

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А. 2007, том 49, № 6, с. 949–956

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):542.952

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ ОТ КОНВЕРСИИ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В МАССЕ¹

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

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

Поступила в редакцию 15.06.2006 г.

Принята в печать 14.12.2006 г.

Впервые путем прямых экспериментальных измерений (ингибиторным методом) скорости инициирования в ходе радикальной полимеризации при разной температуре (50, 60 и 70°C) трех наиболее представительных мономеров (стирола, метилметакрилата, винилацетата) в присутствии ДАК в качестве типичного инициатора получен систематический массив данных о зависимости констант скоростей инициирования k_i от конверсии C . Зависимость $k_i = f(C)$ экспоненциальная с резким изменением показателя экспоненты в некоторой критической точке C_{cr} , положение которой на конверсионной шкале коррелирует с кинетическими особенностями полимеризационного процесса каждого из мономеров. Эти данные необходимы для корректировки подходов при разработке нового поколения математических моделей процессов радикальной полимеризации, поскольку в моделях предшествующих поколений величины k_i полагали не зависящими от конверсии. На основе полученных данных обсуждены механизмы некоторых физических процессов в мономер-полимерных системах, определяющих диффузионно-лимитируемые химические превращения. В частности, проведено сооправление факторов, контролирующих диффузионный выход радикалов инициатора из клетки Франка-Рабиновича, и факторов, контролирующих квадратичный обрыв растущих полимерных цепей.

В настоящее время математические (компьютерные) модели процессов радикальной полимеризации используют в научном аспекте как высокоэффективный инструмент исследования детально-го механизма превращения, а в технологическом аспекте – для разработки рациональных режимов эксплуатации промышленных реакторов-полимеризаторов и соответствующих управляющих программ. Базовыми данными для математических моделей служат численные значения констант скоростей k элементарных стадий полимериза-

ции, включающие как минимум стадии инициирования k_i , роста k_p и квадратичного обрыва k_t цепи (в обобщенные модели добавляют также передачу цепи, линейный обрыв на ингибиторах и т.д.). Для неизотермических моделей требуются данные о температурной зависимости констант скоростей.

Многолетнее интенсивное исследование радикальной полимеризации привело к накоплению массива достаточно надежных данных, касающихся k_p и k_t , для большинства наиболее распространенных и технологически значимых виниловых мономеров (в том числе температурную зависимость k в координатах уравнения Аррениуса). Величины k_i для типичных инициаторов (органических перекисей, азодинитрилов и т.п.) также измерены с достаточной точностью. Результаты, касающие-

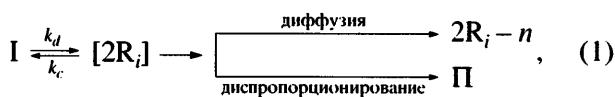
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Московской области (код проекта 04-03-97253 р2004наукоград_а).

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

ся k_i , k_p и k_t , суммированы в известных справочниках [1–3].

Однако в ходе радикальной полимеризации в массе (“блочная полимеризация”) консистенция реакционной среды претерпевает столь существенные изменения, связанные с повышением вязкости из-за накопления полимера, что по тем или иным причинам все константы (i и k_i , k_t , и даже k_p в функции от C), полученные к настоящему времени, являются лишь грубо приближенными, полуколичественными, поскольку при этом использовали нестационарно-кинетические методы, в расчетном аппарате которых фигурируют величины k_i , полагавшиеся не зависимыми от C [4]. Впервые на необходимость учета этого фактора обратили внимание авторы работы [5], однако и они из-за отсутствия данных о $k_i = f(C)$ провели расчеты $k_t = f(C)$ и $k_p = f(C)$ в предположении $k_i = \text{const} = (k_i)_0$, где индекс “0” обозначает $C = 0$. В работах [6, 7] было изучено влияние вязкости среды на параметры инициирования ДАК и пероксид бензоила в растворах ПС в бензоле и CCl_4 (до 20% ПС). Было показано, что увеличение вязкости среды заметно сказывается на скорости распада ДАК [6] и на выходе радикалов из клетки при разложении пероксидов бензоила [7]. Денисов с соавторами [8, 9] на примере диацильных перекисей подробно рассмотрели кинетику термического разложения и выход радикалов в зависимости от соотношения констант возможных элементарных реакций в “клетке” и вне ее в растворах ПС в хлорбензоле с различной вязкостью (0.3–30 сП) и также обнаружили влияние вязкости на k_i . Однако все указанные эффекты были получены в области концентраций полимера, не превышающих 20%. В результате до настоящего времени все математические модели процессов радикальной полимеризации вынужденно содержат эмпирические (подгоночные) параметры, поэтому пригодны лишь для интерполяции и теряют достоверность при экстраполяции [10].

