

УДК 541(64+515).542.952

# КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ВАРЬИРУЕМОГО СОСТАВА<sup>1</sup>

© 2007 г. Г. В. Королев, М. Л. Бубнова, Л. И. Махонина

*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семёнова, 1*

Поступила в редакцию 13.07.2006 г.

Принята в печать 18.10.2006 г.

Ингибиторным методом с использованием 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила в качестве вещества – счетчика свободных радикалов измерены константы скорости инициирования при 60°C ряда виниловых мономеров (стирол, бутилакрилат, винилацетат, метил-, бутил- и лаурилметакрилаты) и их смесей с дивинильным (сеткообразующим) мономером – диметакрилатом триэтиленгликоля при варьировании мольного соотношения компонентов бинарной смеси от 0 до 100%. Получены данные о вязкости при разной температуре и энергии активации вязкого течения исследуемых мономеров. Установлена связь между константами скорости инициирования и вязкостью среды, используемая для трактовки механизма выхода радикалов из клетки в модели Франка–Рабиновича с учетом эффектов, обусловленных образованием межмолекулярных ассоциатов в исследуемых системах.

Наиболее распространенными вещественными инициаторами I радикальной полимеризации являются соединения (пероксиды, азодинитрилы и другие), способные генерировать реакционноспособные свободные радикалы  $R_i$  путем гомолитического разложения по схеме



└→ продукты нерадикального типа (1')

Здесь в квадратных скобках – радикальная пара в первый момент после разрыва ковалентной связи в молекуле I, когда оба  $R_i^{\cdot}$  еще не успели продиффундировать друг от друга на “безопасное” расстояние, резко снижающее вероятность протекания побочной реакции (1') типа обратной рекомбинации  $\dot{R}_i^{\cdot}$ , диспропорционирования и т.д. Из-за наличия побочного процесса (1') величина реальной константы скорости инициирования  $k_i$  всегда меньше константы скорости ге-

нирования радикалов  $k_d$  и отношение  $k_i/2k_d = f$ , называемое эффективностью инициирования, соответственно всегда меньше единицы (следует отметить, что  $k_i$  относится к превращению комплекса  $[\dot{R}_i^{\cdot} + \dot{R}_i^{\cdot}]$ , а не к бимолекулярной реакции  $\dot{R}_i^{\cdot} + \dot{R}_i^{\cdot}$ , и поэтому имеет ту же размерность мономолекулярной константы скорости, что и  $k_d$ ).

Расчеты по известной теории Франка–Рабиновича, базирующейся на так называемой “клеточной модели”, позволяют для случая типичных маловязких жидкостей оценить величину  $f$  как близкую к 0.5. Относительно немногочисленные экспериментальные измерения  $f$  дают интервал  $0.5 \leq f \leq 0.8$ , что можно считать достаточно хорошим согласием с оценкой по теории Франка–Рабиновича. При этом теория предсказывает уменьшение величины  $f$  с ростом вязкости реакционной среды. Другие параметры, определяющие структурно-физические (и соответственно диффузионные) свойства жидких сред, в существующих на сегодняшний день подходах не рассматриваются.

Радикальная полимеризация (и сополимеризация) является в настоящее время объектом повышенного интереса для математического моделирования как с целью выявления и углубленного

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Московской области (код проекта 04-03-97253-р2004наукоград\_а).

E-mail: bml@icp.ac.ru (Бубнова Мария Львовна).

изучения детального механизма (особенно применительно к вариантам "живой" радикальной полимеризации), так и с целью технологического применения для разработки рациональных режимов работы промышленных реакторов и для создания управляющих программ. Проблема математического моделирования привела к необходимости уточнения численных значений констант скорости элементарных стадий процессов радикальной полимеризации. Особенно это относится к величинам  $k_i$ , литературные данные о которых чрезвычайно малочисленны и ненадежны.

