

УДК 541(64+515):542.952

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНВЕРСИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО ИНИЦИРОВАНИЯ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 2007 г. Г. В. Королев, М. П. Березин, В. П. Грачев

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

Поступила в редакцию 13.07.2006 г.

Принята в печать 26.01.2007 г.

Предложен новый метод определения конверсионной зависимости констант скорости вещественного инициирования $k_i = f(C)$ в процессах радикальной полимеризации, позволяющий на основе известных данных о $k_{i1} = f(C)$ для инициатора I_1 и кинетического анализа результатов единственного тривидального и нетрудоемкого эксперимента рассчитывать $k_{i2} = f(C)$ для любого другого инициатора I_2 в тех же условиях (мономер, температура). Экспериментом сравнения служит измерение скорости полимеризации в присутствии инициатора I_1 в широком интервале конверсий от 0 до 100% и в присутствии I_2 при одинаковых скоростях инициирования $w_{i1} = w_{i2}$, обеспечивающих равенство начальных скоростей полимеризации. Разработанный подход апробирован на примере полимеризации стирола, метилметакрилата и винилацетата, инициируемой ДАК и пероксидом бензоила.

Зависимость констант скорости инициирования k_i от конверсии C при радикальной полимеризации обусловлена изменениями консистенции полимерационной системы, связанными с нарастанием вязкости в ходе реакции. Клеточная теория Франка–Рабиновича качественно предсказывает обратную зависимость k_i от C . Количественных данных о $k_i = f(C)$ в литературе, к сожалению, немного, да к тому же они часто получены косвенными методами, не всегда надежными, и, главное, разрознены и не систематичны.

Повышенная востребованность данных о конверсионных зависимостях k_i для наиболее представительных и технологически значимых мономеров (стирол, винилацетат, (мет)акрилаты) и наиболее широко распространенных инициаторов (азодинитрилы, органические пероксиды) связана в настоящее время с разработкой математических моделей процессов радикальной полимеризации и необходимостью дальнейшего развития теории клетки Франка–Рабиновича до количественного уровня. Следует особо отметить,

что в существующих ранее математических моделях из-за отсутствия надежных данных о $k_i = f(C)$ использовали очень грубое приближение постоянства k_i в ходе полимеризации.

В последнее десятилетие наиболее распространенным подходом для определения конверсионных зависимостей k_i стало применение известного соотношения (см., например, работы [1, 2])

$$\bar{P}_n = \frac{w}{w_i}, \quad (1)$$

откуда $k_i = \frac{w}{\bar{P}_n[I]}$. Здесь w – скорость полимеризации, $w_i = k_i[I]$ – скорость инициирования, $[I]$ – концентрация инициатора, \bar{P}_n – средняя степень полимеризации. Этот подход можно было квалифицировать как прямой экспериментальный метод, если бы существовал способ прямого определения \bar{P}_n , представляющей собой по физическому смыслу выражения (1) мгновенную степень полимеризации, а не интегральную $\bar{\bar{P}}_n$, измеряемую методом ГПХ или любым иным методом. Поэтому авторы работ [1, 2] и все другие, использующие соотношение (1), определяют \bar{P}_n по величи-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Московской области (код проекта 04-03-97253 р2004наукоград_a).

E-mail: berezin@icp.ac.ru (Березин Михаил Петрович).

не \bar{P}_n по известному теоретическому уравнению Шульца

$$\bar{P}_n = \bar{\bar{P}}_n \left(1 - \frac{x}{\bar{\bar{P}}_n} \frac{d\bar{P}_n}{dx} \right)^{-1}, \quad (2)$$

вывод которого базируется на определенных допущениях. В результате определение k_i по выражению (1) становится косвенным и приближенным.

К прямым подходам для измерения k_i относится так называемый ингибиторный метод, базирующийся на использовании сильных ингибиторов X радикальной полимеризации в качестве веществ-счетчиков радикалов-носителей цепи R. Сущность метода и условия его успешного применения детально описаны в нашем сообщении [3]. К сожалению, требованиям, предъявляемым к веществам-счетчикам, отвечает лишь очень ограниченный ассортимент известных ингибиторов. Главные из них – точные данные о численных значениях стехиометрического коэффициента μ ингибитора и отсутствие побочных химических реакций (в первую очередь реакций регенерации цепи), изменяющих эффективную величину μ . Этим требованиям в наибольшей степени отвечают ингибиторы типа нитроксильных радикалов, в частности 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО).