Зависимость $k_i = f(C)$ априори следует из клеточной теории Франка–Рабиновича [11], согласно которой пара радикалов R_i , образующихся при гомолитическом распаде инициатора I по реакции



первоначально столь сближена, что до момента первого диффузионного скачка Δt_i может успеть

прореагировать друг с другом, либо рекомбинируя, либо диспропорционируя (здесь k_d и k_c – константы скорости гомолитического распада I и рекомбинации радикалов соответственно; Π – продукты диспропорционирования; n – суммарное число рекомбинировавших и диспропорционировавших радикалов R_i). Окружающие пару R_i молекулы (стенка клетки, символически изображенная на схеме (1) как $[2R_i]$) представляют собой диффузионное сопротивление, препятствующее выходу R_i из клетки. Поэтому чем меньше молекулярная подвижность среды (антибатная вязкость), окружающей клетку, тем длиннее Δt_i и соответственно меньше вероятность выхода R_i из клетки и, следовательно, меньше доля f выживших радикалов R_i , способных далее инициировать цепи. Иными словами, скорость инициирования для мономолекулярных реакций (1) $w_i = k_i[\Pi]$, где $k_i = 2fk_d$.

Надежные систематические данные о зависимости k_i от C , необходимые для разработки математических моделей нового поколения, в литературе практически отсутствуют. Известны лишь немногочисленные разрозненные исследования [12–17], не решающие проблему.

Цель настоящего исследования – прямое экспериментальное определение зависимости $k_i = f(C)$ для наиболее распространенных инициаторов (ДАК и пероксид бензоила) в среде виниловых мономеров – MMA, стирола и ВА. Представительность выбранного ряда мономеров в научном аспекте связана с систематичностью изменения характера консистентной ситуации: в случае стирола нарастание вязкости с конверсией развивается очень медленно (кинетическая гель-точка, регистрируемая по началу автоускорения, наступает лишь при $C \rightarrow 50\%$); для MMA – более быстро (гель-точка при $C = 15\text{--}20\%$); и наконец, у ВА автоускорение наблюдается с самого начала полимеризации, практически при $C = 0$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA, винилацетат и стирол очищали по стандартной методике и затем перегоняли. ДАК очищали тройной перекристаллизацией. Нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (**ТЕМПО**) очищали возгонкой. Для моделирования соответствующей конверсии получали полимеры MMA, стирола и винилацетата различ-

ной ММ. Молекулярно-массовые характеристики полимеров приведены в табл. 1. Скорость инициирования w_i определяли ингибиторным методом по периоду индукции τ , используя в качестве ингибитора ТЕМПО. Кинетику ингибированной полимеризации регистрировали на микрокалориметре ДАК-1-1 при 50, 60 и 70°C. Готовили растворы полимеров ПММА, ПВА и ПС разной концентрации в соответствующих мономерах с добавкой ДАК и ТЕМПО. Отношение [ТЕМПО] к [ДАК] было одинаковым для всех растворов полимеров и равным 0.05. Таким образом, если бы константа скорости инициирования k_i не зависела от конверсии, то период индукции оставался бы постоянным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сущность ингибиторного метода, с помощью которого определяли w_i , заключается в измерении так называемого периода индукции τ , появляющегося на кинетических кривых скорость полимеризации w -время t в присутствии достаточно высокоэффективных ингибиторов X. Критерием эффективности служит параметр $k_x/k_p > 1$, где k_x – константа скорости линейного обрыва цепей



Здесь R – радикал-носитель цепи, μ – стехиометрический коэффициент ингибитора (число радикалов, погибающих при взаимодействии с одной молекулой X), Π – неактивные продукты.

