

УДК 541.64; 547.15; 547,914,1

ГЕТЕРОФАЗНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

В. А. Попов и Г. П. Гладышев

В обзоре рассмотрены особенности гетерофазной полимеризации различных мономеров, влияние гетерогенизации среды и некоторых физических факторов на скорость полимеризации, молекулярный вес полимеров и состав сополимеров. Обобщены литературные данные по морфологической структуре выделяющейся полимерной фазы. Обсуждаются взгляды различных авторов на механизм гетерофазной полимеризации. Критически рассмотрены кинетические схемы и модели гетерофазной полимеризации.

Библиография — 164 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	273
II. Кинетические и некоторые другие особенности полимеризации с выделением новой фазы	274
III. Морфология полимерной фазы	286
IV. Теория и кинетические схемы гетерофазной полимеризации	287

I. ВВЕДЕНИЕ

Одной из хорошо изученных химических реакций является радикальная полимеризация, количественная теория которой была разработана еще в 40-х—50-х годах. Однако и в этой области существует ряд процессов, течение которых отклоняется от законов идеальной радикальной полимеризации и строгий кинетический анализ которых представляет трудную задачу.

К числу этих процессов относится радикальная гетерофазная полимеризация, которая характеризуется выделением образующегося полимера в новую фазу и одновременным протеканием элементарных реакций роста (и обрыва) цепей в пространственно разделенных, но могущих сообщаться жидкой или газообразной и твердой фазах. Полимеризация таких винильных соединений, как акрилонитрил, акриловая и метакриловая кислоты, этилен и его галоидзамещенные — винилхлорид, винилиденхлорид, винилбромид, тетрафторэтилен, трифторметилэтилен и др. сопровождается всеми особенностями, характерными для гетерофазной полимеризации. Появлением новой фазы отличается ω -полимеризация и сополимеризация некоторых мономеров (например, стирола и малеинового ангидрида, метилметакрилата и метакриловой кислоты), а также полимеризация обычных мономеров (стирола, метилметакрилата, винилацетата и др.) в средах, не растворяющих полимеры.

Методом гетерофазной полимеризации получают ряд технически важных полимеров и сополимеров. В последние годы разработан и внедрен в промышленность способ получения поливинилхлорида в массе, обладающего улучшенными механическими свойствами, высокой чистотой и атмосферостойкостью^{1–5}. Однако трудность регулирования температурного режима на глубоких стадиях реакции из-за малой теплопроводности твердой полимерной фазы ограничивает применение данного метода для других мономеров.

Изучение гетерофазной радикальной полимеризации паряду с чисто практическим представляет также большой научный интерес. Вследствие этого гетерофазной полимеризации посвящено большое число исследований, часть которых освещена в ряде монографий и обзоров^{6–10}. Но поскольку эти обзоры касаются лишь полимеризации отдельных мономеров и обобщают результаты ранних работ, нам представлялось целесообразным систематизировать накопившийся обширный материал. Кроме того, в последние годы достигнуты определенные успехи в интерпретации кинетических данных и изучении морфологии полимерной фазы, позволившие в значительной мере понять механизм гетерофазной полимеризации и создать качественные и полукачественные теории, в целом удовлетворительно описывающие ее особенности.

В настоящей статье освещены также результаты некоторых ранних работ, не рассмотренные в упомянутых обзорах, но представляющие большой интерес в свете современных воззрений. Из рассмотрения исключены вопросы, связанные с ω -полимеризацией, поскольку они достаточно полно освещены в ряде монографий^{6, 11}.

II. КИНЕТИЧЕСКИЕ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ВЫДЕЛЕНИЕМ НОВОЙ ФАЗЫ

1. Влияние гетерогенизации системы на скорость и степень полимеризации

Уже первые работы^{6, 12, 13} по кинетике полимеризации акрилонитрила и винилхлорида в массе выявили ее существенные отличия от кинетики гомогенной полимеризации обычных винильных мономеров: в первом случае реакция характеризуется автоускорением с начальных моментов времени, более высокими средними скоростями и молекулярными весами образующихся полимеров. Эти аномальные явления, как было показано, обусловлены выделением нерастворимого полимера в ходе реакции. В работах последних лет автокатализический характер кинетических кривых отмечен для многих мономеров, полимеризующихся гетерофазно в массе или в осадительных средах — винилиденхлорида¹⁴, этилена^{15, 16}, тетрафторэтилена^{17, 18}, акриловой¹⁹ и метакриловой кислот²⁰, стирола²¹, акриламида²² и других^{23, 24}. Например, Риска, Колински и Лим²⁵ наблюдали появление ускорения реакции с момента гетерогенизации полимеризационной системы винилхлорида в диэтилоксалате. Период ускорения зависит от физических и химических свойств среды и может протекать до 2—3% (как в случае акриловой и метакриловой кислот) или до значительно больших конверсий — 40% и выше (как, например, для винилхлорида).

Гетерофазная полимеризация отличается и образованием полимеров с более высокими молекулярными весами. На рис. 1 показана зависимость степени полимеризации винилхлорида в тетрагидрофуране (ТГФ) от начальной концентрации мономера в растворе²⁶. При концентрации мономера выше 9 моль/л образующийся полимер выделяется из раствора, и молекулярный вес его резко возрастает при дальнейшем увеличении количества мономера в ТГФ.

Если константа передачи цепи на мономер невелика, то обычно степень полимеризации возрастает с конверсией^{15, 16, 27–29}.

Указанные аномальные явления при гетерофазной полимеризации (автоускорение, высокие средние скорости реакции и молекулярные веса полимеров) обычно объясняются уменьшением скорости обрыва растущих цепей вследствие низкой подвижности макрорадикалов в твердой

фазе. Из теории растворов высокомолекулярных соединений известно³⁰, что макромолекула в растворе, обладая значительной свободой вращения отдельных звеньев друг относительно друга, свертывается в клубок. Структура этого клубка зависит от растворяющей способности среды. В «хороших» растворителях этот клубок имеет очень рыхлую структуру и заполнен на 95—99% молекулами растворителя^{9, 31}. В средах, не растворяющих полимер, макромолекула и макрорадикал выделяются из раствора в виде плотного клубка, доступ к активному радикальному центру в котором сильно затруднен (макрорадикал окклюдиран). Последую-

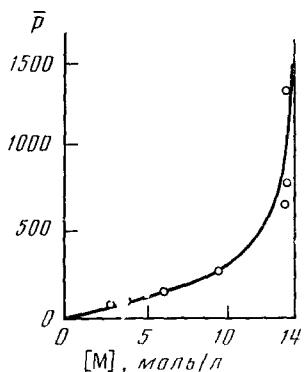


Рис. 1. Зависимость степени полимеризации (винилхлорида) от начальной концентрации мономера $[M]$ в ТГФ

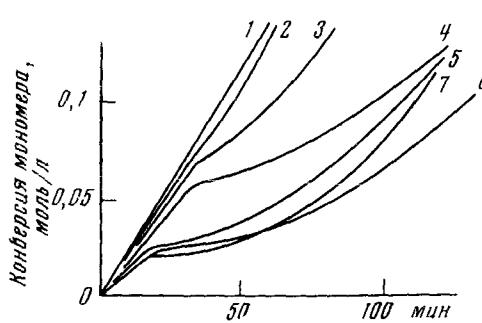


Рис. 2. Полимеризация винилхлорида в диэтилоксалате при 25°. Концентрация мономера увеличивается от 9,81 моль/л (1) до 13,05 моль/л (6). В точках излома кривых выделяется полимерная фаза

щая агрегация макромолекул в полимерные частицы способствует дальнейшему блокированию макрорадикалов и снижению скорости обрыва цепей — по некоторым данным³² константа скорости обрыва может уменьшаться на 5—6 порядков. Если считать, что скорость роста цепи не изменяется или изменяется незначительно из-за большой подвижности малых молекул мономера, то становится понятным, почему с появлением твердой фазы скорость полимеризации возрастает.

При уменьшении молекулярного веса полимера и введении активных передатчиков цепи эффект автоускорения ослабляется, что связано с меньшей окклюзией макрорадикалов, выходом малых радикалов, возникших в результате реакции передачи цепи, из полимерных частиц в жидкую фазу и повышением скорости реакции обрыва^{6, 33, 34}.

Следует упомянуть, что имеются работы³⁵, в которых указанная точка зрения на природу автоускорения гетерофазной полимеризации (окклюдирование активных концов макрорадикалов) используется и для качественного объяснения «гель-эффекта» при полимеризации некоторых винильных мономеров на глубоких стадиях превращения.