Ранее [3] нами впервые путем прямых измерений ингибиторным методом с использованием ТЕМПО получен систематический массив данных о $k_i = f(C)$ в ходе полимеризации трех наиболее представительных мономеров (стирол, ММА, ВА) для вещественного инициатора ДАК в достаточно широком температурном интервале (50, 60 и 70°C). Однако при аналогичном исследовании другого класса не менее значимых инициаторов, органических пероксидов, применение нитроксильов (включая ТЕМПО) невозможно из-за побочной реакции ингибитора с пероксидом, особенно выраженной в случае наиболее распространенного пероксида бензоила. Поиск других ингибиторов, отвечающих требованиям, предъявляемым к веществам-счетчикам свободных радикалов, не привел нас к успеху. Оказалось, что даже такие достаточно хорошо изученные ингибиторы класса хинонов вступают в побочные реакции с пероксидом бензоила, что существенно влияет на погрешность измерений k_i (особенно на глубоких стадиях полимеризации при $C > 30\text{--}40\%$).

Чтобы обойти эти сложности, появилась идея нового подхода, базирующаяся на использовании

данных о $k_i = f(C)$, полученных для I_1 (ДАК), с целью расчета на их основе данных о $k_i = f(C)$ для любого другого вещественного инициатора I_2 (и в первую очередь для пероксида бензоила). Расчет ведется путем сравнительного кинетического анализа данных о неингибированной полимеризации (при $[X] = 0$) тех же мономеров в идентичных условиях в присутствии ДАК (базовая кривая $w_1 = f(C)$ для сравнения) и I_2 – любого другого инициатора (сравниваемая кривая также в координатах $w_2 = f(C)$).

В настоящем сообщении изложены теория и техника практического применения этого нового подхода, а также результаты расчета $k_{i2} = f(C)$ для I_2 – пероксида бензоила из данных о $k_{i1} = f(C)$ для I_1 – ДАК, систематический массив которых был получен ранее [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол, ММА и винилацетат очищали по стандартной методике. Пероксид бензоила и ДАК очищали перекристаллизацией из этанола. Кинетику радикальной полимеризации исследовали на дифференциальном автоматическом микроказориметре ДАК-1-1.

Теория и техника практического использования предлагаемого нового метода

Метод включает следующие этапы.

1. Получение кинетической кривой неингибированной полимеризации данного мономера в присутствии инициатора I_1 (в нашем случае ДАК), для которого уже определена зависимость $k_{i1} = f(C)$ при каких-то условиях (в нашем случае полимеризация в массе при 50, 60 и 70°C). Данная кривая служит в качестве реперной.

2. Получение в тех же условиях кинетической кривой с другим инициатором, I_2 (в нашем случае пероксид бензоила), для которого зависимость $k_{i2} = f(C)$ неизвестна. При этом подбирается такая концентрация I_2 , чтобы начальная скорость полимеризации w_0 была равна численному значению w_0 для реперной кривой, т.е. соотношение $[I_1]/[I_2]$ должно обеспечивать равенство $w_{01} = w_{02}$.

3. Сравнение при одинаковых С текущих скоростей полимеризации w_1 и w_2 для обеих кривых во всем диапазоне конверсий от $C \geq 0$ до $C \rightarrow C_k$, где C_k – наивысшая конверсия для зависимости $k_{i1} = f(C)$.

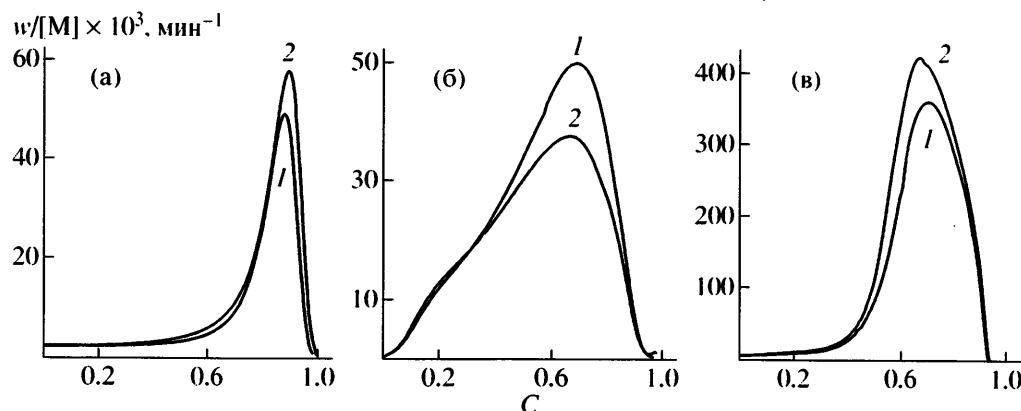


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации $w/[M]$ от конверсии C стирола (а), ВА (б) и ММА (в). [ДАК] = 0.04 (1), [пероксид бензоила] = 0.12 моль/л (2). $T = 70^\circ\text{C}$.