При соблюдении условия

$$\frac{\mu k_x[X]}{\sqrt{w_i k_t}} \geq 10, \quad (3)$$

согласно известной теории цепных неразветвленных реакций, практически все растущие цепи обрываются по реакции (2), так что вкладом квадратичного обрыва цепей, составляющим при выполнении условия “полного” линейного обрыва (3) менее 1%, можно пренебречь. Очевидно, что в этом случае вещество X может служить счетчиком свободных радикалов, если имеется возможность регистрации кинетики его расходования, поскольку

$$-\frac{d[X]}{dt} = k_x[R][X], \quad (4)$$

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров, использованные для моделирования полимеризационного процесса

Полимер	M_n	M_w/M_n
ПС	8000	3.50
	149000	2.05
ПВА	10500	3.81
	44500	8.49
ПММА	3330	1.54

а псевдостационарная концентрация радикальносителей цепи в условиях полного линейного обрыва следует уравнению

$$[R] = \frac{w_i}{\mu k_x[X]}, \quad (5)$$

что приводит к простой расчетной формуле

$$-\frac{d[X]}{dt} = \frac{w_i}{\mu} \quad (6)$$

или

$$\mu[X] = \mu[X]_0 - w_i t \quad (6')$$

Скорость полимеризации $w = k_p[M][R]$ с учетом уравнений (5) и (6') в ходе периода индукции (точнее его следует называть периодом ингибирования), пока соблюдается условие полного линейного обрыва, определяется выражением

$$\frac{w}{[M]} = \frac{k_p w_i}{k_x(\mu[X]_0 - w_i t)} \quad (7)$$

или в спрямляющих координатах

$$\left(\frac{w}{[M]} \right)^{-1} = \frac{\mu k_x [X]_0}{k_p w_i} - \frac{k_x}{k_p} t \quad (7')$$

Уравнение (7') по существу единственный точный и строго обоснованный способ определения w_i из данных по кинетике ингибированной полимеризации (ингибиторный метод), поскольку ранее применявшимся методы расчета w_i по формуле

$$w_i = \frac{\mu[X]_0}{\tau} \quad (8)$$

являются лишь грубо приближенными. Действительно, величина τ так, как ее определяли исследователи (по резкому увеличению w в конце τ ,

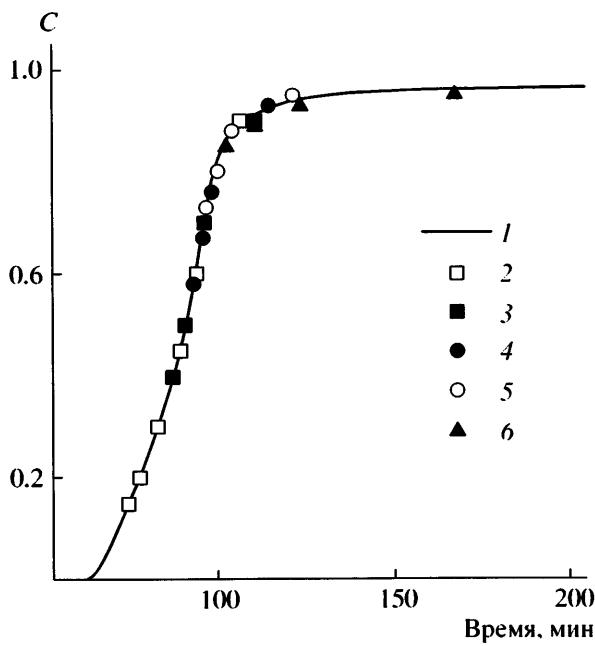


Рис. 1. Кинетика полимеризации ВА в присутствии ПВА. $T = 60^\circ\text{C}$. $[\text{ДАК}] = 0.04$ моль/л. $[\text{ПВА}] = 0$ (1), 15 (2), 40 (3), 58 (4), 73 (5) и 85% (6).

вследствие перехода от полного линейного обрыва сначала к смешанному, а затем к чисто квадратичному обрыву цепей), зависит от выраженностии "скачка" в переходной области. А поскольку ширина переходной зоны достаточно велика, соответственно велика и погрешность измерения τ . Поэтому применяли различные подходы для уменьшения такой погрешности; наиболее удачным следует считать метод Тюдеша [18].