Однако исследования последних лет показали, что при гетерогенизации среды большое влияние на скорость полимеризации оказывает морфологическая структура полимерной фазы, ее набухаемость, проницаемость полимерных агрегатов, физическая адсорбция молекул мономера в твердой фазе и т. п. Во многих случаях в момент гетерогенизации среды наблюдается не ускорение, а замедление реакции полимеризации, что указывает на влияние этих физических факторов не только на реакцию обрыва, но и на реакцию роста цепей. Так, Риска, Колински и Лим²⁵, изучая полимеризацию винилхлорида в растворах диэтилоксалата и

2,4-дихлорпентана, наблюдали при переходе реакции из гомогенной в гетерогенную область стадию внезапного падения скорости, которая затем быстро нарастала с конверсией (рис. 2). В присутствии эффективного агента переноса цепи — тетрабромметана — в гетерогенных условиях отмечено повышение отношения скорости передачи цепи на СBr₄ к скорости ее роста. На основании этого авторы²⁵ заключают, что переход в гетерогенную область сопровождается уменьшением скорости роста цепи вследствие свертывания нерастворимых макрорадикалов в клубок и их последующей ассоциации, что затрудняет доступ молекул мономера

в полимерные агрегаты и уменьшает их локальную концентрацию вблизи активных радикальных центров. По приближенным расчетам Бемфорда, Джэнкинса и сотр.³⁶ такая локальная концентрация акрилонитрила составляет 1/180 часть от макроконцентрации мономера в системе. В то же время авторы²⁵ считают, что скорость обрыва в момент гетерогенизации изменяется в меньшей степени — вследствие сближения активных концов при ассоциации. Но с повышением количества полимера скорость реакции нарастает с конверсией, т. е. проявляется эффект ускорения, что связано с дальнейшим блокированием макрорадикалов и большим влиянием твердой фазы на обрыв, чем на их рост.

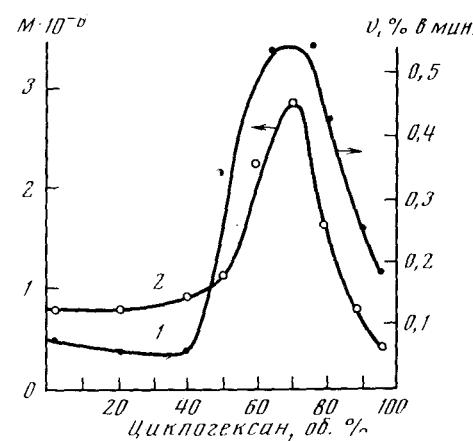


Рис. 3. Зависимость максимальной скорости полимеризации метилметакрилата (1) и молекулярного веса полимера (2) от разбавления мономера циклогексаном. Температура 55°

Таламини и сотр.³⁷ наблюдали уменьшение начальной скорости гетерофазной полимеризации винилхлорида в ТГФ и 1,2-дихлорэтане с повышением концентрации мономера. Средняя же скорость реакции, измеренная после некоторой конверсии, всегда оказывалась выше, чем в гомогенной среде, вследствие автокатализа.

Некоторое падение начальной скорости при переходе к гетерогенной среде отмечено при полимеризации акрилонитрила в диметилформамиде (ДМФ) и этиленкарбонате³⁸ и акриловой кислоты в метаноле³⁹. Экстремальная зависимость максимальной скорости полимеризации от количества осадителя получена для системы метилметакрилат в циклогексане^{40, 41} (рис. 3). Эти результаты авторы объясняют влиянием на элементарные реакции набухаемости полимерной фазы, проницаемости полимерных агрегатов и доступности активных центров. Так как эти факторы зависят от типа полимера и растворителя (или осадителя), то вид зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера (или осадителя) различен для отдельных мономеров (винилхлорид, акриловая кислота, акрилонитрил, метилметакрилат)³⁷⁻⁴¹. При значительном содержании осадителя полимерная фаза является слабо набухшей, и реакции роста в ней затормаживаются вследствие уменьшения локальной концентрации мономера и его подвижности в малопроницаемом агрегате. Добавление растворителя вызывает набухание агрегата, что ускоряет диффузию молекул мономера и повышает скорость полимеризации внутри набухших частиц. Однако при высоком содержании растворителя превалирующей роль играет увеличение подвижности макрорадикалов

и скорости обрыва растущих цепей. Соответственно молекулярный вес полимеров изменяется симбатно со скоростью полимеризации^{37, 38, 40} (рис. 3).

Несколько иные кинетические закономерности наблюдаются при полимеризации в осадителе (циклогексане) акрилонитрила, акриловой и метакриловой кислот, полимеры которых, в отличие от полиметилметакрилата, несовместимы со своими мономерами^{41, 42}. В этом случае скорости реакции монотонно уменьшаются с разбавлением циклогексаном, так как десуп молекул мономера к окклюдированным макрорадикалам затруднен из-за несовместимости полимера и мономера и малой набухаемости полимера в реакционной среде.

Влиянием набухаемости и подвижности макроцепей на реакции роста и обрыва цепей объясняется и необычная экстремальная зависимость степени полимеризации акрилонитрила от температуры химически инициированной реакции, которую впервые наблюдали Бемфорд и Джелкинс¹³, Томас и Пеллон¹²:

Температура, °С	30	40	50	60	70	80	90	100
Средний молекулярный вес · 10 ⁻⁵	4,3	6,25	8,64	10,73	6,36	3,76	2,17	1,38

Позднее подобные результаты получены при γ-ионизированной полимеризации акрилонитрила⁴³ и этилена⁴⁴.

Для винилхлорида в области 33—85° аномального температурного эффекта не замечено⁴⁵, что связано с высокой константой передачи цепи на мономер. Однако, исследуя его полимеризацию при более низких температурах, Таламини и Видотто⁴⁶ нашли, что максимум молекулярного веса достигается при —30°. По мнению авторов⁴⁷, причиной подобной температурной зависимости является различная степень кристалличности полученных образцов.

Бемфорд и сотр.⁴⁸ рассмотрели некоторые случаи вторичной полимеризации мономеров, инициированной макрорадикалами, образовавшимися при полимеризации акрилонитрила (ПАН) в массе. Разнообразие полученных кинетических кривых определяется сложной взаимозависимостью набухаемости ПАН, скорости диффузии макрорадикалов и молекул мономера и кинетических характеристик процесса.

Методом прецизионной дилатометрии обнаружена прерывность в скоростях полимеризации винилхлорида в массе при конверсиях менее 1%⁴⁹. Изучение морфологической структуры выделяющейся твердой фазы позволило объяснить это падение скорости полимеризации влиянием агрегации макромолекул, наступающей при указанных степенях превращения, на элементарные реакции роста и обрыва цепей.

Таламини с сотр.^{37, 38} рассмотрели с количественной стороны влияние гетерогенизации среды на снижение начальной скорости полимеризации. Реакция стартует и продолжается в растворе до тех пор, пока концентрация полимера не достигает значения, при котором система разделяется на две фазы. Одна из них обогащается, а другая обедняется полимером (назовем эти фазы соответственно концентрированной и жидкой). В предположении стационарного состояния получено следующее выражение для соотношения концентраций радикалов в гетерогенной и гомогенной системах до разделения фаз (Y):

$$Y = f_{ж}^{1/2} \cdot v_{ж}^{1/2} + \left(\frac{k_{ож}}{k_{ок}} \right)^{1/2} \cdot (1 - f_{ж})^{1/2} \cdot (1 - v_{ж})^{1/2} \quad (1)$$

где $k_{ож}$ и $k_{ок}$ — константы скорости обрыва цепи в жидкой и конденсированной фазах соответственно; $v_{ж}$ — объемная доля жидкой фазы, $f_{ж}$ — доля радикалов, образующихся за единицу времени в жидкой фазе.

Уравнение (1) справедливо и для соотношения скоростей полимеризации в гетерогенной и гомогенной системах в предположении неизменности констант скоростей роста.

Если $f_{ж} < v_{ж}$ (растущие радикалы и полимерные молекулы лучше растворимы в концентрированной фазе) и $k_{ок} < k_{ож}$, то макрорадикалы в момент разделения фаз переходят в концентрированную фазу, Y меньше 1 и скорость полимеризации падает. Добавление растворителя ускоряет полимеризацию из-за уменьшения вероятности нахождения растущих цепей в осажденной фазе. Но с увеличением конверсии Y становится больше 1 тем быстрее, чем меньше $k_{ок}$ по сравнению с $k_{ож}$, т. е. разделение фаз вызывает автокаталит. Для очень высоких значений $k_{ож}/k_{ок}$ (например, выше 100) уменьшение скорости полимеризации наблюдается лишь при низких степенях превращения (менее 1%). Чем больше преобладание роста радикалов в концентрированной фазе, т. е. чем ниже растворяющая способность среды, тем сильнее проявляется автокаталит с повышением конверсии.