Анализ результатов сравнения базируется на следующих очевидных соображениях. Текущая скорость радикальной неингибиированной полимеризации w однозначно определяется текущими концентрациями мономера $[M]$ и $[I]$, а также комбинацией численных значений констант скорости инициирования k_i , роста k_p и квадратичного обрыва цепей k_t . Если условие стационарности выполняется во всем диапазоне $0 \leq C \leq C_k$, то

$$w = k_p[M] \sqrt{w_i/k_t}, \quad (3)$$

где

$$w_i = k_i[I] = k_i[I]_0 \exp(-k_d t) \quad (4)$$

$$[M] = (1 - C)[M]_0 \quad (5)$$

Здесь k_d – константа скорости распада инициатора.

В ходе полимеризации в массе численные значения k_i , k_p и k_t не остаются постоянными, а уменьшаются вследствие диффузионного контроля, связанного с ростом вязкости полимеризационной системы и возникающего на определенных стадиях полимеризационного процесса C_i , C_p и C_t (по теории Смолуховского, хорошо согласующейся с экспериментом, $C_p > C_t$).

В области диффузионного контроля численные значения k_i , k_p и k_t определяются величиной текущей конверсии C . При этом зависимости $k_i = f(C)$ и $k_p = f(C)$, как следует из имеющихся в литературе экспериментальных данных, при фиксированных условиях обусловлены лишь природой мономера, а строение инициатора на них не влияет. Относительно k_i известно [4], что и природа инициатора сильно влияет на вид зависимости $k_i = f(C)$.

В варианте, представленном на рис. 1а, сравнение кривой неингибиированной полимеризации для пероксида бензоила с реперной кривой показывает, что величины текущих скоростей w_1 и w_2 совпадают во всем диапазоне глубины превращения $0 \leq C \leq C_k$ ($C_k = 80\%$). Иначе говоря, в данном случае реализовался простейший вариант для кинетического анализа на предмет восстановления искомой зависимости $k_{i2} = f(C)$ по известной зависимости $k_{i1} = f(C)$. Тогда на основе приведенных выше соображений следует однозначный вывод: обе зависимости, $k_{i1} = f(C)$ и $k_{i2} = f(C)$ идентичны и различаются лишь постоянным численным коэффициентом, $n = [I_1]_0/[I_2]_0$, т.е. $k_{i2} = nf(C)$. Следует отметить, что в выбранных нами условиях неингибиированной полимеризации за время t превращения от $C \equiv 0$ до $C = C_k$ расходом обоих инициаторов в уравнении (4) можно пренебречь.

Когда один или оба инициатора за время t успевает заметно израсходоваться, коэффициент n становится переменной величиной, зависящей от текущих значений t_C , соответствующих достижению конверсий, при которых производится сравнение с реперной кривой. Согласно уравнению (4), текущее значение n_C определяется равенством

$$n_C = \frac{[I_1]_0 \exp[-k_{d1}(t_C)_1]}{[I_2]_0 \exp[-k_{d2}(t_C)_2]} \quad (6)$$

Очевидно, что в этом случае наступает ситуация, когда расходом инициаторов I_1 и I_2 (или хотя бы одного из них) пренебречь нельзя. Тогда сравниваемые кинетические кривые при идентичности вида зависимостей $k_{i1} = f(C)$ и $k_{i2} = f(C)$ не совпадут ни в конверсионных координатах $w = f(C)$, ни, особенно, во временных координатах, $w(t)$ или