Высокая чувствительность используемой нами прецизионной кинетической калориметрии позволяет измерять w в течение τ и таким образом решить проблему неопределенности и субъективности регистрации конца τ : можно либо определять w_i непосредственно по уравнению (7'), либо же точно регистрировать τ экстраполяцией прямой (7') в область больших t до пересечения с абсциссой. Точка пересечения в этом случае объективно и строго определяет конец периода индукции (обозначим его как τ'). Далее можно пользоваться формулой (8) в виде (8'):

$$w_i = \frac{\mu[X]_0}{\tau'} \quad (8')$$

но только при условии, что вещественный инициатор не успевает в течение τ' заметно израсходо-

ваться, т.е. при условии $w_i = \text{const}$ в интервале $0 \leq t \leq \tau'$. Иными словами, с выбранным для исследования инициатором можно работать лишь в температурном интервале, отвечающим условию $\tau' \ll (k_d)^{-1}$. Если же это условие не соблюдено, то формулы (8) и (8') сильно усложняются:

$$\int_0^{\tau'} w_i dt = \mu[X]_0, \quad (9)$$

где

$$w_i = (w_i)_0 e^{-k_d t} \quad (10)$$

Подставляя (10) в (9) и интегрируя, получим

$$(w_i)_0 = \frac{\mu[X]_0 k_d}{1 - e^{-k_d \tau'}} \quad (11)$$

Из уравнения (11) следует, что для определения w_i в условиях $w_i \neq \text{const}$ по величине τ' необходимо также и численное значение k_d . Величины k_d для наиболее широко используемых инициаторов известны и вошли в соответствующие справочники (см., например, работу [1]). При измерениях w_i мы пользовались уравнением (7') и лишь в некоторых случаях уравнением (11). В качестве ингибитора X применяли стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО, для которого $\mu \approx 1$.

Стадии полимерационного процесса с конверсией $C_i > 0$ моделировались растворами полимеров в собственном мономере. Правомерность такого моделирования экспериментально подтверждена сравнением серии кинетических кривых в координатах $C-t$ для неингибитированной полимеризации, полученных при различных концентрациях загущающей добавки полимера C_i , с контрольной кинетической кривой в тех же координатах, полученной в обычном режиме полимеризации (т.е. при $C_i = 0$). Оказалось, что все кривые с добавкой $C_i > 0$ в пределах погрешности измерений хорошо совмещаются с контрольной кривой при условии, что за суммарную величину конверсии C принимается текущая конверсия плюс концентрация полимера-добавки (см. типичный пример на рис. 1).

Было обнаружено также, что варьирование ММР полимера (табл. 1) в модельных системах заметно не влияет на кинетику полимеризации.

Это обозначает, что фактором, контролирующим вероятность выхода радикалов инициатора из клетки, служит лишь содержание полимера в модельной системе, а не его ММР.

В методическом плане такой результат избавляет от необходимости при моделировании глубоких стадий полимеризации введение полимерных добавок варьировать и соответствующие молекулярно-массовые характеристики, что значительно упрощает процедуру.

Было обнаружено, что в случае инициаторов типа органических перекисей имеют место реакции побочного взаимодействия как с ТЕМПО, так и с другими ингибиторами (например, с бензохиноном), искажающие результаты измерений w_i . Это привело к необходимости разработки новых подходов, позволяющих обойти затруднения подобного рода, что было успешно осуществлено в работе [19]. В случае азодинитрилов, типичным представителем которых является исследованный в настоящей работе инициатор ДАК, никаких побочных эффектов не наблюдалось.