Цель настоящего исследования – прямое экспериментальное измерение численных значений  $k_i$  для систематического набора мономеров с вязкостью, изменяющейся в достаточно широких пределах, и для бинарных смесей этих мономеров различного состава. Следует особо отметить, что для бинарных смесей мономеров, типичных для радикальной сополимеризации, данные о  $k_i$  в литературе вообще отсутствуют. Инициатором был выбран ДАК, у которого величина  $k_d$ , судя по литературным данным, практически не зависит от природы растворителя, так что влияние реакционной среды на  $k_i$  в этом случае связано с *f*. Величину  $k_i$  определяли ингибиторным методом с использованием стабильного иминоксильного радикала  $\dot{X}$  – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (**ТЕМПО**) в качестве вещества-счетчика активных свободных радикалов  $\dot{R}_i$  и  $\dot{R}_M$  (последние образуются в результате присоединения  $\dot{R}_i$  к молекулам мономеров M по реакции  $\dot{R}_i + M \longrightarrow \dot{R}_M$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили диметакрилат триэтиленгликоля (**ТГМ-3**), алкилметакрилаты с различной длиной алкильного заместителя ( $-\text{CH}_3$  – метилметакрилат (**MMA**),  $-\text{C}_4\text{H}_9$  – бутилметакрилат (**БМА**),  $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  – лаурилметакрилат (**ЛМА**)), бутилакрилат (**БА**), винилацетат (**ВА**) и стирол, а также бинарные смеси каждого из мономеров с ТГМ-3 мольного состава: 0.25, 0.50 и 0.75.

**MMA** и **БМА** ("Aldrich"), **БА** ("Lancaster"), стирол и **ВА** (Россия) очищали по известным методикам [1], мономеры перегоняли непосредственно

перед экспериментом. В случае стирола дополнительно проводили преполимеризацию в токе аргона при 80°C с последующей переморозкой нужного количества мономера на вакуумной установке. **ТГМ-3** ("Aldrich", 95%) и **ЛМА** ("Aldrich", 96%) использовали без дополнительной очистки. ДАК предварительно перекристаллизовывали из насыщенных растворов в этаноле, бензole и ацетоне. Полимеризацию осуществляли при  $[ДАК] = 0.02$  моль/л. Использовавшийся в качестве ингибитора **ТЕМПО** очищали возгонкой.

Кинетику гомо- и сополимеризации исследовали методом прецизионной изотермической калориметрии (установка ДАК-1-1 типа Кальве) при 60°C. Реакционную смесь заливали в стеклянные ампулы, вакуумировали до давления не выше 1 Па, несколько раз замораживая в жидком азоте и размораживая. Затем ампулы отпаивали, помещали в ячейку микрокалориметра и регистрировали кинетику тепловыделения в непрерывном режиме.

Кинематическую вязкость мономеров  $\eta$  находили методом капиллярной вискозиметрии по времени истечения известного объема жидкости через капиллярную трубку с помощью стеклянного вискозиметра ВПЖ-2 в интервале 20–60°C. Время истечения – не менее 140 с, температуру измеряли с точностью до 0.1°C.

Величину  $k_i$  определяли из данных по кинетике полимеризации в присутствии добавок  $\dot{X}$  на самых ранних стадиях превращения (при конверсии  $C < 1\%$ ) по величине периода индукции  $\tau$ . Величина  $\tau$ , зависящая от  $[\dot{X}]$  (см. ниже), в условиях полного линейного обрыва цепей, т.е. когда все свободные радикалы инактивируются исключительно по реакции



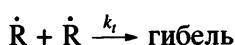
( $\dot{R}$  – обобщенное обозначение  $R_i$  и  $R_M$ ), связана со скоростью инициирования  $w_i$  очевидным выражением

$$\mu[\dot{X}] = \int_0^\tau w_i dt \quad (3)$$

Здесь  $\mu$  – стехиометрический коэффициент вещества-счетчика (ингибитора), т.е. число активных свободных радикалов, дезактивируемых в акте (2); очевидно, что для стабильных свободных радикалов  $\dot{X}$  величина  $\mu = 1$ . Условием полного линейного обрыва цепей, т.е. дезактивации  $\dot{R}$  исключительно по реакции (2), служит согласно теории цепных неразветвленных реакций неравенство

$$\sqrt{w_i k_t} \ll k_x[\dot{X}], \quad (4)$$

где  $k_t$  – константа скорости квадратичной гибели  $\dot{R}$  по реакции



Экспериментально достаточно точное выполнение условия (4) проявляется как троекратное снижение скорости  $w_x$  полимеризации в присутствии ингибитора по сравнению со скоростью  $w_0$  неингибираванной полимеризации в тех же условиях. Иными словами, критерием полного линейного обрыва может служить соотношение

$$w_x/w_0 \leq 0.3, \quad (4')$$

которое легко отслеживается экспериментально. Интегрирование уравнения (3) с учетом известного закона расходования инициатора по реакции (1)

$$w_i = k_i[I]_0 e^{-k_d t} \quad (5)$$

приводит к выражению

$$\tau = -(k_d)^{-1} \ln \left[ 1 - \frac{\mu[\dot{X}]_0 k_d}{2[I]_0 k_i} \right] \quad (6)$$