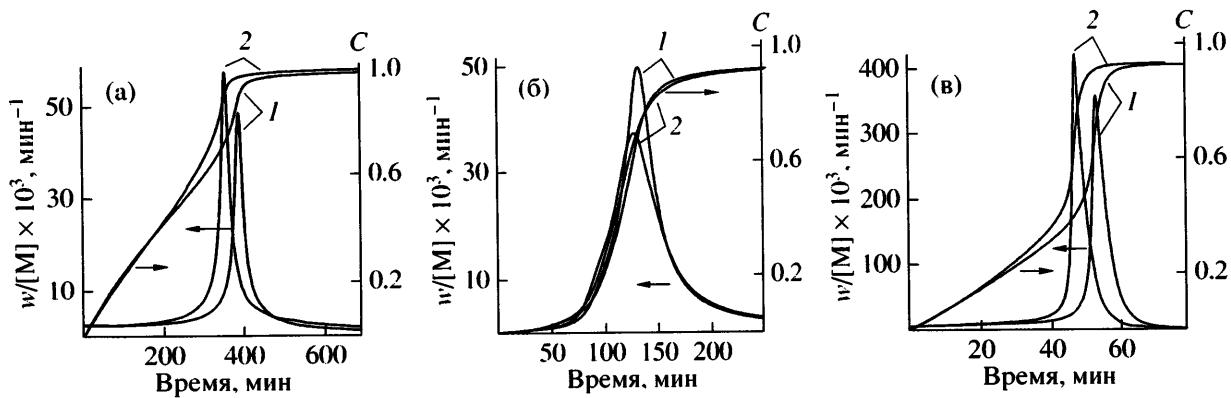


Рис. 2. Зависимость приведенной скорости $w/[M]$ и конверсии C от продолжительности полимеризации стирола (а), ВА (б) и ММА (в). [ДАК] = 0.04 (1), [пероксид бензоила] = 0.12 моль/л (2). $T = 70^\circ\text{C}$.

$C(t)$. При этом будет наблюдаться отклонение в сторону меньших значений ординат для инициатора с наибольшим значением k_d , возрастающее по ходу полимеризационного процесса. Из данных, представленных на рис. 1 и 2, видно, что для обоих инициаторов наблюдаются различные варианты от полного совпадения кинетических кривых (как в конверсионных, так и во временных координатах) до их расхождения в области высоких значений C , значительно превышающих пределы экспериментальной погрешности.

Для применения предлагаемого подхода в самом сложном случае, когда зависимости $k_{i1} = f(C)$ и $k_{i2} = f(C)$ не идентичны, расчет $k_{i2} = f(C)$ по известной зависимости $k_{i1} = f(C)$ проводится в выбранном ряду фиксированных значений конверсий $C = 0, C = C_1, C = C_2 \dots C_m$. В каждой точке C_m отношение экспериментально измеренных скоростей $(w_C)_1$ для I_1 к $(w_C)_2$ для I_2 в соответствии с уравнениями (3)–(5) будет равно

$$\frac{(w_C)_1}{(w_C)_2} = \frac{(w_{i1})_C^{0.5}}{(w_{i2})_C^{0.5}} = \frac{(k_{i1})_C^{0.5} ([I_1]_C)^{0.5}}{(k_{i2})_C^{0.5} ([I_2]_C)^{0.5}} \quad (7)$$

Отсюда

$$(k_{i2})_C = \frac{(w_C)_2^2 (k_{i1})_C ([I_1]_C)}{(w_C)_1^2 [I_2]_C} = \frac{(w_C)_2^2 (k_{i1})_C n_C}{(w_C)_1^2} \equiv m_C n_C (k_{i1})_C \quad (8)$$

Следовательно, в общем случае предлагаемый подход пригоден для определения зависимости $k_{i2} = f(C)$ по известной зависимости $k_{i1} = f(C)$ путем

умножения ординат $f(C)$ в дискретном ряду точек C_m на два сомножителя: $m_C = (w_C)_2^2 / (w_C)_1^2$ и n_C , рассчитываемого для каждой точки по формуле (6).

Однако надежность метода снижается с увеличением различия величин $(w_C)_1$ и $(w_C)_2$ из-за того, что k_i является однозначной функцией C в диффузионной области лишь при условии не слишком большой разницы в длине v образующихся полимерных цепей. Если различие $(v_1)_C$ и $(v_2)_C$ велико, то k_i в полимеризационной системе с большим значением v имеет меньшее значение. Тогда в формуле (8) появится дополнительный сомножитель $(k_{i2})_C / (k_{i1})_C$. При малых конверсиях $C \approx 0$ этот сомножитель близок к единице, поскольку выбрана такая величина $[I_1] : [I_2]$, которая обеспечивает $(w_1)_0 = (w_2)_0$ (и, следовательно, $(v_1)_0 = (v_2)_0$, поскольку уравнены скорости инициирования, однозначно определяющие величину v в данных условиях). С развитием полимеризационного процесса, если отношение текущих скоростей при фиксированных значениях C начинает отличаться, возникает и отличие v . Эффект заметного влияния $(w_1)_C / (w_2)_C$ на $(k_{i1})_C / (k_{i2})_C$ возможен лишь при двух-трехкратном различии $(w_1)_C$ и $(w_2)_C$. В случае меньшей разницы скоростей им можно пренебречь.

