

УДК 541(515+64):542.952

## СОРБЦИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ЛАТЕКСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ В РЕАКЦИЯХ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 1993 г. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, Л. А. Крылова

Филиал научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова

249020 Обнинск, Калужской обл.

Поступила в редакцию 08.12.92 г.

Рассмотрен широко дискутируемый вопрос о соотношении процессов гибели свободных радикалов в водной фазе и захвата их латексными частицами в ходе эмульсионной полимеризации. Выводы, полученные как при диффузионном, так и при кинетическом подходах, свидетельствуют в пользу представлений классической теории эмульсионной полимеризации о практически полном захвате свободных радикалов латексными частицами. Результаты, полученные при исследовании эмульсионной полимеризации ряда мономеров, инициированной ускоренными электронами при чрезвычайно высоких скоростях инициирования, подтверждают эти представления.

Вопрос о судьбе свободного радикала, образующегося в водной фазе или попадающего в нее вследствие выхода из латексных частиц, представляет существенный интерес для теории эмульсионной полимеризации. Для таких малорастворимых мономеров, как стирол в классической теории эмульсионной полимеризации принимали, что свободные радикалы практически полностью захватываются (сорбируются) латексными частицами или мицеллами. Однако, в последние годы появилось значительное число работ, главным образом группы австралийских исследователей [1 - 6], в которых приводятся доказательства того, что доля свободных радикалов, захватываемых латексными частицами  $\alpha$ , может быть  $\ll 1$  даже при эмульсионной полимеризации стирола. Если представления авторов указанных работ справедливы, то это должно привести к пересмотру некоторых количественных соотношений теории "идеальной" эмульсионной полимеризации, в частности зависимости числа частиц и ММ полимера от скорости инициирования.

### ТЕОРИЯ

Величина  $\alpha$  определяется конкуренцией процессов сорбции свободного радикала мицеллами и латексными частицами и гибели свободного радикала в водной фазе при взаимодействии его с другими радикалами или ингибитором.

В литературе наметилось два подхода к процессу сорбции свободного радикала частицами – диффузионный и кинетический.

В основе первого подхода лежит представление о лимитирующем влиянии скорости диффузии в латексной частице и (или) в водной фазе на процессы сорбции и десорбции свободных радикалов. В основе кинетического подхода – пред-

ставление о лимитирующем влиянии скорости массопереноса через поверхность раздела частица – водная фаза. Если при рассмотрении десорбции свободных радикалов эти подходы выражены довольно отчетливо [7 - 9], то в вопросе о сорбции свободного радикала латексной частицей такой четкости не наблюдается.

В настоящей статье рассматривается вопрос о сорбции свободного радикала применительно ко второй стадии реакции эмульсионной полимеризации. Скорость входа свободных радикалов в латексную частицу  $\rho$  определяется выражением

$$\rho = V_n \alpha / N, \quad (1)$$

где  $V_n$  – количество свободных радикалов, образующихся в единице объема латекса в единицу времени вследствие распада инициатора (или под действием излучения), а также вышедших из латексных частиц;  $N$  – концентрация латексных частиц.

Вероятность сорбции свободного радикала латексной частицей определяется конкуренцией процессов: а) гибели радикалов в водной фазе; б) роста радикалов в водной фазе до таких размеров, когда образовавшийся макрорадикал становится не растворимым и выпадает из раствора, образуя новую частицу; в) входа радикала в латексную частицу.

Будем рассматривать процесс в отсутствие ингибиторов. В этом случае гибель свободных радикалов в водной фазе определяется реакциями бирадикального обрыва.

На второй стадии эмульсионной полимеризации новые латексные частицы не образуются. Поэтому процессом б можно пренебречь.

На второй стадии в стационарном состоянии

$$V_n = k_1 c N + k_0 c^2, \quad (2)$$

где  $k_1$  – константа скорости сорбции свободных радикалов латексной частицей;  $c$  – концентрация свободных радикалов в водной фазе;  $k_0$  – константа обрыва радикалов в водной фазе.