Интересное влияние гетерофазности на конформацию макромолекул полиметакриловой кислоты наблюдали японские авторы⁵⁰: в средах, осаждающих полимеры, содержание синдиотактического полимера уменьшается вследствие активного воздействия полимерной фазы на присоединение мономера к растущей цепи.

Таким образом, совокупность приведенных данных определенно доказывает активное влияние выделяющегося полимера не только на реакции обрыва, но и роста цепей. Показано, что величина кажущейся константы скорости роста понижается в случае малой набухаемости полимера (например, при полимеризации акрилонитрила в массе — на 2—3 порядка³² по сравнению с гомогенными условиями). Сопоставительный анализ коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ в полимерных телах и констант элементарных реакций также показывает, что при малой набухаемости полимера реакция роста при $k_p > 10^2 - 10^3 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ лимитируется не кинетическими, а диффузионными параметрами⁵¹⁻⁵⁵. Изменяя реакционную среду и ее взаимодействие с полимером, можно активно воздействовать на гетерофазные радикальные процессы. Например, скорость полимеризации метилметакрилата в метаноле значительно ниже, чем в смеси метанол — вода вследствие большей набухаемости полимера и высокой подвижности макрорадикалов в твердой набухшей фазе в первом случае⁵².

Влияние давления на скорость гетерофазной полимеризации изучали Гоникберг и др.⁵⁶⁻⁵⁸. Отмечено необычно большое ускорение полимеризации масляного и изомасляного альдегида⁵⁶, α -метилакролеина⁵⁷, акрилонитрила⁵⁸ и метакриловой кислоты²⁰ при высоких давлениях. Этот факт можно объяснить или повышением диффузии мономера в полимерных агрегатах, или увеличением окклюзии радикалов (уменьшением скорости обрыва).

Если ввести агент переноса цепи, то проявляется обычная зависимость скорости и молекулярного веса от давления⁵⁸, что говорит в пользу второй гипотезы. С этой точки зрения понятно отсутствие аномальных явлений при полимеризации винилхлорида в массе при высоких давлениях^{59, 60}.

2. Роль полимерной фазы при гетерофазной сополимеризации

Теория гомогенной радикальной сополимеризации (рассматривая реакции без учета фазового состояния системы) позволяет легко рассчитать состав сополимеров при знании относительных активностей мономеров r_1 и r_2 . Изучение влияния гетерогенности на состав сополимеров привело к выводу о неприменимости уравнения Майо — Уоллинга к гетерофазной сополимеризации. Большинство исследователей^{61—64} отмечают изменение относительных активностей мономеров для одной и той же бинарной системы при переходе к различным средам. Особенности гетерофазной сополимеризации в настоящее время можно объяснить лишь на основе различного рода качественных допущений.

Поскольку под активностью сомономеров понимают отношение констант роста k_{11}/k_{12} , то эти отклонения, связанные с присутствием твердого полимера, можно объяснить контролем реакций роста диффузией мономеров к активным центрам или изменением элементарных констант k_{11} и k_{12} , определяемых, спецификой твердого тела, или, наконец, избирательной сорбцией мономеров полимерной фазой, приводящей к изменению состава смеси сомономеров вблизи макрорадикалов. Очевидно, последний фактор оказывает большое влияние в случае сомономеров, сильно отличающихся по полярности.

Рассмотрим некоторые экспериментальные данные с привлечением сорбционной гипотезы. В этой связи необходимо отметить работы Брандрупа^{61, 62} по установлению зависимости состава сополимеров акрилонитрила с акриловыми эфирами от природы растворителя.

Показано, что при переходе от гомогенной системы к гетерогенной путем изменения содержания воды в растворителе (ДМФ) сополимер всегда обеднялся акрилонитрилом.

Если сополимеризацию проводят только в воде, то по сравнению с гомогенными условиями сополимер также всегда обогащен акриловыми эфирами. Причем, чём меньше растворимость акрилового эфира в воде, тем больше вероятность включения этого мономера в сополимер. Эти факты легко объяснить, если допустить преимущественную сорбцию менее растворимых акриловых эфиров полимером.

Этот вывод подтверждается также составом сополимеров, полученных в других осадителях (гептане, циклогексане), где, наоборот, сополимеры по сравнению с исходной смесью более обогащены акрилонитрилом (рис. 4). Поскольку, по данным Брандрупа, акрилонитрил хуже растворим в гептане и циклогексане, чем акриловые эфиры, то происходит его преимущественная сорбция и увеличение содержания в сополимере.

Рябов, Семчиков и сотр.^{40—42, 65} нашли, что с увеличением концентрации неполярного осадителя (циклогексана) при гетерофазной сополи-

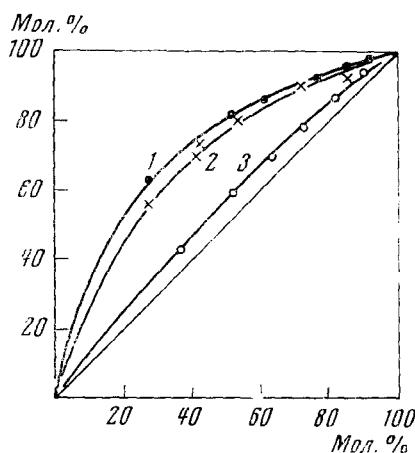


Рис. 4. Кривые состава сополимера акрилонитрила и этилакрилата в различных средах. По оси ординат — содержание акрилонитрила в сополимере, по оси абсцисс — в исходной смеси: 1 — гептан; 2 — циклогексан; 3 — диметилформамид (гомогенная среда)

меризации метилметакрилата с акрилонитрилом, акриловой или метакриловой кислотами, а также винилиденхлорида с акрилонитрилом содержание более полярного компонента в сополимере повышается.

Так как рост цепей протекает в основном внутри и на поверхности полимерных частиц, т. е. в зоне повышенной концентрации сорбированного полярного мономера, то это обусловливает повышение его содержания в сополимере. Определенным доказательством в пользу избирательной сорбции одного из мономеров является уменьшение содержания акриловой и метакриловой кислот в сополимерах при добавлении их гидрированных мономеров (пропионовой и изомасляной кислот), что связано с вытеснением непредельных кислот предельными из сорбционных слоев⁶⁶.

Привитые сополимеры стирола с акрилонитрилом или метилметакрилатом на полиэтилене или тефлоне также обогащены более полярным мономером⁶⁷.

Локальные концентрации сомономеров в полимерной фазе $[M_i]_a$ можно связать с их объемными концентрациями в жидкой фазе $[M_i]$ уравнением Лэнгмюра:

$$[M_i]_a = \frac{k_{ad,i} [M_i]}{1 + k_{ad,i} [M_i]}, \quad i = 1, 2 \quad (2)$$

где $k_{ad,i}$ — константа изотермы адсорбции мономера в полимерных частицах. Отсюда следует, что если $k_{ad,1} \neq k_{ad,2}$, то состав сополимера, образующегося в твердой фазе ($[M_1]_a/[M_2]_a$), будет отличен от состава сополимера в жидкой фазе ($[M_1]/[M_2]$). Чем больше отличаются константы k_{ad} , тем сильнее будет выражена композиционная неоднородность.

Кроме того, следует также ожидать изменения величин констант элементарных реакций. Так, сополимеры одинакового среднего состава (24% акрилата калия и 76% акриламида), полученные в гомогенных и гетерогенных условиях, имели различную микроструктуру, т. е. характер распределения звеньев по цепи, что свидетельствует о влиянии твердой фазы на элементарные реакции роста цепи⁶⁴.

Кривые распределения по составу сополимеров акриламида с малеиновой кислотой^{68, 69} и метилметакрилата с метакриловой кислотой⁷⁰ также аномально широки по сравнению с теоретическими из-за влияния гетерофазности на реакции роста и рекомбинации макrorадикалов.

Диффузионные факторы по сравнению с сорбцией и изменением констант роста должны в меньшей степени влиять на состав сополимеров в связи с незначительными различиями коэффициентов диффузии сомономеров в таких гетерофазных системах. Например, при сополимеризации акрилонитрила с метил- и пропилакрилатом в массе (гетерофазные условия) и избытке акрилонитрила состав сополимеров мало отличается от состава при полимеризации в растворе ДМФ. В этом случае скорость диффузии мономеров настолько велика, что предотвращает избирательную сорбцию⁶¹.

Если преимущественной сорбции одного из мономеров нет или добавляемое вещество является растворителем для сополимера, вызывающим его набухание и повышение скорости диффузии молекул мономеров в твердой фазе, то гетерофазность вообще не оказывает влияния на состав сополимера (при условии неизменности констант скоростей роста); в этом случае процесс характеризуется всеми закономерностями гомогенной сополимеризации.