При условии

$$\tau < 0.1(k_d)^{-1} \quad (7)$$

уравнение (6) с погрешностью меньше 5% аппроксимируется формулой

$$\tau = \frac{\mu[\dot{X}]_0}{[I]_0 k_i},$$

откуда

$$k_i = \frac{\mu[\dot{X}]_0}{[I]_0 \tau}, \quad (8)$$

очень удобной для определения  $k_i$  по экспериментально измеряемым величинам  $\tau$ . При этом необходимо лишь строго соблюдать условие (7), т.е. использовать достаточно низкие исходные концентрации  $\dot{X}$ , но при этом не выходящие за пределы, обеспечивающие выполнение соотношения (4).

Независимым путем определения  $k_i$  может служить линеаризованный закон нарастания скорости в условиях полного линейного обрыва цепей:

$$(w/[M])^{-1} = \frac{\mu k_x[\dot{X}]_0}{k_p k_i [I]_0} - \frac{k_x}{k_p} t, \quad (9)$$

легко получающийся из общезвестного выражения теории цепных неразветвленных реакций

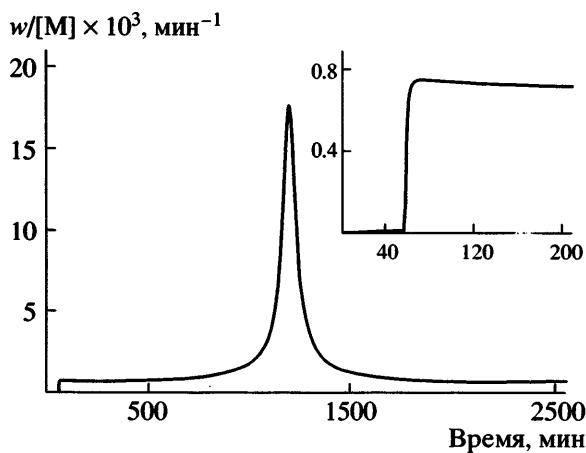
$$w = \frac{k_p[M]w_i}{\mu k_x[\dot{X}]}, \quad (10)$$

если условия выбраны таким образом, что величина  $w_i$  на данном отрезке времени сохраняет постоянное значение. Тогда текущая концентрация  $[\dot{X}]$  в любой момент времени определяется формулой

$$[\dot{X}] = [\dot{X}]_0 - w_i t = [\dot{X}]_0 - k_i [I]_0 t, \quad (11)$$

подстановка которой в уравнение (10) дает выражение (9).

Отрезок времени  $t_1 \leq t \leq t_2$ , в течение которого правомерно применение уравнения (9), ограничен со стороны малых времен величиной  $t_1$ , начиная с которой регистрируются достоверные величины  $w/[M]$ , и со стороны больших времен величиной  $t_2$ , после которой перестает выполняться критериальное условие (4'). При этом  $t_1 < \tau$  и  $t_2$  соизмеримо или несколько превышает регистрируемую визуально величину периода индукции. Существование ограничения  $t_1$  связано с тем, что при  $t \ll \tau$  полимеризация протекает в режиме очень коротких цепей (единицы звеньев). Это искажает результаты измерения  $w/[M]$  из-за высокого



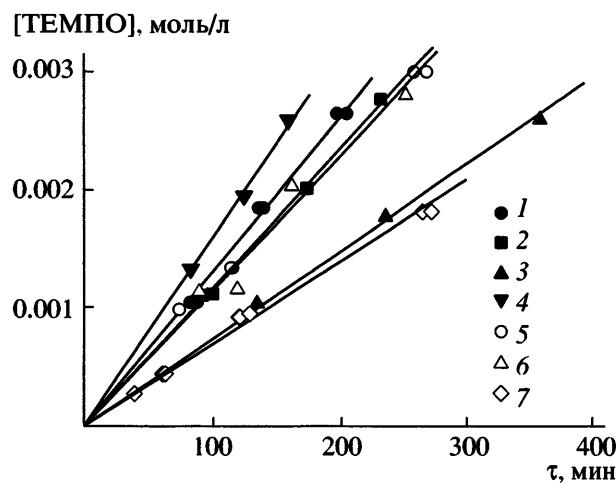
**Рис. 1.** Типичная кинетическая кривая в координатах приведенная скорость ( $w/[M]$ )—время для определения периода индукции на примере гомополимеризации стирола. [ДАК] =  $2 \times 10^{-2}$  моль/л,  $T = 60^\circ\text{C}$ .