Значения  $k_1$  и  $k_0$  для различного вида радикалов, имеющихся в водной фазе (первичные, присоединившие одно или несколько мономерных звеньев, вышедшие из латексных частиц), не одинаковы. Значение  $k_1$  также зависит от размеров латексных частиц. Здесь рассматриваются усредненные значения  $k_1$  и  $k_0$ . Рассмотрение индивидуальных значений  $k_1$  и  $k_0$  не изменит существа выводов.

Из уравнения (2) находим

$$c = 0.5 \frac{k_1 N}{k_0} \left( \sqrt{1 + \frac{4V_u k_0}{(k_1)^2}} - 1 \right), \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{k_1 c N}{k_1 c N + k_0 c^2} = \frac{k_2}{k_2 + k_0 c}, \quad (4)$$

где  $k_2 = k_1 N$ .

С учетом соотношения (3) получим

$$\alpha = \frac{1}{1 + 0.5 \left( \sqrt{1 + \frac{4V_u k_0}{(k_2)^2}} - 1 \right)}. \quad (5)$$

#### Диффузионный подход

При диффузионном подходе принимается, что каждое соударение свободного радикала с латексной частицей приводит к его сорбции.

Учитывая, что константа скорости диффузии латексной частицы в воде много меньше, а радиус много больше, чем у свободного радикала, в соответствии с уравнением Смолуховского получим число соударений

$$k_2 = 4/\pi D_w R N, \quad (6)$$

где  $D_w$  – коэффициент диффузии свободного радикала в воде;  $R$  – радиус латексной частицы.

Принимая  $D_w = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с [10];  $k_0 = 10^8$  дм<sup>3</sup>/(моль с) =  $1.6 \times 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/(радикалов с) [11];  $N = 10^{14}$  частиц/см<sup>3</sup>;  $R = 5 \times 10^{-6}$  см;  $V_u = 10^{14}$  радикалов/см<sup>3</sup> (значения  $N$ ,  $R$ ,  $V_u$  – типичны для обычной эмульсионной полимеризации, например, близкие значения этих величин использовались в работе [1]), из уравнений (5) и (6) найдем

$$\frac{4V_u k_0}{(k_2)^2} = 1.6 \times 10^{-8} \ll 1; \quad \alpha = 1,$$

и соответственно

$$\rho = V_u/N. \quad (7)$$

Чтобы реакция бирадикального обрыва в водной фазе могла составить конкуренцию процессу сорбции свободного радикала латексной части-

цей, величина  $k_0$  должна увеличиться на 6 - 8 порядков.

#### Кинетический подход

В общем виде количество молекул, попадающих в единицу времени в частицу  $\theta$ , описывается уравнением [12]

$$\theta = \frac{4\pi R^2 c v}{1 + Rv/D}, \quad (8)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $c$  – концентрация молекул,  $v$  – скорость перехода молекул через границу раздела.

Если процесс лимитируется скоростью массопереноса через границу раздела ( $Rv/D \ll 1$ ), то выражение (8) переходит в уравнение

$$\theta = 4\pi R^2 c v. \quad (9)$$

В этом случае

$$k_1 = 4\pi R^2 v, \quad (10)$$

скорость входа радикала в частицу пропорциональна поверхности частицы и не зависит от скорости диффузии. В литературе нет данных по экспериментальному определению величины  $v$  для поверхности раздела латексная частица–вода.

В работах [9, 13] на основании данных, опубликованных ранее [14, 15] о времени пребывания молекул бензола и других органических веществ в мицеллах рассчитали величину  $V_{w/m}$  для перехода молекул бензола через границу раздела вода–мицелла.  $V_{w/m} = 0.1 - 1$  см/с. Если принять, что скорость перехода свободного радикала через границу раздела вода–латексная частица  $V_L$  равна или, по крайней мере, не выше, чем  $V_{w/m}$  для молекулы бензола, то при  $R = 5 \times 10^{-6}$  см и  $D = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с найдем

$$Rv_L/D = 5 \times 10^{-6}(0.1 - 1)/10^{-5} = 0.05 - 0.5 < 1.$$

Следовательно, процесс сорбции радикала лимитируется скоростью массопереноса через границу раздела фаз. К аналогичному выводу для начальной стадии эмульсионной полимеризации стирола пришел Брукс [16], на основании данных Мортонса [17] о скорости набухания латексных частиц ПС.