Результаты определения величин k_i при 60°C по данным прямых экспериментальных измерений w_i на различных стадиях полимеризации для ДАК, представлены на рис. 2. Экспериментально измеренные величины $k_i = f(C)$ для всех температур (50, 60 и 70°C) суммированы в табл. 2. На рис. 2 видно, что численное значение k_i падает с увеличением конверсии C по экспоненциальному закону. При этом показатель экспоненты, оставаясь вначале (в интервале $0 \leq C < C_{cr}$) постоянным, в окрестности какого-то критического значения C_{cr} возрастает, достигая нового постоянного значения. Такое достаточно резкое изменение темпа падения k_i с ростом C по достижении определенной величины C_{cr} наблюдается для всех трех исследованных мономеров, для каждого из которых существует свое собственное значение C_{cr} . По величине C_{cr} полимеризационные системы располагаются в следующий ряд: стирол < MMA < ВА. В этом же ряду увеличивается показатель экспоненты, характеризующий темп падения k_i с ростом C , в интервале $0 \leq C \leq C_{cr}$. Темп уменьшения k_i при $C > C_{cr}$ в пределах точности эксперимента совпадает для всех трех мономеров. Следует отметить, что значение k_i для стирола в интервале $0 \leq C \leq C_{cr}$ остается практически постоянным до конверсии 60%, в то время как в работах [6–9] было обнаружено влияние вязкости на параметры скорости инициирования в растворах, содержа-

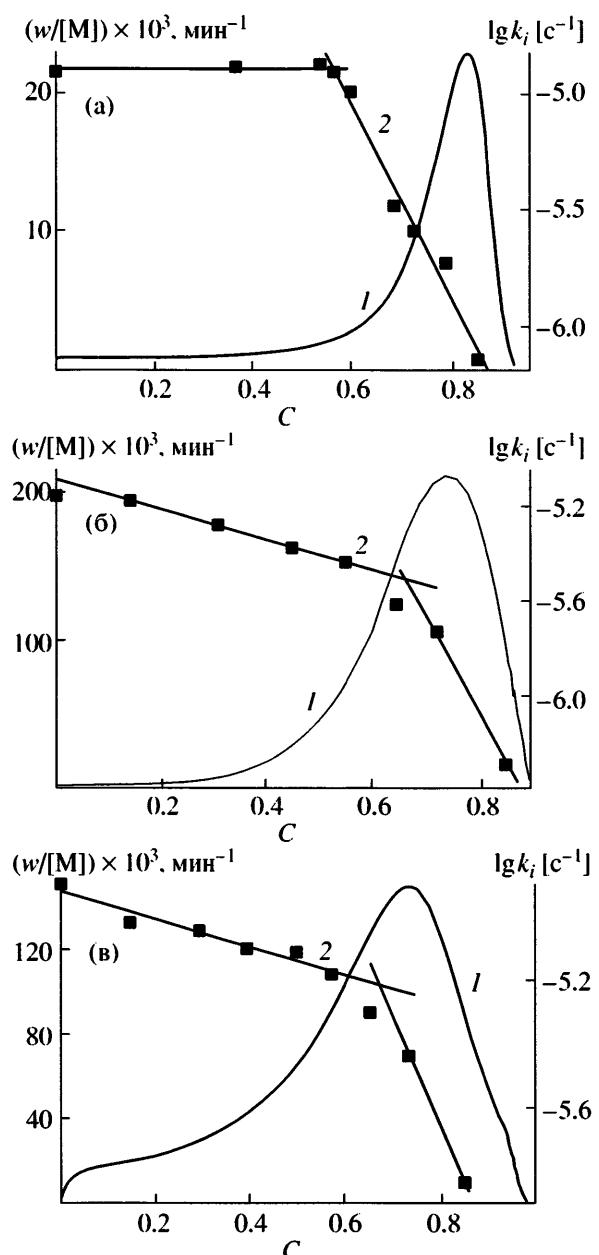


Рис. 2. Сравнение конверсионной зависимости константы скорости инициирования k_i (1) и приведенной скорости $w/[M]$ (2) при полимеризации стирола (а), MMA (б) и ВА (в). $T = 60^\circ\text{C}$. [ДАК] = 0.04 моль/л.

щих до 20% ПС. Видимо, в нашем случае наличие мономера в реакционной системе существенно влияет на механизм выхода радикалов инициатора из клетки, и наряду с диффузионным механизмом уже на ранних стадиях полимеризации проявляется вклад радикально-акцепторного.