3. Молекулярно-весовое распределение (МВР) полимеров

Известно, что при полимеризации, протекающей с выделением в осадок образующегося полимера, возникают широкие, или «неправильные», МВР с несколькими максимумами. Так, МВР полиакрилонитрила, полученного в диметильтсульфоксиде (гомогенные условия), значительно уже, чем при полимеризации акрилонитрила в воде (гетерогенная система)⁷¹. Пырков⁷² при полимеризации акрилонитрила, а также Эриксон⁷³ при полимеризации метилметакрилата в воде получили тримодальные МВР. Крозер и Членковская⁷⁴ получили четкое бимодальное

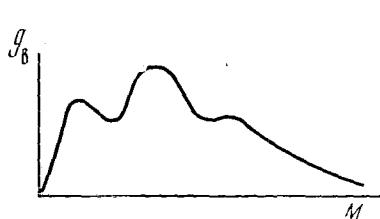


Рис. 5. МВР полиакрилонитрила, полученного при полимеризации акрилонитрила в водной среде. G_w — весовая функция распределения

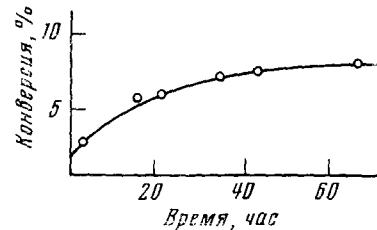


Рис. 6. Пост-полимеризация акриловой кислоты при 20°. Инициированная у-облучением полимеризация протекала в течение 20 мин.

распределение для блочного поливинилхлорида при всех конверсиях от 18 до 78%. Два максимума имеют также кривые МВР, полученные методом дробного осаждения для блочного поливинилхлорида⁷⁵. Френкель³⁵ на многочисленных примерах полимеризации акрилонитрила и винилацетата в воде, винилацетата в гентане, этилена в критических условиях и др. показал неизбежность получения мультимодальных МВР при гетерофазной полимеризации. Мультимодальность возникает в результате одновременного протекания элементарных реакций в разных фазах (жидкой и твердой), каждая из которых характеризуется своей концентрацией мономера, радикалов, инициатора. В этом случае происходит наложение нескольких распределений. Часть полимера образуется в растворе, и обрыв цепей происходит в жидкой фазе $R\cdot + R\cdot \rightarrow P$; часть растущих макрорадикалов $P\cdot$, уловленных твердыми полимерными частицами, дезактивируется либо при взаимодействии с растворенными макрорадикалами $P\cdot + R\cdot \rightarrow P$, либо при столкновении с другой такой же активной полимерной частицей $P\cdot + P\cdot \rightarrow P$. В результате должна получиться три- или бимодальная функция распределения в зависимости от того, вызывается ли обрыв цепей рекомбинацией или диспропорционированием. На рис. 5 представлено тримодальное МВР полиакрилонитрила, полученного при полимеризации в гетерогенных условиях³⁵. Как видно, функция распределения отличается большой шириной и высоким значением отношения средневесового молекулярного веса полимера к среднечисловому (P_w/P_n более 10).

Показано³⁵, что детальный анализ МВР, а также изменений МВР с конверсией может дать дополнительную информацию о механизме гетерофазной полимеризации—о месте протекания реакций роста, типе реакции обрыва и т. п.

4. Пост-полимеризация

Замедление скорости обрыва макрорадикалов при выделении твердой фазы приводит к заметной пост-полимеризации. По данным Мага⁷⁶, скорость полимеризации акрилонитрила в массе снизилась после выклю-

чения источника облучения до 1% от первоначальной только после 100 дней, а конверсия возросла с 7 до 11%. Величина пост-эффекта зависит от длительности инициированной реакции⁷⁷.

Любецкий, Долгоплоск и Ерусалимский²⁹ исследовали полимеризацию этилена, инициированную азо-бис-изобутиронитрилом при 70° и давлении 100—600 atm. После охлаждения системы до 20° ($v_{\text{иниц.}}=0$) выход полимера за 7 час. увеличился со 125 до 156 г, а характеристическая вязкость возросла с 1,10 до 1,70. Аналогичные результаты получили Махи с сотр.^{16, 78, 79}.

Волкова и др.^{17, 18, 80} обнаружили заметную пост-полимеризацию тетрафторэтилена, фтористого винила и фтористого винилидена. За 60 мин. пост-конверсия тетрафторэтилена увеличилась при 17,5° с 2 до 3,5%. На рис. 6 показано протекание пост-полимеризации акриловой кислоты в массе при 20°¹⁹.

Подобные кинетические кривые характерны для пост-полимеризации акрилонитрила и винилхлорида³². Эффект последействия значительно подавляется с повышением температуры или при введении активных передатчиков цепи^{32, 43}.

Анализ пост-эффекта может дать ценные сведения о механизме гибели макрорадикалов, продолжительности их жизни и кинетических константах.

Если принять, что при пост-полимеризации макрорадикалы гибнут в результате бимолекулярного обрыва, то легко получить уравнения:

$$\frac{1}{v_{\text{тек.}}} = \frac{k_o t}{k_p [M]} + \frac{1}{v_{\text{иниц.}}} \quad (3)$$

$$\text{и } \frac{\Delta [M]}{[M]} = \frac{k_p}{k_o} \frac{1}{t} \ln ([R] k_o t + 1), \quad (3a)$$

где $v_{\text{тек.}}$ и $v_{\text{иниц.}}$ — скорости реакции в моменты времени t и $t=0$ соответственно.

Если обрыв протекает по смешанному механизму (би- и мономолекулярному):

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_o [R]^2 + k_o [R], \quad (4)$$

то должно соблюдаться уравнение:

$$\frac{\Delta [M]}{[M]} = \frac{k_p}{k_o} \ln \left(1 + \frac{k_p}{k_o} [R] \right) (1 - e^{k_o' t}) \quad (5)$$

где k_o' — константа мономолекулярного обрыва.

В ряде работ^{32, 43} найдено, что пост-полимеризация акрилонитрила при 20—100° и винилхлорида при —20° описывается уравнениями (3) и (3а). Однако для разных коверсий в радиохимической полимеризации

линейная зависимость $\frac{1}{v_{\text{тек.}}} = f(t)$ или $\frac{\Delta [M]}{[M]} = f(\ln t)$ имеет различный

коэффициент пропорциональности, что противоречит предположению о протекании бимолекулярного обрыва с неизменными k_o . Авторы связывают это с окклюзионным макрорадикалов. Показано, что уравнение (5) не согласуется с экспериментальными данными.

Маркевич и сотр.⁸¹ показали, что уравнение (3) выполняется для темновой полимеризации тетрафторэтилена в осадителе (перфтортриэтиламине) и вычислили k_o/k_p при 25°. С повышением конверсии величина k_o/k_p уменьшается от 30 до 4, что связано с изменением k_o . В гомогенных

условиях отношение k_o/k_p постоянно и равно 70. Методом ингибитора определена $k_p = 770 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$.

Дейnton и сотр.^{82, 83}, используя уравнение (3а), нашли для полимеризации акрилонитрила в воде $t = 300 \text{ сек}$. при 15° , где $\tau = \frac{1}{k_o [R']}$. При повышении температуры до 30° τ уменьшается до 150 сек. Авторы сделали также вывод о том, что радикалы в полимерных частицах гибнут в результате квадратичного обрыва.

По данным Махи и сотр.^{16, 78, 79}, скорость пост-полимеризации этилена при давлении 250—400 атм увеличивается с повышением температуры от 20 до 80° , но остается постоянной в течение нескольких часов при определенной температуре, что указывает на отсутствие реакций обрыва цепей. Однако при высокой температуре (140°) эффект последействия проявляется в течение очень короткого времени вследствие интенсивной гибели макрорадикалов.

В работе⁵² изучена пост-полимеризация акрилонитрила в масле при 17° в присутствии и в отсутствие слабых ингибиторов типа дифениламина (рис. 7). Показано, что при выделении твердой фазы вследствие окклюдирования активных радикальных центров и понижения скорости реакции обрыва $R + R$ гибель макрорадикалов протекает практически при их взаимодействии с молекулами слабого ингибитора, и пост-полимеризация описывается следующим уравнением:

$$\ln \frac{v_{\text{пп}}}{v_{\text{тек}}} = k_z [Z] (t - t_1) \quad (6)$$

где $v_{\text{пп}}$ и $v_{\text{тек}}$ — скорость пост-полимеризации в начальный и текущий моменты времени t_1 и t соответственно; k_z — константа ингибирования; $[Z]$ — концентрация слабого ингибитора.

Из линейной зависимости $\ln \frac{v_{\text{пп}}}{v_{\text{тек}}}$ от $(t - t_1)$ вычислена величина k_z , равная для дифениламина при 17° $1,61 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$. Таким образом, метод пост-эффекта при гетерофазной полимеризации может дать ценные сведения о реакционной способности подобных слабых ингибиторов, что было в принципе недоступно ранее известным методам Кайса — Багдасарьяна^{11, 84}.

