1,42	0,38	0,27	1,85	0,06
0,9	111	0,01	8,97	1,55	0,42	0,27	3,90	0,12
0,97	115	0,004	8,61	1,61	0,44	0,27	12,8	0,37

видно из табл. 7, наблюдается выполнение неравенств (30) – (33), подтверждающее закономерность допущений, положенных в основу предложенной теории.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В. А. Кабанову, Н. А. Платэ и В. П. Зубову за интерес и внимание, проявленные ими к настоящей работе.

Поступила в редакцию
21 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. W. Norrish, R. Smith, Nature, 150, 336, 1942.
2. W. J. Bengough, R. G. W. Norrish, Nature, 163, 325, 1949.
3. W. J. Bengough, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A200, 301, 1950.
4. J. Prat, Mem. Serv. Chim. Etat (Paris), 32, 319, 1946.
5. J. Prat, C.R. J. int Plast., 1949, 58.
6. А. Н. Левин, Г. Л. Фабрикант, Химич. пром-сть, 1947, № 2, 48.
7. А. Н. Левин, Химич. пром-сть, 1946, № 6, 7.
8. E. Jenckel, H. E. Eckmans, B. Rumbach, Makromolek. Chem., 4, 36, 1949.
9. H. E. Mickley, A. S. Michaels, A. L. Moore, J. Polymer Sci., 60, 121, 1962.
10. В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., 8, 1174, 1966.
11. J. D. Cotman, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2750, 1955.
12. J. D. Cotman, H. M. F. Gonzales, G. C. Claver, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1137, 1967.
13. И. Гаррис, Сб. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилиа, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 68.
14. G. Talamini, G. Vidotto, Makromolek. Chem., 50, 129, 1961.
15. G. Talamini, G. Vidotto, Makromolek. Chem., 53, 21, 1962.
16. G. Talamini, J. Polymer Sci., 4, A-2, 535, 1966.
17. G. Talamini, E. Peggion, Vinyl Polymerisation, ed. by G. Ham, v. 1, part 1, Chap. 5, N. Y., 1967.
18. A. Crosato-Arnaldi, G. Talamini, G. Vidotto, Makromolek. Chem., 111, 423, 1968.
19. G. Vidotto, A. Crosato-Arnaldi, G. Talamini, Makromolek. Chem., 114, 217, 1968.
20. A. Crosato-Arnaldi, P. Gasparini, G. Talamini, Makromolek. Chem., 117, 140, 1968.
21. G. Vidotto, S. Brugnaro, G. Talamini, Makromolek. Chem., 140, 249, 1971.
22. G. Talamini, G. Vidotto, Chim. Ind. (Milan), 46, 371, 1964.
23. A. H. Abdel-Alim, A. E. Hamielec, J. Appl. Polymer Sci., 16, 783, 1972.
24. J. Ugelstad, H. Lervik, B. Gardinovacki, E. Sund, Pure Appl. Chem., 26, 121, 1971.
25. T. Uno, Kobunshi Kagaku, 15, 510, 1958.
26. T. Uno, K. Yoshida, Kobunshi Kagaku, 15, 811, 1958.
27. T. Uno, K. Yoshida, Kobunshi Kagaku, 15, 819, 1958.
28. T. Uno, K. Yoshida, High Polymers Japan, 164, 811, 1958.
29. J. W. Breitenbach, A. Schindler, Monatsh. Chem., 80, 429, 1949.
30. J. W. Breitenbach, Makromolek. Chem., 8, 147, 1952.
31. H. W. Breitenbach, A. Schindler, Monatsh. Chem., 86, 437, 1955.
32. J. W. Breitenbach, A. Schindler, J. Polymer Sci., 18, 435, 1955.
33. A. Schindler, J. W. Breitenbach, Ric. Sci. Suppl., 25, 34, 1955.
34. J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, H. Reiff, A. Schindler, Makromolek. Chem., 122, 51, 1969.
35. M. Magat, J. Polymer Sci., 16, 491, 1955.
36. M. Magat, J. Polymer Sci., 19, 583, 1956.
37. F. Danusso, G. Perugini, Chim. Ind. (Milan), 35, 881, 1953.
38. F. Danusso, Ric. Sci. Suppl., 25, 46, 1955.
39. F. Danusso, D. Sianesi, Chim. Ind. (Milan), 37, 189, 1955.
40. F. Danusso, D. Sianesi, Chim. Ind. (Milan), 37, 695, 1955.
41. F. Danusso, F. Sabioni, L. Siliprandi, Chim. Ind. (Milan), 38, 99, 1956.
42. F. Danusso, G. Pajaro, D. Sianesi, Chim. Ind. (Milan), 41, 1170, 1959.
43. E. J. Arlman, W. M. Wagner, J. Polymer Sci., 9, 581, 1952.
44. E. J. Arlman, W. M. Wagner, Trans. Faraday Soc., 49, 832, 1954.
45. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Е. П. Штаркман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.
46. Д. Н. Борт, Диссертация, 1965.
47. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 303, 1967.
48. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 2574, 1968.
49. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 183, 1080, 1968.

50. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, т. 3, 7/11, стр. 403.
51. В. Г. Маринин, Д. Н. Борт, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B12**, 391, 1970.
52. J. Bevington, Trans. Faraday Soc., **51**, 1391, 1955.
53. C. Bawn, S. Mellich, Trans. Faraday Soc., **47**, 1216, 1951.
54. В. Г. Маринин, Диссертация, 1971.
55. A. Chapiro, J. chim. Phys., **47**, 764, 1950.
56. A. Chapiro, J. chim. Phys., **53**, 512, 1956.
57. S. Russo, V. Stannett, Makromolek. Chem., **143**, 47, 1971.
58. S. Russo, V. Stannett, Makromolek. Chem., **143**, 57, 1971.
59. E. Farber, M. Koral, Soc. Plast. Engng. Technol. Papers, **13**, 398, 1967.
60. H. Gerens, W. Fink, E. Köhnlein, J. Polymer Sci., **C16**, 2781, 1967.
61. G. J. Atchison, J. Polymer Sci., **45**, 385, 1961.
62. M. R. Meeks, Polymer Engng Sci., **9**, 141, 1969.
63. U. Ryska, M. Kolinsky, D. Lim, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
64. M. Ryska, M. Kolinsky, D. Lim, J. Polymer Sci., **C16**, 621, 1967.
65. M. Kolinsky, M. Ryska, D. Lim, International Symposium on Macromolekular Chemistry, Tokyo — Kyoto, 1966.
66. C. Bawn, P. Hobin, W. I. Mc Garry, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **56**, 791, 1959.
67. Г. В. Ткаченко, Диссертация, 1951.
68. Г. В. Ткаченко, Р. М. Хомиковский, Ж. физ. химии, **25**, 823, 1951.
69. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, В. А. Додонов, Высокомолек. соед., **8**, 1549, 1966.
70. K. Nozaki, Disc. Faraday Soc., **2**, 337, 1947.
71. K. J. Mead, R. M. Gross, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 277, 1942.
72. J. J. P. Staundiger, Plastics Progress, Iliffe Books LTD (London), 1961, p. 65.
73. J. D. Cotman, Ann. N. Y. Acad. Sci., **57**, 417, 1953.
74. Sz. Krozer, Z. Czonkowska, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 1275, 1964.
75. В. А. Каргин, Д. Н. Борт, Б. П. Штаркман, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., **6**, 189, 1964.
76. Д. Н. Борт, В. И. Зегельман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A10**, 1292, 1968.
77. Van der Hoff, Advanced in Chem. Series, **34**, 6, 1962.
78. А. Н. Костюченко, Н. А. Окладнов, В. П. Лебедев, Высокомолек. соед., **A10**, 2604, 1968.
79. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, 1959, стр. 94.
80. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967, стр. 62.
81. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965, стр. 32.
82. G. M. Burnett, W. W. Wright, Proc. Roy. Soc., **221**, 28, 1954.
83. G. M. Burnett, W. W. Wright, Proc. Roy. Soc., **221**, 37, 1954.
84. G. M. Burnett, W. W. Wright, Proc. Roy. Soc., **221**, 41, 1954.
85. W. J. Bengough, R. Thomson, Trans. Faraday Soc., **61**, 1735, 1965.
86. W. J. Bengough, S. McIntosh, R. Thomson, Nature, **184**, 266, 1959.
87. П. Е. Мессерле, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Докл. АН ССР, **166**, 158, 1966.
88. П. Е. Мессерле, Г. П. Гладышев. Высокомолек. соед., **8**, 1818, 1966.
89. V. Van Hook, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 779, 1958.
90. Г. П. Гладышев, К. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, «Наука», 1968.
91. Х. С. Багдасарьян, Теория радиальной полимеризации, «Наука», 1966.
92. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967, стр. 320.
93. И. Пригожин, Р. Диффей, Химическая термодинамика, «Наука», 1966, стр. 313.
94. G. S. Park, D. G. Smith, Makromolek. Chem., **131**, 1, 1970.