

УДК 541.64:542.952:547.538.141

## О ПРИРОДЕ ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

© 1994 г. Г. И. Литвиненко\*, М. Б. Лачинов\*\*, Е. В. Саркисова\*\*, В. А. Каминский\*

\*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

103064 Москва, ул. Обуха, 10

\*\*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 08.06.93 г.

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование радикальной полимеризации стирола, инициированной пероксидом бензоила и рядом его производных, отличающихся константой термического распада. Показано, что при использовании инициаторов с высоким значением константы распада снижается степень проявления гель-эффекта. При расчетах кинетики использовалась модель обрыва, учитывающая зависимость константы скорости обрыва от длины цепи взаимодействующих радикалов, показавшая ранее свою применимость для описания кинетики полимеризации метилметакрилата и ряда метакриловых мономеров. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными позволяет судить о применимости использованной модели в широкой области конверсий и для описания полимеризации стирола.

Радикальная полимеризация большинства виниловых мономеров протекает с автоускорением, что объясняется диффузионным контролем скорости бимолекулярного обрыва (см., например, работу [1]). В настоящее время рядом авторов разработаны модели обрыва растущих цепей, позволяющие описать кинетику полимеризации от начальных стадий до глубоких конверсий [2 - 7] для MMA и его гомологов [2 - 4, 7], винилацетата [2] и других мономеров. Основная особенность этих моделей состоит в том, что они предполагают учет зависимости константы реакции обрыва  $k_r$  не только от текущей концентрации мономера (т.е. конверсии), но и от длин  $i$  и  $j$  взаимодействующих макрорадикалов:  $k_r = k_r(i, j)$ . Подробно модели, использующие зависимость  $k_r$  от длин радикалов, описаны в работах [2 - 7].

Принято считать, что для полимеризации стирола (в отличие от MMA) характерен так называемый псевдо гель-эффект, который может быть описан без привлечения зависимости  $k_r$  от длины цепи радикалов [2]. Скорость полимеризации вплоть до высоких конверсий может быть удовлетворительно описана традиционным уравнением, справедливым для малых конверсий [1]

$$v = k_p[M](v_i/k_r)^{1/2} \quad (1)$$

( $k_p$  – константа скорости роста цепи,  $[M]$  – концентрация мономера,  $v_i$  – скорость инициирования), в котором изменение константы обрыва  $k_r$  от конверсии  $p$  описывается в рамках теории свободного объема. Этот вывод был сделан, однако, на основе анализа лишь одного эксперимента.

Кроме того, в большинстве опубликованных экспериментальных работ по изучению кинетики радикальной полимеризации, в том числе и полимеризации стирола [2, 8 - 10], приводятся, главным образом, зависимости конверсии от времени. Теоретический анализ кинетики полимеризации также проводился исключительно с использованием интегральных кривых, хотя более детальную информацию в области автоускорения дают дифференциальные кривые скорость–степень превращения.

Цель настоящей работы – экспериментальное изучение кинетики радикальной полимеризации стирола в широком интервале конверсий, инициированной пероксидом бензоила (ПБ) и некоторыми его галоид-замещенными производными, имеющими значительное различие в константах термопроявления, а также установление возможности количественного описания совокупности кинетических данных полимеризации стирола в рамках ранее предложенных моделей обрыва.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Технический стирол очищали по общепринятой методике. Полимеризацию осуществляли разложением ПБ и его производных: *p*-Br-ПБ, *p*-Cl-ПБ, *o*-Br-ПБ и *o*-Cl-ПБ. Все кинетические измерения проводили при 70°C. Кинетику полимеризации изучали на макрокалориметре ДАК-1-1 в изотермических условиях. Скорости полимеризации рассчитывали из скоростей тепловыделения, регистрируемых калориметрическим методом; в