5. Некоторые количественные данные

При гетерофазной полимеризации величина показателя n в уравнении $v = k[M][I]^n$ обычно больше 0,5. Так, независимо от способа инициирования $n = 0,8$ для акрилонитрила^{7, 85—87} и $n = 0,6$ для винилхлори-

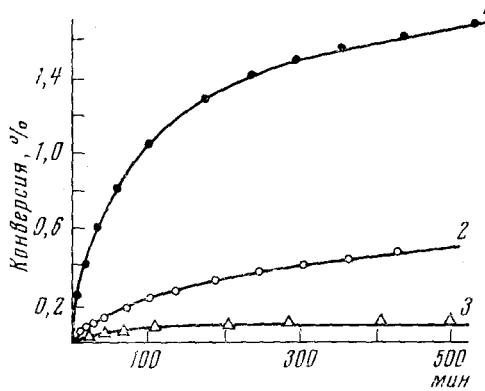


Рис. 7. Пост-полимеризация акрилонитрила в массе в присутствии и в отсутствие дифениламина (ДФА). Температура 17° . Концентрация ДФА, моль/л: 1 — 0; 2 — $0,48 \cdot 10^{-3}$; 3 — $1,21 \cdot 10^{-2}$. Инициированная азотбисизобутиронитрилом ($0,245 \cdot 10^{-2}$ моль/л) полимеризация проводилась при 60° до конверсий 3—3,5%

да^{46, 47}. Повышенный порядок реакции по инициатору, характерный и для других мономеров^{6, 16}, полимеризующихся гетерофазно, связан с окклюдированием макрорадикалов и катализитическим действием полимера. С повышением температуры уменьшается степень окклюдирования активных центров, увеличивается скорость обрыва, и величина n снижается до 0,5^{43, 88}.

Энергия активации E_a полимеризации акрилонитрила в массе (термохимическое инициирование) довольно велика и составляет 35—37 ккал/моль^{12, 89}.

С возрастанием температуры E_a радиационной полимеризации акрилонитрила вначале увеличивается, а затем уменьшается^{43, 90}:

Температура, °C	0—20	20—60	60—70	70—90
E_a , ккал/моль	5	13,5—15	7,4	1,7

Подобная зависимость кажущейся E_a от температуры найдена и для метакриловой кислоты^{88, 91} — при $T < 40^\circ$ $E_a = 18,3$ ккал/моль, при $40^\circ \div 75^\circ$ $E_a = 38,8$ ккал/моль, а при $T > 75^\circ$ $E_a = 5,9$ ккал/моль.

В процессе радиационной полимеризации акрилонитрила E_a возрастает до 20%-ной конверсии, затем остается постоянной и на очень глубоких стадиях снова возрастает⁹²:

Конверсия, %	0	20—90	100
$E_a(0 \div 20^\circ)$, ккал/моль	4,65	6	10,4

Общая энергия активации реакции полимеризации определяется как $E_a = E_p + nE_{\text{иниц.}} - mE_0$, где $0,5 < n < 1,0$ и $m = 0,5$. Так как E_a входит в это уравнение с отрицательным знаком, то высокое значение E_a обусловлено, очевидно, диффузионной составляющей энергии активации роста цепи E_p и, в случае термохимического инициирования, вкладом $E_{\text{иниц.}}$ вследствие повышенного значения n по сравнению с гомогенной полимеризацией. Из этого уравнения следует также, что величина E_0 не может быть большой. Действительно, по некоторым экспериментальным данным энергия активации обрыва цепи для поликарилонитрила^{82, 93, 94} и поливинилхлорида⁹⁵ в гетерофазных условиях составляет $\sim 5 \div 10$ ккал/моль при $T < 100^\circ$.

Величина энергии активации диффузии макроцепей в полимерных телах оценивается в 25 ± 10 ккал/моль^{96, 97}. Поскольку, как было показано выше, активные центры при гетерофазной полимеризации дезактивируются по бимолекулярному механизму, гибель макрорадикалов связана, очевидно, не только с диффузионными факторами. Возможно, в этом случае наряду с квадратичным обрывом весьма существенную роль играет обрыв «эстафетного» типа в результате передачи цепи на мономер и полимер, реализующихся благодаря сегментальной и поступательной диффузии макрорадикалов.

Подтверждением этого предположения являются результаты исследования гетерофазной полимеризации некоторых мономеров в присутствии слабых ингибиторов (константа ингибирования k_Z менее 1 л/моль·сек.⁵²), не влияющих, как известно, на кинетику гомогенной полимеризации. Однако резкое ограничение реакции взаимного обрыва растущих цепей при выделении твердой фазы обуславливает специфическое действие подобных малореакционноспособных соединений, связанное с повышением роли обрыва цепи на ингибиторе. Если в определенных условиях реакцией квадратичного обрыва можно пренебречь, то из упрощенной схемы следует:

$$v = \frac{k_p [M]}{k_Z [Z]} v_{\text{иниц.}} \quad (7)$$

и

$$\bar{P} = \frac{k_p[M]}{k_z[Z]} \quad (8)$$

где $[Z]$ — концентрация слабого ингибитора. Показано, что скорость полимеризации акрилонитрила в массе резко снижается уже с начальных моментов времени при добавлении небольших количеств дифениламина (рис. 8). Реакция протекает с постоянной скоростью, по крайней мере, до 50—60%-ной конверсии. В этом случае справедливы уравнения (7) и (8), из которых вычислено, что отношение $\frac{k_z}{k_p} = 0,151$ при 60° .

При полимеризации метилметакрилата в декане (осадителе) дифениламин практически не влияет на кинетику реакции⁵². Очевидно, степень набухания полимера в этом случае достаточно высока для протекания обрыва цепи путем рекомбинации макрорадикалов. Однако скорость полимеризации заметно снижается в осадителе метаноле, а в еще более резкой степени — в смеси метанол — вода⁵². В последнем случае также справедливы уравнения (1) и (8). Вычисленные величины k_z имеют порядок 10^{-1} — 10^{-2} л/моль·сек. Таким образом, при гетерофазной полимеризации резко усиливается кажущаяся активность малореакционноспособных соединений.

Константа передачи цепи на мономер $C_m = k_{\text{пер}}/k_p$ для акрилонитрила^{85, 98} имеет порядок 10^{-5} ; при $k_p \approx 10^3$ л/моль·сек $k_{\text{пер}} \approx 10^{-2}$ л/моль·сек. Следовательно, при рассмотрении механизма полимеризации с выделением новой фазы необходимо учитывать подобные реакции. Напротив, с повышением температуры роль физических факторов (набухаемость полимера, диффузия мономера, окклюдирование макрорадикалов) уменьшается, что приводит к нормальным значениям E_a ^{88, 90}. Если полимер способен к значительному набуханию, то суммарная энергия активации также близка к обычной величине, что отмечено, например, для винилхлорида (по данным Герренса⁹⁹, растворимость винилхлорида в собственном полимере составляет 29% при 50° , а константа передачи цепи на мономер $C_m = 10^{-3}$, 26, 100—102).

Некоторые исследователи^{32, 81, 103} пытались определить константы скоростей элементарных реакций. Так, Баун и др.³² определили методом пост-полимеризации, что $k_p = 0,35$ и $k_o = 51$ л/моль·сек. для акрилонитрила при 60° , $k_p = 0,05$ и $k_o = 5$ л/моль·сек. для винилхлорида при -20° . Значения $k_p/k_o^{1/2}$ для акрилонитрила имеют максимум при 50° , что хорошо коррелируется с изменением молекулярного веса с температурой¹⁰⁴:

Температура, $^\circ\text{C}$	25	35	40	45	50	55
$k_p/k_o^{1/2}$	0,077	0,134	0,176	0,180	0,670	0,070

Значения k_p и k_o для этилена, вычисленные различными авторами, сильно отличаются друг от друга^{105—108}.

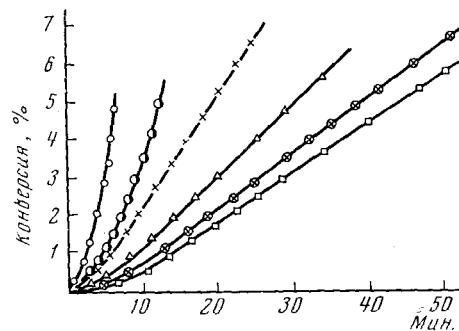


Рис. 8. Полимеризация акрилонитрила в массе в присутствии дифениламина (ДФА). Концентрация инициатора азобис-изобутиронитрила — $0,245 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Температура 60° . Концентрация ДФА, моль/л: 1 — 0; 2 — $0,12 \cdot 10^{-2}$; 3 — $0,48 \cdot 10^{-2}$; 4 — $1,21 \cdot 10^{-2}$; 5 — $2,42 \cdot 10^{-2}$; 6 — $3,64 \cdot 10^{-2}$

Некоторые кинетические данные можно получить, исследуя гетерофазную полимеризацию в присутствии ингибиторов⁵². Тогда из уравнений (7) и (8) легко вычислить отношение k_z/k_p и k_p , если известна k_z .