вклада концов цепей. В нашем случае, когда  $w/[M]$  определяется калориметрическим методом, вклад концов проявляется как дополнительная (относительно теплоты образования межзвенных связей) теплота взаимодействия концевых свободных валентностей по реакции (2). Поэтому измеренные величины  $w/[M]$  оказываются завышенными до тех пор, пока расход  $\dot{X}$  не приведет к увеличению длины кинетических цепей до значений  $V > 20$  звеньев при  $t \geq t_1$ , т.е.  $t_1$  – это момент времени, отвечающий условию  $V = 20$  звеньев, при котором, как показали соответствующие оценки дополнительного вклада за счет теплоты реакции (2), искажение  $w/[M]$  не превышает 5%.

На рис. 1 представлена типичная кинетическая кривая, предназначенная для определения  $\tau$  (и соответственно величин  $w_i$  и  $k_i$  по формуле (8)) и для спрямления в координатах уравнения (9) с последующим расчетом  $w_i$  (и  $k_i = w_i/[\Pi]_0$ ), на рис. 2 – типичные данные по зависимости  $\tau$  от  $[\dot{X}]$ , позволяющие контролировать соблюдение уравнения (8). При использовании формулы (9) дополнительно получается ценная информация о величине  $k_x/k_p$ , которая в настоящем сообщении не приводится.

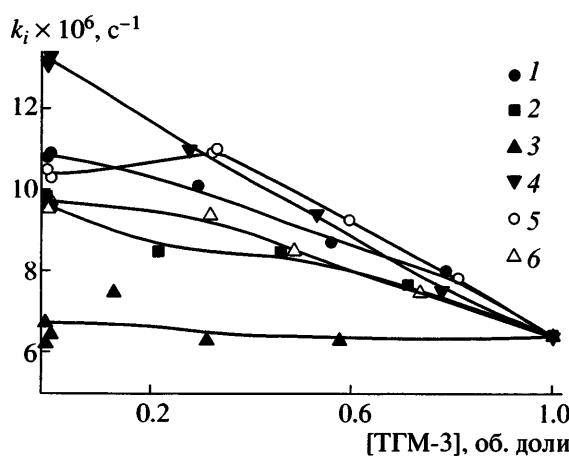
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Усредненные величины  $k_i$ , рассчитанные двумя способами, по формулам (8) и (9), представлены на рис. 3.



**Рис. 2.** Типичные зависимости периода индукции  $\tau$  от  $[\dot{X}]$  для ММА (1), БМА (2), ЛМА (3), стирола (4), ВА (5), БА (6), ТГМ-3 (7). [ДАК] =  $= 2 \times 10^{-2}$  моль/л,  $T = 60^\circ\text{C}$ .

Следует отметить, что полученный впервые массив точных численных значений  $k_i$  для типичных и технологически значимых виниловых мономеров и их бинарных смесей, содержащийся в табл. 1 и на рис. 3, представляет ценность в качестве базовых данных для математического моделирования соответствующих процессов радикальной полимеризации и сополимеризации. Кроме того, он оказался источником новых нетривиальных закономерностей, касающихся структурно-физических особенностей жидких сред, контролирующих вероятность выхода радикалов инициатора из клетки Франка–Рабиновича. Обнаружить их удалось путем сопоставления вяз-



**Рис. 3.** Зависимость  $k_i$  от состава исходной смеси ТГМ-3 с ММА (1), БМА (2), ЛМА (3), стирола (4), ВА (5) и БА (6). Инициатор ДАК,  $T = 60^\circ\text{C}$ .