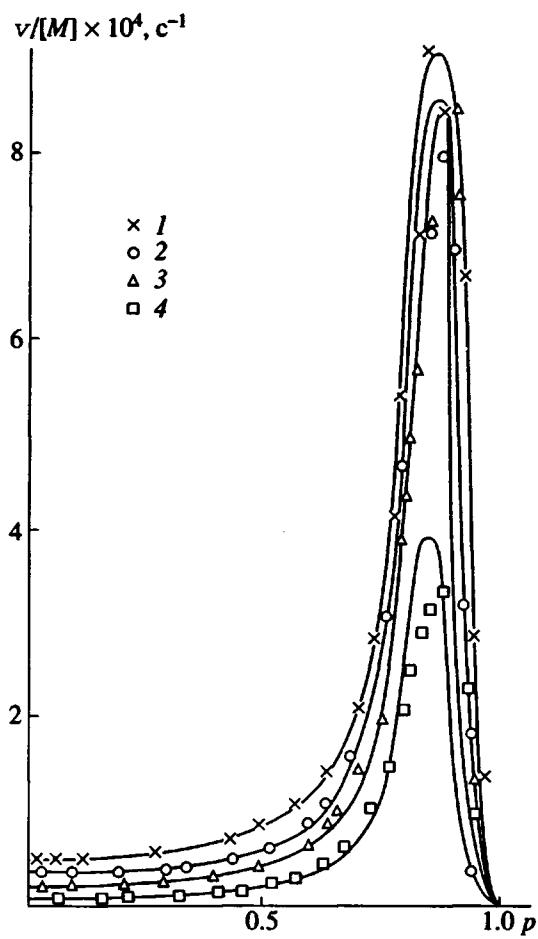


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации стирола, инициированной ПБ, от конверсии. Точки – эксперимент, кривые – расчет. Концентрация ПБ 0.2 (1); 0.08 (2); 0.04 (3); 0.008 моль/л (4).

расчетах принимали, что теплота полимеризации стирола составляет  $69.0 \pm 2.0$  кДж/моль [11]. Характеристическую вязкость ПС измеряли в толуоле при 25°C: ММ рассчитывали из соотношения  $[\eta] = 1.7 \times 10^{-4} M_n^{0.69}$  [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные зависимости приведенной скорости полимеризации стирола  $v/[M]$  от конверсии. Как видно из рис. 1, приведенная скорость полимеризации, инициированной ПБ, слабо возрастает, следовательно, константа обрыва убывает с самого начала полимеризации. При более высоких конверсиях отмечается значительный рост приведенной скорости, затем при  $p \sim 84 - 85\%$  она достигает максимального значения, после чего наблюдается резкое снижение приведенной скорости (а значит, еще большее снижение абсолютной скоро-

сти  $v$ ). Такое резкое повышение приведенной скорости свидетельствует о наличии истинного гель-эффекта, для которого характерна зависимость  $k_i$  от длины радикалов. Интересно отметить, что при высоких концентрациях ПБ максимальное значение  $v/[M]$  очень слабо зависит от [ПБ], в то время как для малых концентраций инициатора эта зависимость весьма существенна.

Кроме ПБ, эксперименты проводились с *ортого*- и *пара*-галоидзамещенными ПБ, заметно различающимися константами распада. Действительно, из рис. 2 видно, что кинетические кривые полимеризации, инициированной *пара*-замещенными инициаторами, константы распада которых близки к  $k_d$  ПБ, наблюдаются нормальные кинетические кривые. В случае *ортого*-замещенных инициаторов, константы распада которых на порядок выше, наблюдается необычный вид кинетических кривых – на начальном участке имеет место резкое снижение скорости реакции с прохождением через минимум в области средних степеней превращения и последующий максимум в области глубоких конверсий.

Проведем теоретический анализ полученных экспериментальных данных. Для расчета дифференциальных кривых скорость–конверсия используем аддитивную модель константы обрыва радикалов  $R_i$  и  $R_j$ , содержащих соответственно  $i$  и  $j$  мономерных звеньев [2 - 7],

$$k_i = k_{i1}(p)(\omega_i + \omega_j)/2, \quad (2)$$

в которой конверсионная зависимость константы обрыва коротких радикалов  $k_{i1}$  описывается в рамках теории свободного объема [12]

$$_{i1} = k_i^{(0)} \exp \left\{ \frac{B}{V_m} - \frac{B}{V_f} \right\}, \quad (3)$$

где  $k_i^{(0)}$  – константа обрыва на начальной стадии;  $V_f = V_m(1-p) + V_p p$  – свободный объем реакционной смеси;  $V_m$  и  $V_p$  – свободные объемы мономера и полимера соответственно;  $B$  – параметр, который может быть определен экспериментально по зависимости коэффициента диффузии от концентрации полимерного раствора [13].