С другой стороны, k_p можно определить из зависимости $v = k_p[M][R^{\cdot}]$, измеряя концентрацию макрорадикалов методом ЭПР, так как в присутствии ингибитора реакция протекает в стационарных условиях. Рассчитанные таким образом для полимеризации акрилонитрила в масце при 40° $k_p = 1,2$ и $k_o = 340 \text{ л/моль\cdotсек}$.

Однако найденные величины констант элементарных реакций являются кажущимися, так как скорость гетерофазной полимеризации зависит, как было показано выше, от многих факторов и, кроме того, в настоящее время отсутствуют количественные данные о соотношении между концентрациями мономера в жидкой и твердой фазах. Первыми исследованиями в этом направлении являются работы^{40, 109, 110}.

III. МОРФОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗЫ

Первыми систематическими исследованиями морфологии осаждающегося полимера были работы Томаса^{10, 12, 111} по блочной и водной полимеризации акрилонитрила. В начале реакции (полимеризации в масце) появляется опалесценция, переходящая в легкое помутнение. После превращения в полимер 0,2–0,3% мономера тонкая суспензия полимера коагулирует, образуя творожистый осадок, заполняющий весь объем. При превращении ~50% мономера реакционная смесь представляет собой твердый продукт белого цвета. Электронно-микроскопические исследования показали, что на ранних стадиях частицы выделяются в виде плотных глобулярных образований, одинаковых по размерам. При превращении ~1% мономера частицы достигают диаметра 1000–2500 Å. Число частиц в процессе полимеризации остается почти постоянным и составляет $10^{12} \div 10^{14}$ в 1 см³ в зависимости от условий реакции.

При высоких степенях превращения (70–80%) происходит монолитизация блока с образованием прозрачного твердого тела¹¹². Кинетические исследования полимеризации акрилонитрила^{89, 112, 113} и винилхлорида¹¹⁴ в масце до высоких конверсий показали, что для образования прозрачного полимера необходимо соответствие между скоростью реакции и скоростью диффузии молекул мономера в поры полимерных частиц.

В этих условиях рост частиц приводит к их тесному смыканию и исчезновению границ раздела между ними.

В последние годы опубликована серия работ^{49, 114–119}, посвященных морфологии блочного поливинилхлорида и позволивших в значительной степени понять механизм формирования выделяющейся полимерной фазы.

На начальных стадиях процесса макромолекулы находятся в макромолекулярно-диспергированном состоянии в среде мономера. При степени полимеризации винилхлорида выше 25–32 макромолекулы уже нерастворимы в мономере⁴⁹. По достижении некоторой критической концентрации выделяются частицы новой полимерной (возможно, полимерно-мономерной) фазы. Размер этих частиц определяется критическим размером зародышеобразования. Эти растущие зародыши Борт¹¹⁶ назвал микроглобулами. Микроглобулы могут расти как за счет образования полимера внутри частиц, так и за счет адсорбции полимера, образовавшегося в объеме мономера.

Микроглобулы агрегативно неустойчивы и слипаются в макроглобулы. По данным Котмана и др.⁴⁹, это происходит при конверсии 0,2–

$\div 0,9\%$. На морфологию и число макроГлобул оказывает влияние средняя скорость полимеризации, с возрастанием которой число частиц увеличивается до некоторой постоянной величины $\sim 10^{12}$ в 1 см³.

В ходе полимеризации новые частицы не образуются и число их сохраняется постоянным. Число микроГлобул в макроГлобуле изменяется от одной до нескольких десятков в зависимости от скорости полимеризации. С повышением конверсии размер макроГлобул увеличивается от 0,1 до 1—2 мк.

Узкое унимодальное распределение частиц по размерам свидетельствует о том, что скорость роста остается практически одинаковой во всех частицах.

На основании того, что глобулярная структура сохраняется до 30%-ной конверсии, а число частиц остается неизменным в процессе полимеризации, авторы¹¹⁶ делают однозначный вывод, что увеличение массы глобул происходит не столько за счет макромолекул, образующихся в объеме мономера, сколько за счет макромолекул, растущих внутри глобул. Поскольку обрыв растущих цепей в глобуле сильно затруднен, скорость полимеризации в частице будет выше, чем в объеме мономера.

При полимеризации метакриловой кислоты в массе полимер также выделяется с начальных стадий превращения в виде глобул размером $\sim 0,1$ мк, которые далее агрегируют, образуя более крупные глобулы¹²⁰.

В общем случае следует считать, что образование твердой фазы тесно связано с топохимией полимеризационного процесса, которая, в свою очередь, определяется характером взаимодействия полимера с собственным мономером^{118, 121}. Если растворяющая способность среды является достаточно высокой для образования мономерно-полимерной фазы, т. е. раствора полимера в мономере, то в этом случае накопление твердого полимера может осуществляться частично за счет адсорбции макромолекул из раствора на поверхности полимерных частиц. При этом поверхность растущей частицы «зарывается». Следовательно, строение частиц можно варьировать от очень плотных до рыхлых путем соответствующего подбора растворителя^{10, 122}. При больших количествах растворителя глобулярный характер частиц исчезает, и полимер представляет собой монолитную массу, как показано на примере послимеризации метилметакрилата в циклогексане⁴⁰.

Если возникающие полимерные частицы не способны к набуханию, то также следует ожидать появления сравнительно плотных и гладких глобулярных образований из-за оседания на их поверхности мелких «порций» полимера из жидкой фазы.

Несколько иначе происходит формирование твердой фазы при полимеризации мономеров, способных кристаллизоваться. Например, при полимеризации винилиденхлорида образуется смесь пластинчатых кристаллов и глобул¹⁴. Наличие двух типов структурных образований в реакционной среде определяется одновременным протеканием двух процессов: полимеризации и кристаллизации.

Таким образом особенности морфологического строения выделяющейся полимерной фазы зависят от кинетики процесса полимеризации (средней скорости полимеризации), набухания полимерных частиц и способности макромолекул входить в кристаллические образования.

IV. ТЕОРИИ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Анализ существующих моделей гетерофазной полимеризации позволяет выявить две противоположные точки зрения на место протекания реакции при выделении полимерной фазы. По теории иммобилизован-

ной поверхности⁴⁵ повышение скорости полимеризации с конверсией объясняется возрастанием поверхности образующейся полимерной фазы. По окклюзионной теории⁶ масса полимера определяет особенности гетерофазной полимеризации. Существуют и другие теории, в частности, гетерофазную полимеризацию некоторых мономеров в воде рассматривают как аналогичную эмульсионной¹¹¹.

Большинство кинетических схем основано на неизменности констант элементарных реакций, что является значительным упрощением.

1. Теория поверхности

Кинетическая схема Бенгоу и Норриша⁴⁵ основана на том, что полимер оказывает сокаталитическое действие на полимеризацию винилхлорида. Легкость передачи цепи на полимер приводит к образованию иммобилизованных радикалов в полимерных частицах. Иммобилизованные радикалы практически не способны к реакции бимолекулярного обрыва, но сохраняют способность к росту. Рост продолжается до тех пор, пока в результате передачи цепи через мономер не образуются малые подвижные радикалы. В результате таких реакций передачи цепь снова возвращается в жидкую фазу, где в конце концов и осуществляется бимолекулярный обрыв.

Из выведенного авторами уравнения:

$$v = k[I]^{1/2}[M] \left\{ 1 + \frac{k'[P]^{2/3}}{[M]} \right\} \quad (9)$$

(k и k' — константы, $[P]$ — количество полимера в единице объема) следует, что скорость полимеризации пропорциональна количеству полимера в степени $2/3$, т. е. величине поверхности полимерной фазы.

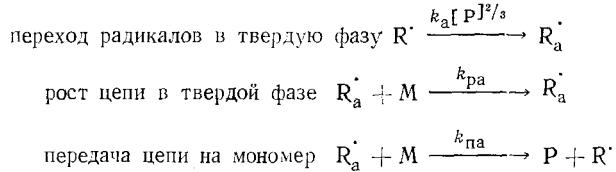
В соответствии с этой теорией число разветвлений, возникающих при передаче цепи на полимер, также пропорционально конверсии в степени $2/3$ ¹²³.

Учитывая критические замечания Бемфорда⁶ о переменности кинетических констант, Мазурек¹²⁴ вывел уравнение:

$$v = v_n (1 + b[P]^{2/3}), \quad (9a)$$

где v_n — начальная скорость полимеризации; b — константа гетерофазности, представляющая отношение скоростей роста в полимерных частицах и в жидкой фазе при конверсии 1%.