В аспекте математического моделирования полимеризационных процессов систематический

Таблица 2. Константы скорости k_i и эффективности f инициирования для ДАК при полимеризации ММА, стирола и ВА при различных конверсиях и температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$C, \%$	$k_i \times 10^6, \text{ л/моль с}$		f	$C, \%$	$k_i \times 10^6, \text{ л/моль с}$		f	$C, \%$	$k_i \times 10^6, \text{ л/моль с}$		f
		ММА				стирол				ВА		
50	0	4.55	0.76	0	4.80	0.80	0	4.87	0.81			
	10.26	4.71	0.78	9.43	5.51	0.92	29.77	4.23	0.70			
	24.95	4.83	0.80	25.01	5.66	0.94	40.52	4.00	0.67			
	38.14	3.79	0.63	40.29	4.85	0.81	48.05	3.48	0.58			
	52.10	3.08	0.51	49.44	3.95	0.66	61.66	2.63	0.44			
	57.26	2.66	0.44	56.95	3.20	0.53	72.23	1.70	0.28			
	64.98	1.92	0.32	69.25	2.23	0.37	80.17	0.87	0.14			
	78.82	0.97	0.16	75.79	2.17	0.36	—	—	—			
	—	—	—	85.35	0.56	0.09	—	—	—			
60	0	6.97	0.29	0	13.21	0.55	0	12.63	0.52			
	14.00	6.64	0.27	0	12.24	0.51	12.48	10.00	0.41			
	31.00	5.22	0.22	36.81	13.15	0.54	31.94	9.34	0.30			
	45.10	4.20	0.17	53.86	13.60	0.56	40.42	8.00	0.33			
	55.20	3.65	0.15	56.66	12.50	0.52	48.79	8.00	0.27			
	64.56	2.42	0.10	60.00	10.25	0.42	71.27	3.12	0.13			
	71.89	1.85	0.08	68.62	3.28	0.14	79.77	1.95	0.08			
	—	—	—	72.44	2.60	0.11	—	—	—			
	—	—	—	78.61	1.89	0.08	—	—	—			
70	0	48.57	0.54	0	40.51	0.45	0	46.27	0.52			
	25.12	49.90	0.57	7.95	49.24	0.55	31.31	38.49	0.43			
	47.34	52.51	0.58	26.33	46.20	0.51	37.73	37.19	0.41			
	62.53	51.33	0.57	40.16	37.06	0.41	51.6	29.17	0.32			
	69.47	37.03	0.41	53.17	28.41	0.32	63.27	21.93	0.24			
	78.71	7.47	0.08	59.94	26.26	0.29	69.77	19.03	0.21			
	—	—	—	66.61	19.49	0.22	80.47	11.43	0.13			
	—	—	—	76.44	12.60	0.14	—	—	—			

массив данных, приведенный в табл. 2 и впервые полученный в результате прямых экспериментальных измерений, является базой для корректировки подходов при разработке нового поколения моделей.

Кроме того, эти результаты, несомненно, пригодны в качестве источника информации о физических процессах в мономер-полимерных системах, контролирующих диффузионно-лимитируемые химические превращения.

Ниже рассмотрены некоторые аспекты подобной информации. Отсутствие заметного влияния M_n позволяет судить о масштабной шкале молекулярной подвижности, контролирующей диффузионный выход радикалов инициатора из клет-

ки, в полимер-мономерных реакционных системах. Очевидно, что контролирующим фактором в данном случае является не крупномасштабная подвижность, связанная с перемещением целых полимерных цепей и ответственная за так называемую “макрорязкость” (пропорциональную произведению молекулярной массы полимера в степени $\alpha > 1$ и его концентрации в степени $\beta > 1$), а значительно более мелкомасштабная (“микрорязкость”), связанная с сегментальным или даже еще более мелкомасштабным молекулярным движением (например, β -релаксация).