В соответствии с формулой (10) для  $R = 5 \times 10^{-6}$  см и  $v = 0.1 - 1$  см/с находим  $k_1 = 3.1 \times 10^{-11} - 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с. При  $N = 10^{14}$  частиц/см<sup>3</sup>  $k_2 = k_1 N = 3.1 \times 10^3 - 3.1 \times 10^4$  с<sup>-1</sup>,  $V_u = 10^{14}$  радикалов/см<sup>3</sup> и  $k_0 = 10^8$  дм<sup>3</sup>/моль с из уравнения (5) находим величину

$$\frac{4V_u k_0}{(k_2)^2} = 6.6 \times (10^{-6} - 10^{-8})$$

и  $\alpha = 1$ , т.е. и в случае кинетического подхода реакция бирадикального обрыва не может составить конкуренцию процессу сорбции свободного радикала латексной частицей.

В ряде работ [3 - 5] рассматривается влияние на  $\rho$  радикалов передачи цепи, вышедших из латексных частиц. Считают, что радикалы, вышедшие из частицы, гибнут вследствие реакции перекрестного обрыва с радикалами, образовавшимися при распаде инициатора. Однако из уравнения (5) следует, что вероятность захвата радикала латексными частицами близка к единице даже при  $k_0 \sim 10^{11}$ , когда реакция обрыва происходит при практически каждом соударении радикалов. Поэтому под величиной  $V_u$  в уравнении (2) следует понимать сумму скоростей образования свободных радикалов в водной фазе вследствие распада инициатора и выхода свободных радикалов из латексных частиц.

Таким образом, во всех случаях вероятность гибели радикалов в водной фазе мала

$$\rho = V_u / N.$$

В некоторых работах, в частности [1, 2, 4], авторы утверждают, что доля свободных радикалов, захватываемых латексной частицей, может быть  $\ll 1$ .

Экспериментальному определению величины скорости входа и выхода свободных радикалов в (из) латексные частицы, а также вероятности захвата свободных радикалов латексными частицами посвящены работы [1 - 6]. В основу разработанного авторами метода положено определение в процессе затравочной полимеризации зависимости процента конверсии от времени на стационарном участке кинетической кривой и точки пересечения с осью абсцисс участка постоянной скорости экстраполированного к нулевому проценту превращения, а также релаксации скорости при  $\gamma$ -инициированной постполимеризации. Определяемая таким образом величина времени  $t^*$  тем выше, чем ниже эффективность сорбции радикалов латексными частицами.

В работе [6] она составила от 1 до 15 мин, не считая индукционного периода.

Как указывают авторы работы [6], полное удаление кислорода из реакционной смеси в условиях эксперимента невозможно, и продолжительность индукционного периода составляет 1 - 215 мин.

Таким образом, величина  $t^*$  равна или даже ниже продолжительности индукционного периода, наблюдавшегося в этих работах. Исключение индукционного периода в принципе было бы достаточно надежным, если бы ингибирование было "идеальным", т.е. полимеризация полностью подавлялась бы в присутствии сколь угодно малого количества ингибитора. Однако по мере расхода ингибитора скорость гибели радикалов при взаимодействии с ингибитором может стать соизмеримой со скоростью их сорбции латексными частицами. Начиная с этого момента, действие ингибитора экспериментально неотличимо от процесса бирадикального обрыва, что приведет к завышению влияния последнего. На-

пример, если пренебречь влиянием бирадикального обрыва, то вероятность сорбции будет равна

$$\alpha = \frac{\bar{k}_1 N c}{\bar{k}_1 N c + v_{in}} = \frac{1}{1 + \frac{v_{in}}{\bar{k}_1 N}},$$

где  $v_{in}$  – скорость процесса гибели свободных радикалов при взаимодействии с ингибитором,

$$v_{in} = k_{in} c_{in};$$

$k_{in}$  – константа скорости реакции молекулы ингибитора со свободным радикалом;  $c_{in}$  – концентрация ингибитора.