Для функций  $\omega_i$  на основе модели рептаций [14] принята следующая зависимость от длины радикала  $i$ :

$$\omega_i = \begin{cases} 1, i < i_e \\ (i/i_e)^{-3/2}, i > i_e, \end{cases} \quad (4)$$

в которой масштаб зацеплений  $i_e$  зависит от конверсии как  $i_e = i_{e0}/p^2$ , где  $i_{e0}$  – масштаб зацеплений расплава полимера.

Для больших концентраций полимера, когда коэффициент диффузии макрорадикалов становится достаточно низким, необходимо учитывать вклад в константу скорости обрыва, связанный с миграцией активного центра макрорадикала в ре-

зультате реакции роста цепи. Вопрос о правильном учете этого вклада подробно обсуждается в работе [15], в которой показано, что это можно приблизенно сделать, заменив  $k_r$  в формуле (2) на  $k_r + k_{rp}$ , где

$$k_{rp} = \frac{4\pi}{3} \beta k_p [M] b^3 i_e^{1/2}. \quad (5)$$

Здесь  $b$  – среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи, отнесенное к корню квадратному из общего числа звеньев макрорадикала;  $\beta$  – численный множитель порядка единицы, учитывающий зависимость эффективного радиуса реакции от жесткости цепи.

Степень проявления гель-эффекта характеризуется отношением  $F$  эффективной константы обрыва  $k_{ef} = \sum k_i(i, j)[R_i][R_j]/(\sum[R_i])^2$  к константе обрыва коротких радикалов,  $F = k_{ef}/k_{r11}$ . Расчет фактора  $F$  для зависимостей  $k_r$ , описываемых по выражениям (2) - (5), проводился аналогично тому, как это было сделано в работе [15].

Поскольку имеющиеся в литературе данные по кинетическим константам имеют значительный разброс, из экспериментальных данных по начальной скорости и среднечисленной степени полимеризации  $P_n$  по соотношению (1) и выражению для  $P_n$  [1]

$$\frac{1}{P_n} = c_m + \frac{(k_r^{(0)} v_i)^{1/2}}{k_p [M]}$$

были определены константа распада инициатора и отношение  $k_p/(k_r^{(0)})^{1/2}$ . Получено:  $k_p/(k_r^{(0)})^{1/2} = 0.029 - 0.032$  (л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>)<sup>1/2</sup>;  $2fk_d = (1.1 - 1.3) \times 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>. Полагая  $f = 0.5$ , найдем, что определенное в данной работе значение  $k_d$  близко к константе распада, приведенной в работе [16] ( $k_d = 10^{14} \exp(-29400/RT) = 1.8 \times 10^{-5}$  с<sup>-1</sup> при 70°C, но существенно ниже, чем значение  $k_d$  из работы [17] ( $k_d = 8.5 \times 10^{14} \exp(-30200/RT) = 4.9 \times 10^{-5}$  с<sup>-1</sup> при 70°C), использованное ранее при описании кинетики полимеризации стирола [2].

Данные по константам распада для производных ПБ, рассчитанные по начальным скоростям полимеризации в сопоставлении с величинами, полученными ранее в работах [18, 19] непосредственно по скоростям распада этих пероксидов в растворе хлорбензола, приведены в табл. 1. Видно, что константы распада, определенные двумя независимыми методами, имеют близкие значения. При этом активность *ортого*-замещенных инициаторов на порядок выше, чем у *пара*-замещенных.

Свободные объемы мономера и полимера для 70°C принимались равными:  $V_m = 0.155$ ,  $V_p = 0.023$  [2], константа передачи цепи на мономер  $c_m = 3 \times 10^{-5}$  [1]. Длина зацепления расплава ПС  $i_e$  принималась равной 385 [2].