**Таблица 1.** Температурная зависимость вязкости мономеров, энергия активации вязкого течения  $E_\eta$  и константы скорости инициирования  $k_i$  при 60°C

Мономер	$\eta_{\text{эксп}}(\eta_{\text{лит}})$ , сСт					$\eta = \eta_0 \exp(E_\eta/RT)$		$k_i^* \times 10^6$ , с <sup>-1</sup>	$k_i \times 10^6$ , с <sup>-1</sup>
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	$\eta_0$ , сСт	$E_\eta$ , кДж/моль		
ВА	0.449 (0.45 [2])	0.413	0.378	0.353	0.336	0.0368	6.3	9.78	10.5
MMA	0.609 (0.678 [2])		0.495		0.412	0.0235	7.9	10.9	10.8
Стирол	0.834 (0.842 [2])	0.743	0.657	0.596	0.541	0.0224	8.8	13.4	13.2
БА	0.949 (0.991 [2])	0.840	0.733	0.655	0.593	0.0182	9.6	9.55	9.8
БМА	1.05 (~1.2 [2])	0.913	0.811	0.722	0.648	0.0188	9.8	9.82	9.59
ЛМА	5.33 (~5.7 [2])	4.18	3.37	2.76	2.30	0.0047	17.2	6.2	6.7
TGM-3	8.77 (10–30 [3])	6.42	4.79	3.77	2.99	0.0011	21.8	6.4	6.4

Примечание. В скобках приведены значения вязкости из известных литературных источников.

\* Определены из наклона прямых, представленных на рис. 2 (усреднение по нескольким концентрациям ТЕМПО).

кости  $\eta$  исходных мономерных и смеси мономерных (бинарных) систем с численными значениями  $k_i$ . В тривиальном случае с ростом  $\eta$  величины  $k_i$ , согласно клеточной теории, уменьшаются.

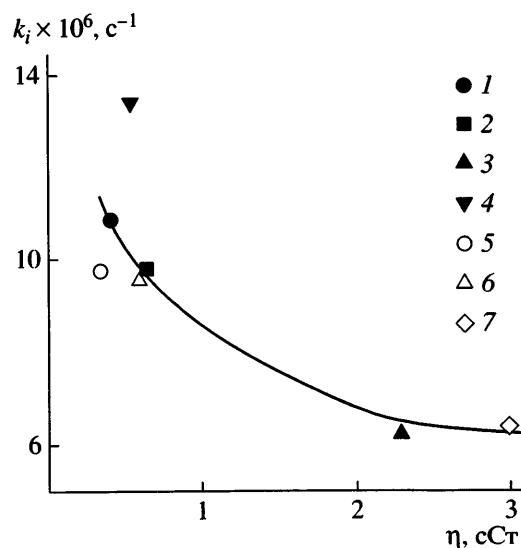
Поскольку данные о величинах  $\eta$  при 60°C для мономеров, фигурирующих в настоящем сообщении, не удалось найти в литературе, были проведены соответствующие экспериментальные измерения, результаты которых для пяти температур (20, 30, 40, 50 и 60°C) представлены в табл. 1. Из температурной зависимости  $\eta$  найдены соответствующие значения энергии активации  $E_\eta$  вязкого течения, также являющиеся важными характеристическими параметрами жидких реакционных сред. Следует отметить, что уравнение Аррениуса  $\eta = \eta_0 \exp(-E_\eta/RT)$  во всех случаях в выбранном интервале температур 20–60°C выполнялось с очень высокой точностью. Сопоставление с известными литературными данными удалось провести лишь при 20°C. При этом для всех мономеров наблюдалось хорошее совпадение с литературными значениями.

На рис. 4 представлена зависимость  $k_i$  от вязкости мономеров. Величины  $k_i$  определены усреднением по нескольким концентрациям ТЕМПО.

В случае низкомолекулярных жидкостей сред принято считать, что вязкость однозначно определяет коэффициент диффузии, и, следовательно, величина  $k_i$  должна падать с ростом вязкости. Однако из рис. 4 видно, что данные для ВА и стирола выпадают из общей зависимости, которой следуют остальные мономеры: в случае ВА величина  $k_i$  оказалась заниженной, а в случае стирола, наоборот, завышенной. Это дает основание полагать, что в определенных случаях вероятность

выхода  $R_i$  из клетки Франка–Рабиновича контролируется не только вязкостью реакционной среды, но и структурно-физическими особенностями последней, связанными с особенностями межмолекулярных взаимодействий.

Прежде чем переходить к обсуждению перечисленных особенностей, следует определиться с самим понятием вязкости как фактора, контролирующего выход  $R_i$  из клетки. В этом аспекте существуют грубо приближенные понятия “макрорвязкость” и “микрорвязкость”, различающиеся масштабом элементарных носителей: например, макромолекул или их фрагментов (сегментов) в случае макрорвязкости и обычных малых молекул в случае микрорвязкости. Считается, что примени-



**Рис. 4.** Зависимость  $k_i$  от вязкости MMA (1), БМА (2), ЛМА (3), стирола (4), ВА (5), БА (6) и TGM-3 (7). Инициатор ДАК,  $T = 60^\circ\text{C}$ .