Соответственно

$$\alpha = \frac{1}{\frac{k_{in} c_{in}}{1 + \frac{k_{in} c_{in}}{\bar{k}_1 N}}}.$$
(11)

Как показано выше, при диффузионном подходе  $\bar{k}_1 = 6 \times 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с и при кинетическом подходе  $\bar{k}_1 = 3.1 \times (10^{-11} - 10^{-10})$  см<sup>3</sup>/с.

Максимально возможная величина  $k_{in}$  (при практически каждом соударении молекулы ингибитора со свободным радикалом) равна  $6 \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с. При таких значениях  $\bar{k}_1$  и  $k_{in}$ , как следует из формулы (11),  $\alpha = 0.5$  при  $c_{in}/N = 5 - 100$ .

Таким образом, после начала полимеризации, экспериментально определяемого по кинетической кривой, в системе могут остаться значительные количества ингибитора, на 1 - 2 порядка превышающие (по числу молекул) концентрацию латексных частиц. Гибель свободных радикалов при взаимодействии с этими молекулами ингибитора будет экспериментально неотличима от предполагаемого авторами бирадикального обрыва, что приведет к сильному завышению его значения.

Следует также отметить неубедительность утверждения авторов работ [1 - 6] относительно невозможности сорбции латексными частицами первичных радикалов или первичных радикалов, присоединивших одну молекулу мономера, и необходимости для осуществления сорбции образования олигомерного радикала путем присоединения к первичному нескольких молекул мономера. Присоединение нескольких мономерных звеньев к первичному радикалу в водной фазе требует заметного времени (в случае такого слаборастворимого мономера как стирол – нескольких секунд). Этого времени может быть достаточно для протекания в заметной мере реакции рекомбинации радикалов. Для одновременно заряженных свободного радикала и латексной частицы ( $\text{SO}_4^-$ , образующийся при распаде персульфата, и анионогенный эмульгатор) причиной такого явления могло быть кулоновское отталкивание. Однако авторы работ [1 - 6] распространяют это утверждение и на случаи, когда свободные радикалы не имеют

электрического заряда (радиационное инициирование, радикалы передачи цепи, вышедшие из латексной частицы, и т.д.).

Поскольку солюбилизация молекул мономера мицеллами или набухание латексных частиц мономером не требует их предварительной олигомеризации, трудно понять невозможность сорбции латексными частицами незаряженных свободных радикалов, присоединивших не более одного мономерного звена, в частности, радикалов передачи цепи и радикалов, образующихся при присоединении атома водорода к молекуле мономеров. Учитывая, что по мнению самих авторов [1, 6], наличие одноименного или разноименного с латексной частицей заряда свободного радикала или его отсутствие не оказывается на скорости сорбции радикалов латексными частицами, нет оснований для предположения о необходимости для осуществления процесса сорбции предварительного присоединения к радикалу нескольких молекул мономера даже в случае инициирования полимеризации персульфатом. По нашему мнению, отсутствие влияния кулоновского отталкивания на эффективность процесса сорбции связано с тем, что скорость захвата радикалов латексными частицами настолько велика, что даже при ее замедлении вследствие кулоновского отталкивания она остается намного выше скорости бирадикального обрыва.

Дополнительную информацию о значении  $\rho$  могли бы дать данные о величине ММ полимеров (особенно при полимеризации стирола и других мономеров с малой константой передачи цепи на мономер), образующихся в процессе затравочной полимеризации. К сожалению, авторы работ [1 - 6] таких данных не приводят.