Систематический массив данных о $k_{i2} = f(C)$ для пероксида бензоила, рассчитанный по массиву данных $k_{i1} = f(C)$ для ДАК

На рис. 1 представлены пары сравниваемых кинетических кривых для I_1 – ДАК (репер) и I_2 – пероксид бензоила в координатах приведенная скорость полимеризации $w/[M]$ –конверсия C при

Таблица 1. Расчет конверсионной зависимости констант скорости инициирования пероксида бензоила (БП) при полимеризации стирола

<i>T</i> , °C	<i>C</i> , %	(<i>t_C</i>) ₁ , мин	<i>w_{ДАК}</i> × 10 ³ , мин ⁻¹	(<i>t_C</i>) ₂ , мин	<i>w_{БП}</i> × 10 ³ , мин ⁻¹	<i>n_C</i>	<i>m_C</i>	<i>k_{i1}</i> × 10 ⁶ , с ⁻¹	<i>k_{i2}</i> × 10 ⁶ , с ⁻¹
50	0	0	0.63	0	0.58	0.33	0.85	5.3	1.5
	10	173	0.59	187	0.56	0.33	0.93	5.3	1.6
	20	373	0.60	391	0.58	0.32	0.95	5.3	1.6
	30	589	0.66	610	0.65	0.31	0.98	5.3	1.6
	40	802	0.81	825	0.79	0.30	0.96	5.3	1.5
	50	993	1.16	1028	1.05	0.30	0.81	4.1	1.0
	60	1139	2.16	1206	1.5	0.29	0.51	3.1	0.5
	70	1225	5.6	1352	2.6	0.29	0.21	2.2	0.1
	80	1268	14.6	1457	6.7	0.29	0.22	1.2	0.07
	60	0	0.98	0	0.87	0.33	0.80	12.5	3.3
	10	111	0.93	120	0.86	0.32	0.87	12.5	3.4
	20	238	0.94	258	0.91	0.30	0.93	12.5	3.5
	30	375	1.01	395	1.01	0.28	1.0	12.5	3.5
	40	518	1.18	534	1.2	0.26	1.04	12.5	3.4
70	50	655	1.55	669	1.6	0.24	1.03	12.5	3.1
	60	770	2.45	789	2.3	0.23	0.90	9.9	2.1
	70	853	5.2	884	4.0	0.22	0.60	3.4	0.4
	80	899	15.6	951	9.5	0.22	0.37	1.2	0.1
	0	0	2.8	0	2.5	0.33	0.83	45.2	12.5
	10	40	2.7	44	2.6	0.31	0.91	45.2	12.8
	20	84	2.6	90	2.7	0.29	1.02	45.2	13.3
	30	135	2.7	139	2.9	0.26	1.16	45.2	13.7
	40	190	2.9	188	3.3	0.24	1.33	45.2	14.2
	50	248	3.4	238	4.3	0.21	1.52	33.6	10.8
	60	304	4.9	279	6.1	0.19	1.55	24.7	7.3
	70	349	9.0	315	10.8	0.17	1.45	17.9	4.5
	80	376	25.4	341	27.0	0.16	1.13	13.1	2.4

Примечание. Здесь и в табл. 2 и 3 *n_C* рассчитаны по формуле (6), *k_{i2}* – по формуле (8). Величины *k_{i1}* приведены по данным работы [3].

варьируемой природе мономера, на рис. 2 – те же данные во временных координатах, необходимые при расчетах по формуле (6).

Прежде чем переходить к расчету зависимостей $k_{i2} = f(C)$, рассмотрим полученные результаты на качественном уровне.

На рис. 1 видно, что в случае стирола и ВА скорость инициирования (пропорциональная в стационарных условиях (*w*/[M])²) на глубоких стадиях превращения выше для ДАК, а в случае MMA, наоборот, для пероксида бензоила.

Сопоставление с временными кривыми (рис. 2) указывает на то, что эта ситуация не связана с опережающим расходом одного из инициаторов (в нашем случае более быстро расходующимся является ДАК) и следовательно свидетельствует о неидентичности зависимостей $k_{i1} = f(C)$ и $k_{i2} = f(C)$ на глубоких стадиях полимеризации. Со-

ответственно для последующих расчетов необходимо пользоваться формулой (8) и для каждого из выбранных значений *C* определять оба сомножителя: *m_C* и *n_C*.