Обратимся к рис. 2, где сопоставлены конверсионные зависимости скоростей полимеризации и констант скоростей инициирования. Известно,

что автоускорение в ходе радикальной полимеризации виниловых мономеров связано с переходом в диффузионную область реакции квадратичного обрыва растущих полимерных цепей (так называемый гель-эффект). Приняв за гель-точку конверсию C_g , при которой происходит резкое изменение скорости полимеризации на кривой $\lg(w/[M]) = f(C)$ (см. рис. 3 для MMA), получим для ВА, MMA и стирола следующие величины C_g : 13, 23 и 53%. Сопоставим далее численные значения C_g с "критической" конверсией $C_{cr} = 67, 66$ и 57% в том же ряду мономеров ВА, MMA, стирол (при C_{cr} происходит, судя по изломам конверсионных зависимостей $k_i = f(C)$, резкое изменение факторов, контролирующих диффузию радикалов инициатора из клетки). Сопоставление показывает, что диффузионное торможение квадратичного обрыва растущих полимерных цепей в случае MMA и особенно ВА развивается значительно раньше (в конверсионной шкале), чем диффузионное торможение выхода из клетки. Для стирола качественно картина та же, но количественно разность $C_{cr} - C_g$ меньше. Очевидно, что во всех трех случаях проявляется разномасштабность молекуллярной подвижности, контролирующей оба процесса: более крупномасштабной для обрыва цепей и более мелкомасштабной для выхода из клетки.

Следует обратить внимание еще на одну особенность – наклон прямых конверсионной зависимости эффективности инициирования до точки излома, характеризующий темп уменьшения k_i с ростом конверсии. В случае стирола, для которого гель-ускорение начинается лишь на очень глубоких стадиях полимеризации ($C_g \geq 60\%$), темп уменьшения k_i самый низкий ($k_i \approx \text{const}$), в то время как в случае MMA и особенно ВА, для которых автоускорение наблюдается начиная с малых конверсий ($C_g = 15-20\%$ и $\sim 0\%$), величина k_i уменьшается с ростом C в достаточно быстром темпе. Следовательно, мелкомасштабная молекуллярная подвижность в случае стирола не замораживается до очень глубоких стадий полимеризации ($C_{cr} \approx 60\%$), а в случае MMA и ВА замораживание начинается с самых ранних стадий. Эта обнаруженная нами особенность служит основанием для предположения о заметном вкладе мелкомасштабной молекуллярной подвижности в крупномасштабный процесс диффузионного обрыва цепей. До сих пор оставалось непонятным (и существующие теории гель-эффекта не добавляли ясности), почему в случае стирола начало гель-

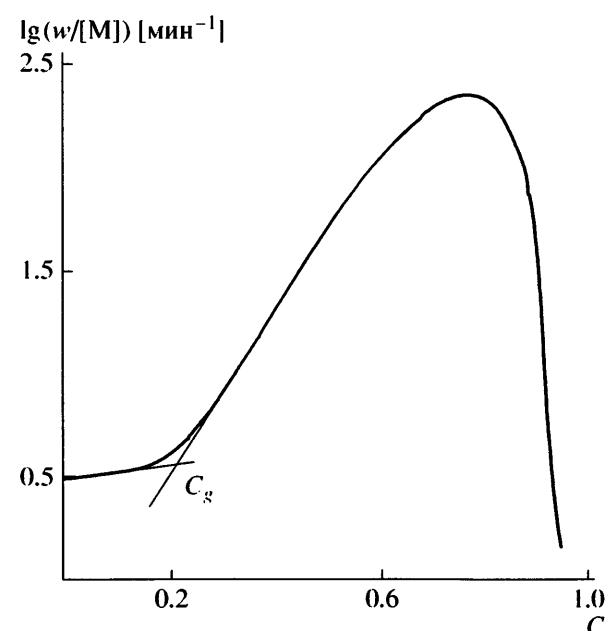


Рис. 3. Зависимость $\lg(w/[M])$ от конверсии при полимеризации MMA. $T = 60^\circ\text{C}$. [ДАК] = 0.04 моль/л.