Влияние реакции обрыва в водной фазе должно было бы в наибольшей степени проявиться

**Таблица 1.** Радиационная эмульсионная полимеризация виниловых мономеров, инициированная ускоренными электронами и  $\gamma$ -излучением (ускоренные электроны:  $I_{\text{об}} = 10^3 \text{ Гр/с}$ ;  $\bar{I} = 0.05 \text{ Гр/с}$ ;  $I_{\gamma} = 0.05 \text{ Гр/с}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )

Мономер	Поглощенная доза, кГр	Концентрация латексных частиц $\times 10^{-15}$ , шт/мл	$M_m \times 10^{-6}$	Конверсия, %
Стирол	0.69/0.72	1/2.6	10/2.9	93/100
Метилметакрилат	1.08/0.43	0.5/0.5	1.9/1.2	100/100
Бутилакрилат	0.61/1.1	0.35/0.9	1.6/1.6	100/99
Акрилонитрил	0.5/-	0.1/-	0.9/-	60/-

*Примечание. Первая цифра относится к использованию ускоренных электронов, вторая –  $\gamma$ -излучение.*

при высоких скоростях инициирования. В работе [18] описан способ осуществления эмульсионной полимеризации, инициированной ускоренными электронами. Согласно этому способу, места инициирования (зона облучения) и протекания реакции эмульсионной полимеризации (зона полимеризации) пространственно разделены. Инициирование осуществляется потоком ускоренных электронов с малой глубиной пробега в воде ( $<0.1 \text{ см}$ ). Реакционная смесь непрерывно циркулирует между зонами облучения и полимеризации. Объем зоны облучения  $W_{\text{об}}$  на 3 - 5 порядков меньше объема зоны полимеризации  $W_{\text{п}}$ . Скорость инициирования (мощность поглощенной дозы) в зоне облучения  $I_{\text{об}}$  составляет  $3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18} \text{ радикал/см}^3 \text{ с}$  ( $0.1 - 10 \text{ кГр/с}$ ), что на 3 - 5 порядков превосходит скорость инициирования в случае обычной эмульсионной полимеризации.

Мощность дозы в расчете на весь объем полимеризуемой смеси (средняя мощность поглощенной дозы  $\bar{I}$ ) составляет  $0.01 - 1 \text{ Гр/с}$ , что соответствует обычной скорости инициирования ( $3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14} \text{ радикал/см}^3 \text{ с}$ ).

Скорость циркуляции реакционной смеси создается такой, чтобы величина поглощенной дозы за один проход через зону облучения составляла  $0.3 - 3 \text{ Гр}$ . При этом в  $\text{см}^3$  облучаемой смеси образуется  $9 \times 10^{13} - 9 \times 10^{14} \text{ радикалов}$ , что близко к концентрации латексных частиц.

Свободные радикалы, захватываемые мицеллами и латексными частицами, будут поступать в зону полимеризации. Ввиду чрезвычайно большой скорости инициирования практически все свободные радикалы, образовавшиеся в зоне облучения и не захваченные мицеллами или латексными частицами, погибнут в водной фазе до разбавления облученной смеси в зоне полимеризации. Поэтому полимеризацию можно рассматривать как гомогенно инициированную со скоростью инициирования (с мощностью поглощенной дозы).

$$I_{\text{п}} = I_{\text{об}} \alpha \frac{W_{\text{об}}}{W_{\text{п}}} \quad (12)$$

При высокой эффективности захвата свободных радикалов ( $\alpha = 1$ )  $I_{\text{п}} = \bar{I}$  инициированную ускоренными электронами эмульсионную полимеризацию можно рассматривать как гомогенно-инициированную с мощностью поглощенной дозы, равной  $\bar{I}$ . В этом случае параметры электроно-инициированной полимеризации (скорость полимеризации, ММ полимера, концентрация латексных частиц) близки к наблюдаемым при  $\gamma$ -инициировании с мощностью поглощенной дозы, равной  $\bar{I}$ .

Если же вероятность захвата свободного радикала латексными частицами  $<1$  уже при обычных скоростях инициирования, то вероятность захва-

та в зоне облучения будет весьма мала, основная масса свободных радикалов погибнет в водной фазе и соответственно скорость инициирования в зоне полимеризации будет много ниже  $\bar{I}$ .