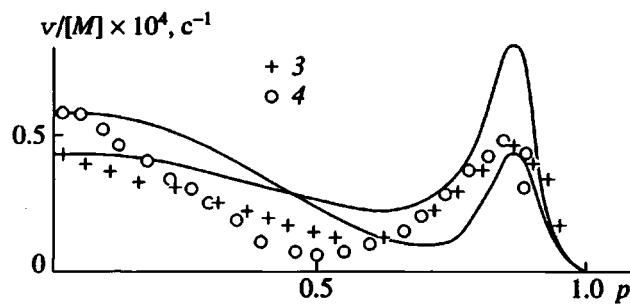
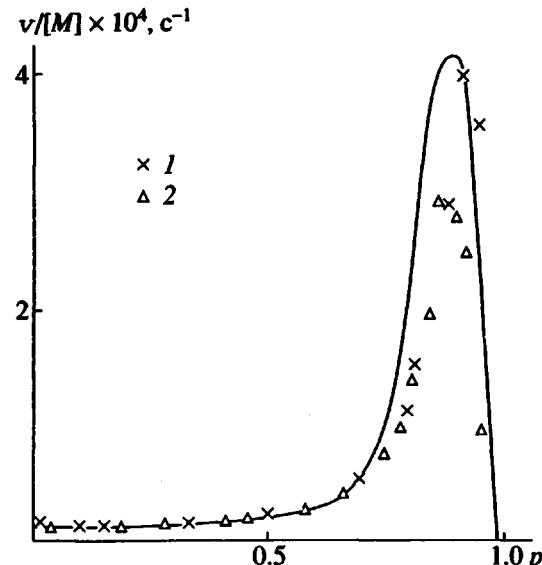


Рис. 2. Зависимость приведенной скорости полимеризации стирола, инициированной замещенными ПБ, от конверсии. Концентрация инициаторов 0.02 моль/л. Точки – эксперимент, кривые – расчет. Инициатор: *p*-Br-ПБ (1); *p*-Cl-ПБ (2); *o*-Cl-ПБ (3); *o*-Br-ПБ (4). Расчетные кривые для *p*-Br-ПБ и *p*-Cl-ПБ практически совпадают.

При расчетах учитывался расход инициатора в ходе полимеризации, что наиболее существенно при малых концентрациях (период полураспада ПБ при 70°C составляет ~17 ч, а время полимеризации, например, при [ПБ] = 0.004 моль/л превышало 30 ч).

Кинетические кривые вполне удовлетворительно описываются принятой моделью обрыва до конверсии  $p \approx 80 - 85\%$  при значении параметра  $B = 0.3$  и  $\beta = 0.6$ . Получено, что в области слабого возрастания приведенной скорости  $F \approx 1$ , т.е. в этом интервале конверсий действительно имеет место псевдо гель-эффект, когда константа обрыва приближенно описывается теорией свободного объема. Однако при более высоких конверсиях, когда происходит значительный рост приведенной скорости и, следовательно, резкое падение эффективной константы обрыва, фактор  $F$  становится меньше единицы, т.е. начинает

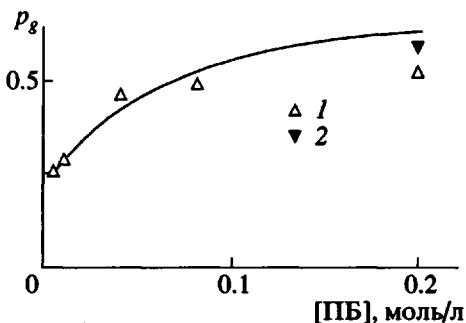


Рис. 3. Зависимость конверсии, соответствующей началу истинного гель-эффекта, от концентрации ПБ. Кривая – расчет. Экспериментальные значения определены по изменению вязкости (1) и по появлению модуля высокоэластичности (2).

ся истинный гель-эффект. Расчетная зависимость начала истинного гель-эффекта (определенная по конверсии, при которой начинается уменьшение фактора  $F$ ) от концентрации инициатора приведена на рис. 3. Видно, что при повышении концентрации инициатора начало гель-эффекта смещается в область более высоких конверсий. На этом же рисунке нанесены точки, соответствующие конверсиям, при которых в реакционных системах, согласно реологическим измерениям [20], формируется сетка зацеплений. Из сопоставления следует, что конверсия, соответствующая началу истинного гель-эффекта, практически совпадает с образованием в полимеризующейся системе флюктуационной сетки зацеплений.