Вероятными причинами неидентичности конверсионных зависимостей для ДАК и пероксида бензоила могут служить следующие. Известно, что гомолитический распад ДАК сопровождается выделением N₂ в количестве, эквимольном числу распавшихся молекул. Квантово-химические расчеты показывают, что синхронный разрыв двух связей ≡C–N=N–C≡ в молекулах ДАК является маловероятным по сравнению с последовательным:

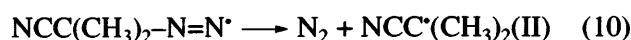
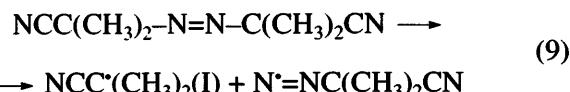


Таблица 2. Расчет конверсионной зависимости констант скорости инициирования пероксида бензоила при полимеризации MMA

T, °C	C, %	(t _C) ₁ , мин	w _{ДАК} × 10 ³ , мин ⁻¹	(t _C) ₂ , мин	w _{БП} × 10 ³ , мин ⁻¹	n _C	m _C	k _{i1} × 10 ⁶ , с ⁻¹	k _{i2} × 10 ⁶ , с ⁻¹
50	0	0	2.5	0	2.7	0.33	1.17	5.3	2.1
	10	43	2.4	38	2.8	0.33	1.34	5.0	2.2
	20	90	2.8	79	3.3	0.33	1.38	4.6	2.1
	30	125	5.9	109	6.4	0.33	1.20	4.2	1.6
	40	141	15.7	124	18.6	0.33	1.41	3.9	1.8
	50	149	38.2	130	56.3	0.33	2.17	3.4	2.4
	60	153	79.0	132	145.8	0.33	3.40	2.2	2.5
	70	156	141.0	133	216.9	0.33	2.37	1.5	1.1
	80	159	111.7	136	126.1	0.33	1.27	0.9	0.4
	60	0	4.2	0	4.2	0.33	0.99	8.0	2.7
	10	26	3.9	24	4.4	0.33	1.25	7.0	2.9
	20	55	4.4	50	5.0	0.32	1.34	6.1	2.6
	30	80	7.1	72	8.1	0.32	1.29	5.2	2.1
	40	94	18.2	84	21.2	0.32	1.34	4.6	1.9
	50	101	48.5	89	70.0	0.32	2.08	3.9	2.6
70	60	104	112.0	91	213	0.32	3.62	2.9	3.3
	70	106	215.3	92	289	0.32	1.80	1.9	1.11
	80	195	107.3	94	213	0.30	3.94	1.3	1.5
	0	0	2.9	0	3.1	0.33	1.11	53.4	19.8
	10	35	3.1	33	3.3	0.31	1.19	53.3	19.8
	20	71	3.8	65	4.1	0.29	1.18	52.3	18.0
	30	97	7.8	89	8.2	0.28	1.09	52.1	15.8
	40	110	18.2	102	20.6	0.27	1.28	52.3	18.2
	50	117	38.9	107	50.5	0.27	1.79	51.1	23.1
	60	121	71.5	110	112.3	0.27	2.47	51.0	33.4
	70	124	123.9	112	198	0.26	2.56	21.8	14.7
	80	127	160.4	114	220	0.26	1.88	7.8	3.9

В маловязких средах из-за высокой скорости диффузии из клетки Франка–Рабиновича выходят оба свободных радикала, и I, и II (характерное время реакции (10) t_x превышает характерное время диффузии t_ϕ , т.е. $t_x > t_\phi$, где индексы “x” и “φ” относятся к химическому и физическому процессам). Поэтому эффективность инициирования ДАК в маловязких средах практически такая же, как у любого другого инициатора. В сильно вязких средах (глубокие стадии полимеризации) t_ϕ резко увеличивается, и если увеличение приводит к ситуации $t_\phi > t_x$, то выделение N_2 успевает проходить в клетке. При этом радикалы I и II оказываются отделенными друг от друга молекулой N_2 , что препятствует их внутриклеточной гибели. В результате зависимость $k_{i1} = f(C)$ для ДАК окажется менее резкой, чем $k_{i2} = f(C)$ для пероксида бензоила (неидентичность).

Однако известно [4], что в случае метакрилатов в сильно вязких средах за счет очень высокой реакционной способности радикалов пероксида бензоила R_i по отношению к метакрильным двойным связям реализуется дополнительный, химический, процесс выхода R_i из клетки – путем присоединения R_i к мономерным молекулам, содержащимся в стенках клетки. Поэтому экспериментально измеренная авторами работы [4] эффективность инициирования в сильно вязких средах оказалась для пероксида бензоила более чем в 10 раз выше, чем для ДАК. По-видимому, с этим связано преимущество пероксида бензоила по сравнению с ДАК, наблюдаемоеся при полимеризации MMA (рис. 1в).