ускорения так сильно сдвинуто в сторону больших C по сравнению с другими виниловыми мономерами. Полученный нами результат сужает область поиска ответа на этот вопрос: в дальнейшем необходимо понять, почему именно в случае стирола в полимер-мономерных растворах высокий уровень мелкомасштабной молекуллярной подвижности сохраняется даже в области очень высоких концентраций полимера. Одним из гипотетических вариантов ответа является специфика диполь-дипольных взаимодействий, имеющих место в ВА и MMA и отсутствующих у стирола. Диполь-дипольные взаимодействия сложноэфирных атомных групп в полимерных цепях ВА и MMA достаточно легко реализуются в виде межцепных связей, замораживающих молекуллярную подвижность. Реализации способствует отсутствие строгой стерической регламентации данного процесса из-за симметричности силового поля диполей. Поэтому с увеличением концентрации полимер-мономерного раствора объемная концентрация межцепных диполь-дипольных связей возрастает практически пропорционально числу диполей в полимерных цепях, т.е. пропорционально C .

В случае стирола межцепные связи образуются за счет фенил-фенильных взаимодействий. Такой процесс является строго стерически регламентированным: интенсивность обменного взаи-

модействия двух ароматических колец очень сильно зависит от их пространственной взаимоориентации, поэтому межцепные связи реализуются лишь при компланарности с совмещением плоскостных осей. С повышением концентрации полимер-мономерных растворов увеличение числа центров сильных ММВ (ароматических колец), связанных в цепи (положительный эффект), сопровождается ростом стерических затруднений для взаимоориентации (отрицательный эффект), и в результате темп реализации обменных взаимодействий в виде межцепных связей оказывается сравнительно медленным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
2. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М., Беселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
3. Polymer Handbook / Ed. by Brandup J., Immergut E.H. New York; London; Sydney: Wiley, 1963.
4. Гладышев Г.П., Гибов К.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата: Наука, 1968.
5. Hayden P., Melville H. // J. Polym. Sci. 1960. V. 43. № 141. P. 201.
6. Мессерле П.Е., Рафиков С.Р., Гладышев Г.П. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. № 1. С. 158.
7. Гладышев Г.П., Мессерле П.Е., Омаров Т.Т. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 5. С. 1093.
8. Иванчев С.С., Скубилина Л.В., Денисов Е.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 9. С. 706.
9. Денисов Е.Т., Иванчев С.С., Зборицк Л.А., Золотова Н.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 7. С. 1500.
10. Korolev G., Grachov V., Irzhak V., Estrin Ya., Kazakov A. // e-Polymers. 2004. L1507. 40 IUPAC Int. Symp. on Macromolecules "MACRO 2004".
11. Frank J., Rabinowitsch E. // Trans. Faraday Soc. 1934. V. 30. № 152. P. 120.
12. Achilias D.S., Kiparissides C. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 14. P. 3739.
13. Zetterlund P.B., Yamauchi S., Yamada B. // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 6. P. 778.
14. Zetterlund P.B., Yamazoe H., Yamada B. // Macromol. Theory and Simulations. 2003. V. 12. № 6. P. 379.
15. Ng S.C., Chee K.K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 2. P. 409.
16. Szafko J., Feist W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 10. P. 1643.
17. Talat-Erben M., Bywater S. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 14. P. 3712.
18. Тюдеш Ф. Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов. М.: Мир, 1966.
19. Королев Г.В., Березин М.П., Грачев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 6. С. 1145.

Free-Radical Vinyl Polymerization in Bulk: Conversion Dependence of Initiation Efficiency

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—The systematic array of data concerning the conversion C dependence of initiation rate constants k_i has been collected for the first time via direct experimental measurements (via the inhibitor method) of the rate of initiation in the course of free-radical polymerization carried out at various temperatures (50, 60, and 70°C) for three most representative monomers (styrene, methyl methacrylate, and vinyl acetate) in the presence of AIBN as a typical initiator. The $k_i = f(C)$ dependence demonstrates an exponential behavior with a sharp change in the exponent at a certain critical point C_{cr} whose position on the conversions scale correlates with the kinetic features of polymerization for each of the monomers. The results of this study are necessary for correction of approaches useful for development of a new generation of mathematical models of free-radical polymerization processes, since, in terms of previously advanced models, the values of k_i are assumed as conversion-independent. On the basis of the experimental data, the mechanisms of some physical processes that occur in monomer-polymer systems and determine diffusion-controlled chemical transformations are discussed. Specifically, factors controlling the diffusion exit of initiator radicals from the Franck–Rabinowitch cage and factors governing the bimolecular termination of growing polymers chains are compared.