При этом в обычную кинетическую схему были включены дополнительно следующие реакции:



(здесь k_a — константа скорости перехода радикалов в полимерную фазу; R_a — радикалы в полимерной фазе).

Принимается, что константы k_{pa} и k_{na} изменяются с конверсией, но отношение их остается постоянным: $\frac{k_{pa}}{k_{na}} \approx \text{const}$. На основе этой схемы с учетом реакций обрыва цепи радикалами из разных фаз и представ-

ления о «живых» полимерных цепях в твердой фазе Люберецкий и Мазурек¹²⁵ получили уравнение для полимеризации этилена, удовлетворительно согласующееся с экспериментальными данными.

В работе⁸⁶ предложен механизм полимеризации акрилонитрила в воде, включающий адсорбцию и обрыв макрорадикалов на поверхности полимерных частиц.

В пользу предположения о протекании полимеризации на поверхности частиц свидетельствуют и некоторые косвенные данные. Так, интересной особенностью гетерофазной полимеризации является зависимость кинетики процесса от физического состояния образующегося полимера, в частности, от размеров частиц и гидродинамического режима^{126–130}. Например, скорость полимеризации акрилонитрила, метилакрилата и метилметакрилата в воде падает при переходе от устойчивого тонкого золя к крупному полимерному осадку, что можно связать с уменьшением поверхности частиц и числа радикалов на ней¹²⁷. Такой же эффект получен при добавлении электролитов как коагулянтов^{127, 128}. С другой стороны, введение в систему пептизаторов или стабилизаторов^{82, 127} (например, цетилtrimетиламмонийбромида) повышает стабильность коллоидной системы и скорость полимеризации. Характер кинетики полимеризации акриловой кислоты в метаноле также определяется, по мнению Шапиро³⁹, видом полимерного осадка (гель или порошок).

Роскин с сотр.^{129, 130}, Махи и др.¹³¹ исследовали эффект перемешивания при полимеризации акрилонитрила в воде и этилена в газовой фазе. По электронным микрофотографиям сделано заключение о сближении полимерно-монармных частиц при перемешивании, способствующем повышению скорости соударения глобул, обрыва цепей, находящихся на их поверхности, и уменьшению скорости полимеризации акрилонитрила. Миэ и Паркс¹³² нашли, что скорость полимеризации акрилонитрила в отцентрифужированном полимерном осадке меньше, чем в суспензии до разделения. Это может быть связано с увеличением скорости обрыва цепей при осаждении частиц вследствие их сближения и большей изоляцией макрорадикалов от молекул мономера.

Дейпин и др.⁴⁴ сводят роль полимерной фазы к увеличению локальной концентрации мономера вследствие его адсорбции на поверхности полимера.

Однако, как было показано¹³³, физическая адсорбция играет в процессе автоускорения не главную роль. Вышеизложенные факты по влиянию гетерогенизации системы на скорость полимеризации также служат убедительным опровержением данного предположения.

2. Окклюзионная теория. «Захват» радикалов

Теория иммобилизованной поверхности Бенгоу и Норриша⁴⁵, основанная на легкости протекания реакций передачи цепи, неприменима к таким мономерам как акрилонитрил, тетрафторэтилен и не имеет общего значения. Кроме того, уравнение (9) не соблюдается на начальных стадиях полимеризации винилхлорида (до ~8%-ной конверсии).

Бемфорд и Дженкинс дали качественное объяснение особенностям гетерофазной полимеризации на основе окклюзионной теории*. В условиях, способствующих осаждению полимера, макрорадикал, достигнув определенных размеров, свертывается в плотный клубок и выделяется из жидкой фазы. При этом активный конец радикала окажется окклюдированным в клубке, и скорость реакции обрыва существенно пони-

* Эта теория подробно рассмотрена в монографии⁶.

зится. В процессе полимеризации происходит коалесценция макроцепей в полимерные агрегаты. Агрегация способствует дальнейшему блокированию радикалов. Предполагается, что с агрегацией скорость роста изменяется незначительно по сравнению со скоростью обрыва цепей; это и приводит к ускорению реакции полимеризации во времени.

Из окклюзионной теории следует, что автоускорение определяется не поверхностью, а массой полимера. В соответствии с этой теорией полимеризация протекает в объеме полимерных частиц, от числа и веса которых зависит степень окклюдирования радикалов и величина полимерного барьера, препятствующего проникновению мономера к радикальному концу.

Окклюзионная теория подтверждается рядом экспериментальных фактов. Так, из нее следует, что выделение полимера ведет к аномально большим временам жизни и концентрациям макрорадикалов. Действительно, общая концентрация макрорадикалов, определенная методом ЭПР, составляет для различных мономеров 10^{-4} — 10^{-5} моль/л^{6, 134—136}. Для сравнения укажем, что при полимеризации в растворе эта величина составляет менее 10^{-8} моль/л (за исключением высоких конверсий). Существование долгоживущих радикалов при гетерофазной полимеризации этилена постулировано рядом авторов^{29, 137}.

Если на начальных стадиях полимеризации акрилонитрила удалить источник инициирования и заменить непрореагировавший мономер свежим, то наблюдается пост-полимеризация⁶. Это указывает на то, что радикалы сохраняются в твердом полимере и инициируют полимеризацию свежего мономера. Концентрация этих «застрявших» радикалов, определенная методами ЭПР и ингибитора, составляет 10—13% от общей и равна в типичном опыте $7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, или $3,7 \cdot 10^{16}$ спин/мл³⁸ (при 20°).

С возрастанием температуры концентрация «застрявших» радикалов заметно уменьшается³⁶:

Температура, °С	20	25	40	60
Число «захваченных» радикалов $\cdot 10^{16}$ мл	3,7	2,3	0,8	0,1

Аналогичные результаты получили Инграм и др.¹³⁴.

«Захваченные» радикалы обнаружены методом ЭПР при полимеризации метилметакрилата и метакрилонитрила в гексане¹³⁵, метакриловой кислоты в масле ($[R \cdot] \approx 10^{-5}$ моль/л)¹³⁸ и других мономеров^{135, 141}, а также при сополимеризации метилметакрилата и метакриловой кислоты в бензоле ($[R \cdot] = 10^{-4}$ — 10^{-5} моль/л)¹³⁹. Каргин, Рябов и сотр.¹²⁰ наблюдали экстремальную зависимость концентрации «захваченных» радикалов от конверсии при полимеризации метакриловой кислоты в масле.

«Захваченные» радикалы могут служить источником инициирования полимеризации различных мономеров. Таким способом получены блочные сополимеры акрилонитрила с винилацетатом, винилиденхлоридом, метилметакрилатом, стиролом¹⁴⁰. При низких температурах, когда передача цепи на мономер незначительна, обнаружены «захваченные» радикалы в поливинилхлориде, которые активируются при добавлении ДМФ и инициируют полимеризацию стирола, метилметакрилата¹⁴².

Бемфорд и др.⁴⁸ исследовали кинетику полимеризации различных мономеров, инициированную «захваченными» полиакрилонитрильными радикалами.

Окклюзионная теория является качественной, поскольку трудно выразить количественную зависимость констант скоростей от степени окклюзии.

Интересная количественная интерпретация кинетики гетерофазной полимеризации дана в работе²⁶, где предпринята попытка устранить противоречие между окклюзионной теорией и теорией поверхности. Авторы предположили, что на начальных стадиях скорость полимеризации пропорциональна количеству образующегося полимера, поскольку полимерные частицы достаточно малы и не препятствуют тому, чтобы «захваченные» радикалы, находящиеся в объеме частиц, соприкасались с жидкой фазой. При последующем росте к агрегированию частиц в контакте с жидкой фазой находится лишь некий тонкий поверхностный слой агрегатов, и «захват» радикалов происходит либо за счет передачи цепи на поверхность частиц, либо за счет проникания диффундирующих из жидкой фазы макрорадикалов в активный поверхностный объем частиц. На этой стадии скорость полимеризации пропорциональна объему этого активного слоя или, приближенно, величине поверхности полимерной фазы, т. е. $[P]^{2/3}$. На основании описанной схемы выведены следующие уравнения кинетики для стадий, на которой скорость полимеризации зависит от объема полимера V_{π} :

$$v = k[M][I]^{1/2} + k[I]^{1/2} \frac{k_{\pi\pi} D_{\text{ж}} [R_a] V_{\pi}}{D_{\text{ж}} k_{\pi} a} \quad (10)$$

для стадии, на которой скорость полимеризации зависит от величины поверхности полимерной фазы S_{π} :

$$v = k[M][I]^{1/2} + k[I]^{1/2} \frac{k_{\pi\pi} D'_{\text{ж}} [R_a] \delta S_{\pi}}{D_{\text{ж}} k_{\pi} a}, \quad (11)$$

где $k = \frac{k_p k_{\text{ин}}^{1/2}}{k_o^{1/2}}$; $[I]$ — концентрация инициатора; k_{π} , $k_{\pi\pi}$ — константы передачи цепи на мономер и полимер соответственно; $D_{\text{ж}}'$, $D_{\text{ж}}$ — коэффициенты диффузии в жидкой фазе макрорадикалов и мономерных радикалов соответственно; $[R_a]$ — средняя концентрация радикалов в активном объеме; V_{π} , S_{π} — общий объем и общая поверхность частиц полимера в единице объема системы; δ — глубина проникновения радикалов в частицу; a — отношение концентраций мономерных радикалов на поверхности и в активном объеме частиц.