Интересно отметить, что хотя значение максимальной скорости полимеризации возрастает с увеличением концентрации инициатора, степень проявления гель-эффекта, характеризуемая отношением максимальной скорости  $v_{\max}$  к начальной  $v_0$ , уменьшается (за исключением минимальной концентрации ПБ 0.004 моль/л, для которой значительная доля инициатора распадается со временем достижения  $v_{\max}$ ). Расчет показывает также, что уменьшение  $F$ -фактора на стадии истинного гель-эффекта ослабевает с ростом [ПБ] в ис-

ходных системах (табл. 2), так что при высоких концентрациях инициатора полимеризация протекает в основном в области псевдо гель-эффекта.

В работе [15] было показано теоретически, что учет вклада в обрыв миграции макрорадикалов в результате реакции роста приводит к экстремальной (проходящей через максимум) зависимости абсолютной скорости полимеризации от конверсии. При этом при очень высоких конверсиях, когда основной вклад в подвижность макрорадикалов вносит их взаимное прорастание в результате роста цепи,  $k_r$  перестает зависеть от длины ( $k_r \equiv k_{rp}, F \approx 1$ ) и абсолютная скорость полимеризации  $v$  падает с ростом конверсии пропорционально  $(1 - p)^{1/2}$ . Однако приведенная скорость  $v/[M] \sim k_r \sim (1 - p)^{-1/2}$  должна, тем не менее, возрастать. В то же время из рис. 1 следует, что и приведенная скорость после достижения некоторого максимального значения резко падает. Таким образом, описать наличие максимума зависимости скорости от конверсии и падение приведенной скорости без предположения об изменениях константы роста  $k_r$  и (или) эффективности инициирования  $f$  невозможно.

Чтобы константа роста стала диффузионно контролируемой, необходимо, чтобы коэффициент диффузии мономера  $D_m$  был ниже  $D_m \leq k_p / 4\pi a N_A = 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$  ( $a$  – эффективный радиус реакции роста,  $a = 3 - 5 \text{ \AA}$ ). Коэффициент диффузии мономера в растворе полимера резко падает при высоких концентрациях последнего, особенно в области, когда температура полимеризации становится сравнимой или меньше температуры стеклования смеси. В случае ПС температура стеклования равна 93°C [11], таким образом, стеклование реакционной смеси при 70°C должно наступить до полного исчерпания мономера. Однако данных о столь значительном снижении коэффициента диффузии для стирола нет. Заметим, что при строгом рассмотрении реакции роста как диффузионно контролируемой реакции необходимо учитывать эффекты, связанные с нестационарным распределением молекул мономера в окрестности растущего активного конца. Поэтому величина, полученная выше для коэффициента диффузии с использованием предположения о стационарном распределении молекул мономера [15], является верхней оценкой.

Относительно эффективности инициирования  $f$  следует отметить, что ее возможное значительное уменьшение свидетельствует о том, что фрагменты молекулы инициатора, образовавшиеся после распада, фактически не могут разойтись. В этом случае величина  $f$  определяется соотношением скоростей вращательного и поступательного движения этих фрагментов и не может быть рассчитана в рамках диффузионного подхода.

Таким образом, строгое описание изменения  $k_p$  и  $f$  при высоких конверсиях является весьма

Таблица 1. Скорости распада замещенных ПБ при 70°C

Инициатор	$f k_d \times 10^5, \text{ с}^{-1}$	$k_d \times 10^5, \text{ с}^{-1}$
p-Br-ПБ	1.1	0.9
p-Cl-ПБ	1.3	0.96
o-Br-ПБ	20.0	18.2
o-Cl-ПБ	12.0	12.0

Примечание.  $k_d$  определены по скорости распада пероксида в растворе хлорбензола [18, 19].

сложной задачей. Заметим, однако, что в предельном случае высоких конверсий, когда обрыв полностью определяется  $k_p$ , скорость полимеризации зависит от констант роста и распада в виде комбинации  $(k_p f k_d)^{1/2}$ , и достаточно знать зависимость от конверсии именно этой комбинации. Формально кинетические кривые для приведенной скорости полимеризации стирола удалось удовлетворительно описать, полагая  $k_p$  и  $f$  постоянными до некоторой конверсии  $p^*$  и убывающими с ростом конверсии при  $p > p^*$  согласно выражению

$$(k_p v_i)^{1/2} \sim \exp \left\{ \frac{B'}{V_f} - \frac{B'}{V_f(p^*)} \right\},$$

где  $B'$  – параметр,  $V_f(p^*)$  – свободный объем системы при конверсии  $p^*$ . Экспериментальные кривые описывались при значениях  $B' = 0.2$ ,  $p^* = 0.84$ .