В табл. 1–3 представлены результаты расчета $k_{i2} = f(C)$ по данным рис. 1 и 2 с учетом зависимостей $k_{i1} = f(C)$, приведенных в сообщении [3]. Для всех текущих значений C и соответствующих им

Таблица 3. Расчет конверсионной зависимости констант скорости инициирования пероксида бензоила при полимеризации ВА

$T, ^\circ\text{C}$	$C, \%$	$(t_C)_1, \text{мин}$	$w_{\text{ДАК}} \times 10^3, \text{мин}^{-1}$	$(t_C)_2, \text{мин}$	$w_{\text{БП}} \times 10^3, \text{мин}^{-1}$	n_C	m_C	$k_{i1} \times 10^6, \text{с}^{-1}$	$k_{i2} \times 10^6, \text{с}^{-1}$
50	0	0	0.16	0	0.17	0.33	1.18	4.8	1.9
	10	124	4.1	95	4.6	0.33	1.29	4.6	1.9
	20	140	11.1	113	8.1	0.33	0.53	4.3	0.74
	30	150	16.1	128	9.3	0.33	0.33	4.1	0.44
	40	158	22.0	144	10.7	0.33	0.24	3.9	0.30
	50	165	29.3	159	12.7	0.33	0.19	3.7	0.23
	60	172	37.7	175	15.6	0.33	0.17	3.0	0.17
	70	179	43.2	192	18.7	0.33	0.19	1.7	0.10
	80	189	39.3	214	17.4	0.33	0.20	0.9	0.06
	0	0	0.13	0	0.13	0.34	1.02	12.7	4.3
60	10	251	1.80	230	2.1	0.30	1.33	11.1	4.4
	20	289	4.75	264	5.2	0.29	1.20	9.7	3.4
	30	311	7.1	285	7.3	0.29	1.04	8.5	2.5
	40	329	10.0	303	9.6	0.28	0.92	7.4	2.0
	50	344	13.8	320	12.4	0.28	0.80	6.5	1.5
	60	358	18.4	336	15.3	0.28	0.69	5.7	1.1
	70	372	22.8	354	17.5	0.28	0.59	3.3	0.54
	80	389	24.2	377	16.7	0.28	0.48	1.9	0.25
70	0	0	0.19	0	0.14	0.34	0.57	46.0	8.8
	10	83	4.7	80	5.5	0.29	1.36	43.8	17.1
	20	98	12.0	93	12.7	0.28	1.13	41.0	13.0
	30	106	17.0	102	17.8	0.28	1.09	39.0	11.8
	40	114	24.5	109	23.4	0.27	0.92	36.5	9.1
	50	120	34.0	116	30.2	0.27	0.79	34.7	7.4
	60	126	44.6	123	35.9	0.27	0.65	31.4	5.4
	70	132	49.9	130	36.9	0.26	0.55	19.2	2.8
	80	141	37.3	143	27.4	0.26	0.54	11.9	1.7

значений $(t_C)_1$ и $(t_C)_2$, с шагом $\Delta C = 10\%$ в интервале 0–80% рассчитаны оба сомножителя n_C и $m_C = (w_C)_2^2/(w_C)_1^2 \equiv (w_C)_{\text{БП}}^2/(w_C)_{\text{ДАК}}^2$. Затем текущие величины $(k_{i2})_C$ определяли умножением текущих $(k_{i1})_C$ на оба сомножителя n_C и m_C .

Сопоставление рассчитанных таким образом зависимостей $k_{i2} = f(C)$ с экспериментально измеренными [3] зависимостями $k_{i1} = f(C)$ позволяет количественно оценить масштабы неидентичности инициаторов ДАК и пероксида бензоила.