**Таблица 2.** Расчетные времена жизни ассоциативных связей  $\tau_\phi$  и равновесные степени ассоциации  $v/v_0$  при 60°C для различных мономеров

Мономер	$\tau_\phi$ , с	$v_0$ , моль/см <sup>3</sup>	$v/v_0$	
			$k_{01} = 10^9$ с <sup>-1</sup>	$k_{01} = 10^8$ с <sup>-1</sup>
ВА	$2.6 \times 10^{-7}$	0.0108	0.987	0.958
ММА	$1.2 \times 10^{-6}$	0.00931	0.993	0.979
Стирол	$2.7 \times 10^{-6}$	0.0087	0.995	0.985
БА	$1.9 \times 10^{-5}$	0.00708	0.998	0.994
БМА	$1.1 \times 10^{-4}$	0.00629	0.999	0.997
ЛМА	$(1.6 \times 10^{-4})$ – $18.6^*$	0.00343	0.999–0.9999*	0.997–0.9999*
TGM-3	$(1.1 \times 10^{-4})$ – $11383^*$	0.00764–0.00382*	0.999–1.0*	0.997–1.0*

Примечание. Первая цифра в строчках, помеченных звездочкой, – перемещение в жидкой фазе возможно за счет разрыва одной из двух наиболее сильных ассоциативных связей:  $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  или  $-\text{COOR}$ ; вторая – только за счет разрыва всех ассоциативных связей молекулы.

тельно к клетке контролирующем фактором является микровязкость и что капиллярная вискозиметрия в случае низкомолекулярных жидкостей, таких как использованные нами, позволяет измерять именно микровязкость. Ниже приводится критический анализ этих представлений, базирующийся на расчетах времен жизни  $\tau_\phi$  лабильных межмолекулярных (физических, отсюда индекс “ф”) связей, определяющих структурно-физические особенности жидкого состояния, такие например, как концентрация, размер и тип ассоциатов.

Лабильные ассоциаты, образующиеся в жидкостях за счет межмолекулярных взаимодействий, влияют на их свойства только при условии, что время жизни ассоциативных связей  $\tau_\phi$  превышает время наблюдения  $t_h$ , т.е. при условии

$$\tau_\phi > t_h \quad (12)$$

Величина  $\tau_\phi$  оценивается по известному соотношению

$$\tau_\phi = (\tau_\phi)_0 \exp(E_\phi/RT), \quad (13)$$

где  $(\tau_\phi)_0$  – обратная частота атомных (в данном случае молекулярных) колебаний, равная  $\sim 10^{-12}$  с,  $E_\phi$  – энергия ММВ-связей, обычно рассчитывающаяся по инкрементам атомных групп, определяемых из данных по теплоте испарения систематически подобранных рядов соответствующих веществ [4]. Для исследованных нами мономеров инкременты  $E_\phi$  атомных групп, вносящих существенный вклад в энергию ассоциативных связей, согласно данным [4], имеют следующие значения

(в кДж/моль): 18.4 ( $-\text{COOR}$ ), 31.8 ( $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.27 ( $-\text{CH}_3$ ), 18.81 ( $-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 52.25 ( $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ), 6.27 ( $-\text{O}-$ ), 2.92 ( $-\text{C}=\text{C}-$ ), и соответственно величины  $\tau_\phi$  для рассматриваемых мономеров имеют численные значения, приведенные в табл. 2.

Величина  $t_h$  применительно к процессам, протекающим в клетке, равна характерному времени  $t_x$  внутриклеточной гибели  $R_i$  в результате рекомбинации или диспропорционирования (индекс “x” обозначает химический процесс). Оценка  $t_x$  приводит к значению, лежащему в интервале  $10^{-10}$ – $10^{-7}$  с в зависимости от выбранной расчетной модели. Сравнение  $t_x$  с величинами  $\tau_\phi$ , представленными в табл. 2, приводит к выводу, что во всех случаях соблюдается соотношение (12); следовательно, применительно к процессу выхода  $R_i$  из клетки необходимо рассматривать обсуждаемые мономеры как ассоциативно структурированные среды, тем более, что расчеты равновесной степени ассоциации  $v/v_0$ , выполненные в соответствии с теорией, разработанной ранее [5], по соотношению

$$v/v_0 = (1 + \gamma) - \sqrt{(1 + \gamma)^2 - 1}$$

$$(\gamma = \frac{k_{02} \exp[-E_\phi/RT]}{4k_{01}v_0}, k_{02} – частота колебаний$$