Например, если принять согласно работе [1], что величина  $\rho$  пропорциональна мощности поглощенной дозы в степени 0.62 и при интенсивности облучения 166 Гр/ч ( $\sim 0.05$  Гр/с)  $\rho = 4.1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  и  $\alpha = 8 \times 10^{-2}$ , то значения  $\alpha_n$  и  $I_p$

для  $I_{\text{об}} = 10^3$  Гр/с и  $\bar{I} = 5 \times 10^{-2}$  Гр/с будут соответственно равны  $8 \times 10^{-4}$  и  $5 \times 10^{-4}$  Гр/с. Таким образом, наблюдаемая эмульсионная полимеризация будет соответствовать полимеризации с мощностью поглощенной дозы, на два порядка более низкой, чем  $\bar{I}$ .

В табл. 1 приведены опубликованные в работе [16] результаты эмульсионной полимеризации некоторых мономеров, инициированной ускоренными электронами и  $\gamma$ -излучением. Как видно, процесс эмульсионной полимеризации с разделенными зонами инициирования и полимеризации, инициированной ускоренными электронами, по своим основным параметрам близок к  $\gamma$ -инициированной полимеризации с мощностью поглощенной дозы  $I_\gamma$ , равной  $\bar{I}$ .

Таким образом, результаты, полученные при эмульсионной полимеризации с разделенными зонами инициирования, и полимеризации при чрезвычайно высоких скоростях инициирования, свидетельствуют о близости к единице вероятности захвата свободных радикалов из водной фазы мицеллами и латексными частицами в условиях обычной эмульсионной полимеризации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adams M.A., Tran M., Gilbert R.G., Napper D.H., Sangster D.F. // Aust. J. Chem. 1988. V. 41. N. 12. P. 1799.
2. Casey B.S., Maxwell J.H., Morrison B.G. // Makromol. Chem., Makromol. Symp. 1990. V. 31. N. 1. P. 1.
3. Gilbert R.G., Napper D.H. // Macromol. Chem. C. 1983. V. 23. N. 1. P. 127.
4. Lichten G., Sangster D.F., Whang B.C., Napper D.H., Gilbert R.G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans 1. 1982. V. 72. N. 9. P. 2129.
5. Penboss J.A., Gilbert R.G., Napper D.H. // J. Chem. Soc., Faraday Trans 1. 1986. V. 82. N. 9. P. 2247.
6. Hawkett B.S., Napper D.H., Gilbert R.G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans 1. 1980. V. 76. N. 6. P. 1323.
7. Ugelstad J., Hangen F.K. // Rubber Chem. Technol. 1976. V. 49. N. 3. P. 536.
8. Harada M., Nomura M., Eguchi Nagata S. // J. Chem. Eng. Jpn. 1971. V. 4. N. 1. P. 54.
9. Луховицкий В.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 865.
10. Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1964.
11. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
12. Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М., 1975. С. 102.
13. Луховицкий В.И. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 319.
14. Nakagawa T., Tori K. // Kolloid Z und Z für Polymere. 1964. V. 194. N. 1. P. 143.
15. Wallace S.C., Thomas J.K. // Radiat. Res. 1973. V. 54. N. 1. P. 49.
16. Brooks B.W. // Brit. Polym. J. 1971. V. 3. N. 41. P. 269.
17. Morton M., Keizermann S., Altier M.W. // J. Colloid Sci. 1954. V. 9. N. 2. P. 300.
18. Луховицкий В.И., Поликарпов В.В., Поздеева Р.М., Крылова Л.А. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 1. С. 22.

## Absorption of Free Radicals into Latex Particles in the Reactions of Emulsion Polymerization

V. I. Lukhovitskii, V. V. Polikarpov, and L. A. Krylova

Karpov Institute of Physical Chemistry, Obninsk, Kaluzhskaya Oblast', 249020

**Abstract** – Widely discussed problem of the relation between the processes of the annihilation of free radicals in the aqueous phase and their capture by latex particles during emulsion polymerization is considered. The conclusions made using both diffusion and kinetic approaches support the assumptions of the conventional theory of emulsion polymerization; that is, that an almost total capture of free radicals by latex particles occurs. Results of investigations of the emulsion polymerization of a number of monomers with very high initiation rates, which were achieved by using electron accelerators to initiate the polymerization, confirm these assumptions.