В случае стирола до глубин полимеризации $C \geq 50\%$ при всех температурах (50, 60 и 70°C) конверсионные зависимости k_i полностью идентичны (с учетом разницы в ~3 раза численных значений k_i из-за соответствующей разницы в величинах k_d). При $C > 50\%$ темп падения k_{i2} с ро-

стом C выше, чем k_{i1} , по-видимому, вследствие особенностей выхода радикалов R_i из клетки, обсуждавшихся выше. Так при 50°C на стадии $C = 70\%$ величина $(k_{i2})_{C=0}/(k_{i2})_{C=70\%} \equiv a_2$, являющаяся в данном случае мерилом конверсионной зависимости k_i , равна $1.5 \times 10^{-6}/1.3 \times 10^{-7} = 11.5$, в то время как $(k_{i1})_{C=0}/(k_{i1})_{C=70\%} \equiv a_1 = 5.3 \times 10^{-6}/2.2 \times 10^{-6} = 2.4$. С повышением температуры эта неидентичность нивелируется: при 60°C $a_2 = 7.3$, $a_1 = 3.5$, а при 70°C $a_2 = 2.7$, $a_1 = 2.6$, т.е. $a_1 \equiv a_2$, и конверсионные зависимости становятся практически идентичными.

В случае ВА ситуация почти такая же, как и для стирола: при 50°C $a_1 = 2.8$, $a_2 = 19$, т.е. наблюдается явная неидентичность ДАК и пероксида бензоила; при 60°C $a_1 = 3.8$, $a_2 = 8$ – степень неидентичности уменьшается; и наконец, при

70°C $a_1 = 2.4$, $a_2 = 3.1$ – неидентичность практически нивелируется. Следовательно, можно полагать, что как для стирола, так и для ВА на глубоких стадиях полимеризации ($C \approx 70\%$) имеют место одинаковые механизмы выхода радикалов инициатора R_i из клетки: вероятность выхода $R_i = (\text{CH}_3)_2\text{C}^{\bullet}\text{C}\equiv\text{N}$ (ДАК) выше, чем $R_i = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}^{\bullet}$ (пероксида бензоила) из-за образования N_2 в клетке в случае ДАК.

Совсем иная ситуация для MMA: значения a_2 оказались, наоборот, меньше, чем a_1 . Так, при 50°C $a_1 = 3.7$, $a_2 = 1.9$; при 60°C $a_1 = 4.2$, $a_2 = 2.3$; при 70°C $a_1 = 2.4$, $a_2 = 1.3$. Видно, что величины a_1 в случае всех трех мономеров достаточно близки с учетом погрешности эксперимента и лежат в интервале 2.5–4.0.

Поскольку выбранные нами параметры $a = (k_i)_C = \sqrt{(k_i)_C = 70\%}$ характеризуют темп падения k_i с ростом C , показывая во сколько раз уменьшилось исходное значение k_i по достижении стадии полимеризационного превращения $C = 70\%$, близость величин a_1 для всех трех мономеров свидетельствует о независимости от природы мономера механизма выхода R_i из клетки в случае ДАК. На-

блюдающееся резкое падение величины a_2 при переходе от стирола и ВА к MMA следует рассматривать как существенное изменение механизма выхода R_i . Наиболее вероятная причина этого изменения – высокая реакционная способность радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}^{\bullet}$ по отношению к метакрильным двойным связям, обеспечивающим дополнительный механизм выхода из клетки “химическим” путем, обсуждавшийся выше. Это подтверждается и сравнением численных значений k_i при $C = 70\%$ для MMA и двух других мономеров (табл. 1–3): в случае MMA они в 3–8 раз выше в исследуемом интервале температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zetterlund P.B., Yamashita S., Yamada B. // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 6. P. 778.
2. Zetterlund P.B., Yamagoe H., Yamada B. // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. № 6. P. 379.
3. Королев Г.В., Березин М.П., Грачев В.П. // Высокомолек. соед. 2007. Т. 49. № 6. С. 949.
4. Королев Г.В., Смирнов Б.Р., Башкирова С.Г., Берлин А.А. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 7. С. 1256.

Rate Constants of Substantial Initiation in Free-Radical Polymerization: A New Method for Determination of Conversion Dependences

G. V. Korolev, M. P. Berezin, and V. P. Grachev

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

e-mail: berezin@icp.ac.ru

Abstract—A new method for determination of the conversion dependence of substantial initiation rate constants $k_i = f(C)$ in free-radical polymerization processes has been developed. On the basis of the known data on $k_{i1} = f(C)$ dependences for initiator I and the kinetic analysis of a single trivial and simple experiment, this method allows one to calculate $k_{i1} = f(C)$ function for any other initiator I_2 under the same conditions (monomer, temperature). The reference experiment includes measurements of polymerization rates in the presence of initiator I_1 in a wide conversion range from 0 to 100% and in the presence of I_2 , on the condition that the rates of initiation are equal $w_{i1} = w_{i2}$, thus ensuring equal initial rates of polymerization. The above-described approach has been approved for the polymerization of styrene, methyl methacrylate, and vinyl acetate initiated with AIBN and benzoyl peroxide.