атомных групп, близкая по величине к  $10^{12}$  с<sup>-1</sup>,  $k_{01}$  – частота парных встреч), приводят к значениям  $v/v_0 > 0.98$  (табл. 2). Иными словами, во всех случаях равновесие ассоциация  $\rightleftharpoons$  диссоциация ММВ-связей сдвинуто практически на 100% в сторону ассоциации, и в жидкости отсутствуют

свободные (не связанные) молекулы (здесь  $v$  – равновесная концентрация связанных молекул,  $v_0$  – концентрация молекул в исходном мономере).

Величина  $t_h$  применительно к вискозиметрии оценена на основе следующих соображений. Элементарным актом вязкого течения является смещение мономолекулярного слоя на расстояние, равное его толщине с учетом ван-дер-ваальсова диаметра молекул, т.е. на расстояние  $S_0 = 1 \text{ нм}$  в направлении струи истечения. Линейная скорость истечения  $v$  при наших вискозиметрических измерениях в зависимости от вязкости мономеров составляла  $(0.3\text{--}2.0) \times 10^{-2} \text{ см}/\text{с}$ , что соответствует характерным временем  $t_0$  элементарного акта (отождествляемым в данном случае с  $t_h$ ), равным  $t_0 = S_0/v = (0.5\text{--}3) \times 10^{-5} \text{ с} \equiv t_h$ . Сравнивая полученные таким образом значения  $t_h$  с временами жизни ассоциатообразующих связей  $\tau_\phi$ , приведенными в табл. 2, видно, что в данном случае соотношение (12) не выполняется; следовательно, в процессе вязкого течения исследованные нами жидкости ведут себя как неассоциированные, поскольку за время элементарного смещения  $t_h \equiv t_0 = (0.5\text{--}3) \times 10^{-5} \text{ с}$  ассоциативные связи успевают многократно перестроиться в процессах диссоциации  $\rightleftharpoons$  ассоциация. В случае сравнительно больших молекул ( $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$  и ТГМ-3), имеющих по две и более атомных групп – носителей центров сильных ММВ, расчет  $\tau_\phi$  осложняется изменением механизма их трансляционной диффузии: в случае малых молекул (ВА, ММА, стирол) для осуществления элементарного акта трансляции необходим разрыв ММВ-связи (а она единственная). Поэтому использование величин (при расчетах  $\tau_\phi$  по формуле (13))  $E_\phi$ , полученных из данных по теплотам испарения, вполне обоснованно; в случае больших молекул с двумя центрами сильных ММВ акт трансляции происходит не обязательно только при одновременном разрыве обеих ММВ-связей (что отвечает суммированию их энергий,  $E_\phi = E_{\phi 1} + E_{\phi 2}$  и соответственно определяет верхний предел величины  $\tau_\phi$ ), но также и путем поочередной трансляции отдельных частей большой молекулы при неодновременном и, следовательно, значительно более вероятном разрыве каждой из двух ММВ-связей (что отвечает нижнему пределу величины  $\tau_\phi$ , рассчитываемому с использованием значений  $E_{\phi 1}$  или  $E_{\phi 2}$  вместо суммарной  $E_\phi$ ).

Из сказанного выше следует, что обычно наблюдаемая корреляция величин  $k_i$  и микровязко-

сти, измеряемой вискозиметрически, по Стоксу или другими аналогичными методами, в определенных случаях может быть нарушена из-за структурно-физических особенностей жидкого состояния, связанных с образованием ассоциатов.