Проведен также расчет кинетики полимеризации стирола для галоидзамещенных перекисных инициаторов, различающихся константами распада. Из рис. 2а видно, что рассматриваемая кинетическая модель полимеризации хорошо описывает полученный эксперимент в случае  $p$ -Cl и  $p$ -Br замещенных ПБ. В случае *ортого*-замещенных инициаторов (рис. 2б) прежде всего обращает на себя внимание необычный вид кинетических кривых полимеризации. Такой тип кривых характерен для реакций в условиях быстрого расхода инициатора.

Действительно, проведенный расчет для имеющихся значений  $k_d$  дает экспериментально наблюдаемое снижение скорости реакции на начальном участке превращения за счет быстрого распада инициатора. В дальнейшем, если  $k_d$  не меняется с конверсией, реакция должна была остановится при степенях превращения 70–75% в случае *o*-Br-ПБ из-за полного расхода инициатора. Однако эксперимент показывает, что полимеризация продолжается до полного превращения мономера. Это может быть связано с протеканием термического инициирования, которое следует учитывать при исчерпании вещественного инициатора. Скорость термического инициирования стирола была определена при экстраполяции зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации ПБ к нулевому значению  $v'_i = 2 \times 10^{-10}$  л/(моль с), что соответствует приведенным в работе [1] данным по начальной скорости термической полимеризации при 70°C. Зависимость скорости термического инициирования от концентрации мономера (конверсии) окончательно не установлена. В нашем случае наилучшее соответствие с экспериментальными данными получается, если принять, что  $v'_i$  примерно пропорциональна  $[M]$ .

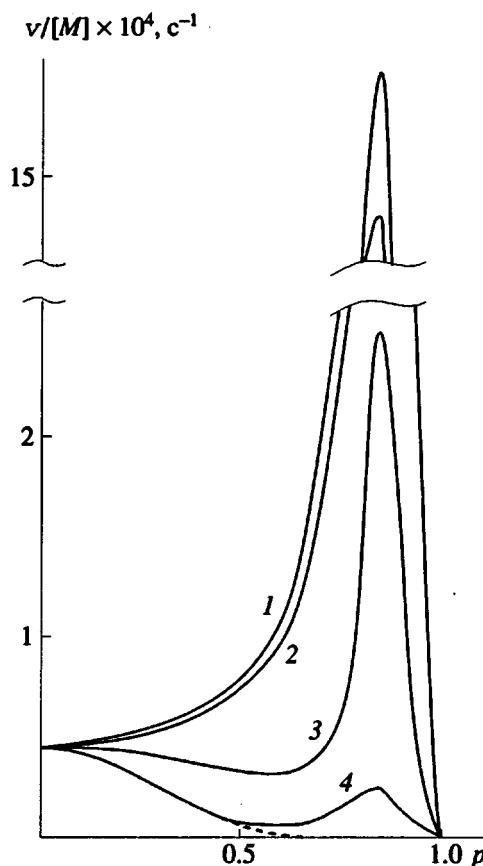


Рис. 4. Влияние скорости распада инициатора на кинетику полимеризации (расчет). Начальная скорость  $v_0 = 4.3 \times 10^{-5}$  с $^{-1}$ .  $k_d \times 10^5 = 1.1$  (1), 2 (2), 11 (3), 20 с $^{-1}$  (4). Штриховая линия – расчет без учета термического инициирования.

С учетом спонтанного инициирования, предлагаемая модель позволяет правильно описать вид кинетических кривых полимеризации стирола в условиях быстрого расхода инициатора (рис. 2б). Однако в данном случае количественного совпадения расчета с экспериментом достичь не удалось. Возможно, причина этого несоответствия заключена в протекании быстрого цепного распада *o*-Br-ПБ, приводящего к непродуктивному расходу инициатора, не учтенному в данной модели.