Далее рассмотрим ассоциативные структуры применительно к проблеме выхода инициирующих радикалов из клетки. В этом случае  $t_h \equiv t_x = 10^{-10}\text{--}10^{-7} \text{ с}$  и, как видно из табл. 2, соотношение (1) выполняется. Иначе говоря, процесс выхода из клетки во всех случаях протекает (в отличие от вязкого течения) в ассоциативно-структурных средах. Рассмотрим имеющиеся литературные данные [6–8], касающиеся ассоциатов конкретных типов и их влияния на вероятность выхода  $R_i$  из клетки, определяющую численное значение  $k_i$ . Ассоциация в мономерных средах изучена на примере алкил(мет)акрилатов  $\text{CH}_2\text{CRCOOC}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $R = \text{H}$  или  $\text{CH}_3$ ,  $n = 1, 4, 9$  и  $12$ ) методами компьютерного моделирования [7, 8] (в вариантах молекулярной механики и молекулярной динамики) и кинетического тестирования [9–12]. Установлено, что начиная с  $n = 9$  мономеры образуют двуслойные ассоциаты цилиндрической формы с внутренним слоем вдоль оси цилиндра, состоящим из сложноэфирных групп, соединенных друг с другом за счет диполь-дипольного взаимодействия, и с внешним слоем (оболочкой) из алкильных групп. При этом (что очень важно) любые “гостевые” молекулы, содержащие центры ММВ типа диполей, способны внедряться в такой ассоциат. С уменьшением  $n$  ассоциаты становятся более рыхлыми и менее локализованными. Поскольку в молекуле ДАК содержатся центры ММВ дипольного типа, есть основания полагать, что в случае ММА, БМА, ВА и ЛМА практически весь инициатор (так как степень ассоциации близка к 100%, табл. 2) оказывается внедренным в ассоциаты и, значит, величины  $k_i$  отражают внутриассоциативную плотность молекулярной упаковки. Если предположить, что и в случае ВА образуются аналогичные ассоциаты и при этом достаточно плотно упакованные (из-за повышенной объемной концентрации сложноэфирных групп и более симметричной формы молекул), то это может служить объяснением заниженного значения  $k_i$  (рис. 4).

В случае стирола наиболее вероятной формой ассоциатов являются стопки бензольных колец, нанизанных на ось, проходящую через их центры, и копланарно ориентированных относительно

друг друга, поскольку именно в этой ситуации реализуется максимальный уровень энергии ММВ-связей за счет обменных взаимодействий. Экспериментально такие стопки были обнаружены в бензоле методом РСА [13]. Поскольку стирол резко отличается от ДАК по полярности, вероятность внедрения молекул инициатора в ассоциаты чрезвычайно мала, и генерация  $R_i$  протекает практически целиком в более рыхлых межассоциативных пространствах. Отсюда завышенное численное значение  $k_i$  (рис. 4).

В заключение следует отметить, что полученный в настоящей работе массив данных о  $k_i$ , с одной стороны, может служить в качестве базового для разработки уточненных компьютерных моделей радикальной полимеризации и сополимеризации наиболее практически значимых мономеров, с другой – в качестве набора объектов исследования, пригодного для выявления нетривиальных экспериментальных фактов и их интерпретации в аспекте развития представлений Франка–Рабиновича о механизме выхода радикалов инициатора из клетки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. // Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / Под ред. Николаева А.Ф. Л.: Химия, 1972.
2. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 332, 336, 369; Т. 3. С. 62; Т. 4. С. 438.
3. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 22.
4. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. Л.: Химия, 1981. С. 18.
5. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические свойства, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
6. Королев Г.В., Могилевич М.М., Ильин А.А. Ассоциация жидких органических соединений: влияние на физические свойства и полимеризационные процессы. М.: Мир, 2002.
7. Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Могилевич М.М., Евлонова Е.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1822.
8. Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Срыбный А.В., Могилевич М.М., Евлонова Е.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1947.
9. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 4. С. 488.
10. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 774.
11. Королев Г.В., Бойчук И.Н., Ильин А.А., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 713.
12. Королев Г.В., Ильин А.А., Могилевич М.М., Грачев В.П., Перепелицина Е.О., Евлонова Е.С. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 883.
13. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.

## Free-Radical Copolymerization of Binary Mixtures of Vinyl Monomers of Various Compositions: Initiation Rate Constants

**G. V. Korolev, M. L. Bubnova, and L. I. Makhonina**

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,

pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: bml@icp.ac.ru

**Abstract**—For a number of vinyl monomers (styrene, butyl acrylate, vinyl acetate, and methyl-, butyl-, and lauryl methacrylates) and their mixtures with a divinyl (network-forming) monomer—triethylene glycol dimethacrylate—with the molar ratio of binary mixture components varying from 0 to 100%, initiation rate constants have been measured through the inhibition method with the use of 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy as a counter of free radicals. Viscosities at various temperatures and activation energies for the viscous flow of the monomers under study have been estimated. The relationship between the initiation rate constants and the medium viscosity has been established. On the basis of this relationship, the mechanism for the exit of radicals from the cage has been interpreted within the framework of the Franck–Rabinowitch model with allowance made for effects associated with formation of intermolecular associates in the systems under study.