Таблица 2. Некоторые характеристики автоускорения при полимеризации стирола, инициированного ПБ

[ПБ], моль/л	$(v/[M])_{\max} \times 10^5$ , с $^{-1}$	$v_{\max}/v_0$	$F_{\min}$
0.004	23.6	4.5	0.16
0.008	33.8	5.8	0.17
0.04	85.5	5.2	0.34
0.08	80.0	4.2	0.47
0.2	84.5	2.6	0.75

В заключение оценим влияние величины константы распада инициатора на приведенную скорость полимеризации. Очевидно, что при одинаковых концентрациях инициатора более короткие и, следовательно, более подвижные цепи образуются при использовании инициаторов, у которых  $k_d$  выше. Поэтому естественно ожидать более раннего и более резкого проявления автоускорения в случае инициаторов с низкими константами распада. С другой стороны, при высоких  $k_d$  инициатор быстро исчерпывается, следовательно, скорость инициирования снижается и образуются более длинные цепи, что приводит к автоускорению. На рис. 4 показано влияние константы скорости распада инициатора на приведенную скорость полимеризации стирола при 70°C в случае одинаковых начальных скоростей. Как видно, при  $k_d < 2 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  скорость распада инициатора практически не влияет на кинетику полимеризации.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенный анализ показывает, что для кинетики глубокой радикальной полимеризации стирола характерен не только псевдо гель-эффект, но также необходимо учитывать зависимость константы реакции обрыва от длины радикалов. Предложенная ранее кинетическая модель позволяет описать кинетику полимеризации стирола при использовании инициаторов с различными константами распада. Сравнение кинетики полимеризации в присутствии инициаторов с разной скоростью распада позволяет сделать вывод о том, что соответствующим выбором инициатора возможно обеспечить проведение полимеризации фактически без автоускорения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимеризация виниловых мономеров / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1973.
2. Soh S.R., Sundberg D.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 5. P. 1345.
3. Boots H.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 9. P. 1695.
4. Брун Е.Б., Каминский В.А., Гладышев Г.П. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 278. № 1. С. 134.
5. Каминский В.А., Брун Е.Б., Иванов В.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 4. С. 923.
6. Каминский В.А., Брун Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2167.
7. Иванов В.А., Каминский В.А., Брун Е.Б., Королев Б.А., Лачинов М.Б. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1442.
8. Tobolsky A.V., Rogers C.E., Brickman R.D. // J. Am. Chem. Soc. 1960. T. 82. C. 1277.
9. Arai K., Saito S. // J. Chem. Eng. Jpn. 1976. V. 16. № 2. P. 302.
10. Ito K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 13. № 2. p. 401.
11. Polymer Handbook. New York, 1975. V. 4. P. 18.
12. Fujita H., Kishimoto A. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 2. P. 393.
13. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткулин Н.Ф. // Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского ун-та. 1987.
14. De Gennes P. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 6. P. 3316.
15. Каминский В.А., Брун Е.Б., Иванов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 9. С. 14.
16. Tobolsky A.V., Baysal B. // J. Polym. Sci. 1953. V. 11. P. 471.
17. Ototake N., Ueno F., Terada H., Uraguchi Y. // J. Chem. Eng. Jpn. 1967. V. 1. № 1. P. 67.
18. Swain C.G., Stockmayer W.H., Clarke J.T. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 12. P. 5426.
19. Blomquist A.T., Buselli A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 8. P. 3883.
20. Гузеева Е.В., Королев Б.А., Лачинов М.Б., Зубов В.П., Древаль В.Е. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. № 3. С. 314.

# Effect of the Structure of the Derivatives of Benzoyl Peroxide on the Gel Effect in Free-Radical Polymerization of Styrene

G. I. Litvinenko\*, M. B. Lachinov\*\*, E. V. Sarkisova\*\*, and V. A. Kaminskii\*

\* Karpov Institute of Physical Chemistry  
ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

\*\* Moscow State University  
Moscow, 119899 Russia

**Abstract** — Free-radical polymerization of styrene initiated by benzoyl peroxide and some its derivatives different in rate constant of decomposition is studied both theoretically and experimentally. In the presence of initiators with high value of decomposition rate constant the extension of gel effect is shown to decrease. The model of chain termination which takes into account the dependence of termination rate constant on chain length of interacting macroradicals was used for calculations. This model was proved to be valid for the description of the polymerization kinetics of methyl methacrylate and a number of methacrylic monomers. The comparison of the results of calculation with the experimental data obtained confirm the validity of this model of termination for free-radical polymerization of styrene over a wide range of conversions.