Экспериментально подтверждена пропорциональность скорости полимеризации винилхлорида $[P]$ на 1-й стадии и $[P]^{2/3}$ на 2-й стадии²⁶. Однако применимость полученных уравнений сомнительна ввиду трудности нахождения некоторых параметров.

Котман и др.⁴⁹ критически рассмотрели уравнение Бенгоу и Норриша⁴⁵ и предложили в уравнении (9) вместо показателя степени $2/3$ использовать переменный показатель α , зависящий от условий полимеризации. Изменение α со скоростью полимеризации указывает на более сложную зависимость v от $[P]$ чем по Бенгоу и Норришу.

Определенную ясность в вопросе о месте протекания реакции росга цепи внесли работы Борта^{114–118} по морфологии выделяющейся полимерной фазы. Борт¹⁴⁸ получил экспериментальные доказательства того, что реакция полимеризации винилхлорида протекает в объеме полимерных частиц, поскольку изменение величины поверхности их при неизменной массе полимера не влияет на вид кинетических кривых (за исключением высоких скоростей полимеризации). Следовательно, приращение поверхности в ходе гетерофазной полимеризации не является критерием, определяющим автоускорение.

При высоких средних скоростях полимеризации значения α приближаются к величине $2/3$, отражающей предельную зависимость скорости

v от количества осажденного полимера. В этом случае скорость полимеризации настолько превышает скорость диффузии макрорадикалов в твердой фазе, что они не успевают за время акта роста цепи проникнуть вглубь полимерного агрегата и находятся на его поверхности. К тому же проницаемость агрегата уменьшается вследствие образования более плотной структуры его при высоких скоростях полимеризации и увеличения полимерного барьера диффузии макроцепей.

3. Двухфазная модель

Из анализа морфологической структуры возникающей твердой фазы и кинетических данных можно заключить, что в общем случае топохимия полимеризационного процесса определяется характером взаимодействия полимера со средой. Можно выделить три области протекания полимеризации — жидкую фазу, поверхность и объем полимерной фазы.

Если растворяющая способность среды достаточно высока для существования раствора полимера, то накопление полимера может осуществляться в заметной степени за счет образования макромолекул в растворе. Для этого процесса характерны обычные кинетические закономерности гомогенной полимеризации. При очень низкой набухаемости полимера реакция протекает, в основном, на поверхности и в объеме выделившихся частиц. В кинетическом отношении радикалы на поверхности и в объеме неравноценны, активность последних в реакциях взаимного обрыва и, возможно, в реакциях роста ниже.

Исходя из этих представлений, Таламини¹⁴⁴ предложил простую схему, описывающую блочную полимеризацию винилхлорида. Так как винилхлорид является плохим растворителем для своего полимера (константа Флори — Хаггинса для этой системы при 50° равна 0,88¹⁴⁵), то разделение первоначально гомогенной системы на две фазы (разбавленную жидкую мономерно-полимерную и концентрированную твердую полимерно-мономерную) происходит при очень низких степенях превращения ($\sim 0,1\%$). Далее процесс полимеризации протекает одновременно в обеих фазах, но с разными скоростями, так как фазы отличаются по свойствам (вязкости, концентрации монсмера и т. п.). С повышением конверсии количество разбавленной фазы уменьшается, а количество концентрированной фазы увеличивается. Предполагая, что отношение скоростей полимеризации в двух фазах постоянно и кинетические константы не меняются с конверсией, авторы^{144, 146} получили уравнение:

$$\frac{\Delta [M]}{[M]} = \frac{1}{g} \exp(gk[I]^{1/2}t - 1) \quad (12)$$

где k — константа, равная $\frac{k_p k_{\text{ин}}^{1/2}}{k_0^{1/2}}$;

$g = - \left(1 + \frac{[M]_k}{[P]_k} - \frac{v_k}{v_{pz}} \frac{[M]_k}{[P]_k} \right)$ — фактор ускорения, характеризующий

автокаталитический эффект (индексы k и rz относятся к концентрированной и разбавленной фазам соответственно); v — скорость полимеризации. При разложении экспоненты в ряд получим:

$$\frac{\Delta [M]}{[M]} = \frac{1}{g} \left\{ gk[I]^{1/2}t + \frac{g^2 k^2}{2!} ([I]^{1/2}t)^2 + \frac{g^3 k^3}{3!} ([I]^{1/2}t)^3 + \dots \right\} \quad (13)$$

Уравнение (13) объясняет повышенный (больше 0,5) порядок реакции по инициатору. Для винилхлорида соответствие экспериментальных данных с теоретической кривой, рассчитанной по уравнению (12), достаточно хорошо до 50—60%-ной конверсии (температура полимеризации 50°, инициаторы — перекиси бензоила, лаурила и азо-бис-изобутиронитрил)¹⁴⁶. Данную гипотезу положили Руссо и др.¹⁴⁷ в основу кинетической схемы радиационной полимеризации винилхлорида.

Из известных моделей вышеизложенная, пожалуй, наиболее точно отражает кинетику гетерофазной полимеризации винилхлорида с количественной стороны. Она предполагает пропорциональность скорости реакции массе образующегося полимера и подтверждается также данными Борта¹¹⁴ о существовании раствора поливинилхлорида в мономере. Но в настоящее время неясно, в какой степени она применима к полимеризации акрилонитрила, растворимость полимера в которой значительно ниже по сравнению с системой поливинилхлорид — винилхлорид.

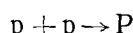
Из кинетических схем, дающих наглядное и правильное представление о протекающих физических и химических процессах при гетерофазной полимеризации, отметим и схему Дейнтона^{82, 83}, предложенную для водной полимеризации акрилонитрила. Она включает реакции, протекающие в жидкой и твердой фазах, и учитывает межфазные процессы — агрегацию макромолекул и первичных полимерных частиц (микроглобул), «захват» радикалов из жидкой фазы, меж- и внутрифазные реакции обрыва и адсорбцию молекул мономера полимерными частицами:

A. Реакции в жидкой фазе:

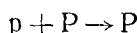
1. Инициирование $I \rightarrow 2R_1^\cdot$
2. Рост цепи $R^\cdot + M_{\text{водн.}} \rightarrow R^\cdot$
3. Обрыв цепи $R^\cdot + R^\cdot \rightarrow P$

B. Процессы в полимерной фазе:

1. Переход критических частичек P в первичные полимерные частицы P' :

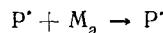


и



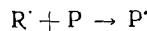
2. Медленная агрегация первичных частиц: $P + P \rightarrow P$
 $P + p' \rightarrow P'$

3. Рост частиц:

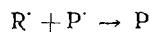


B. Межфазные процессы:

1. Слабая адсорбция мономера полимерными частицами $M_{\text{водн.}} \rightarrow M_a$
2. Активация частиц — захват радикалов полимерными частицами



3. Обрыв цепи радикалами из разных фаз:



Хироси и др.¹⁴⁸ сумели связать концентрацию адсорбированного мономера (акрилонитрила) $[M]_a$ с его концентрацией в водной фазе $[M]_{\text{водн.}}$:

$$[M]_a = \frac{\beta}{V_3^{0,5}} [M]_{\text{водн.}}^2 \quad (14)$$

где β — коэффициент, меняющийся в зависимости от размера и физического состояния полимерных частиц; V_e — эффективный объем участка реакции.

4. Модель эмульсионной полимеризации

Некоторые авторы^{10, 111} подчеркивают сходство рассматриваемых систем, особенно полимеризацию в водной среде, с типичными системами эмульсионной полимеризации. Эта аналогия базируется на морфологических и кинетических характеристиках обоих процессов — автоускорении, высоких средних скоростях и молекулярных весах полимеров, глобулярном характере частиц и т. д. Как в том, так и в другом случае сохраняется постоянство числа полимерных частиц в ходе полимеризации. При гетерофазной полимеризации число частиц в 1 см³ среды составляет 10^{12} — 10^{14} , что является нижним пределом при эмульсионной полимеризации. Расход мономера в растущих полимерных частицах постоянно восполняется, как и при эмульсионной пулимеризации, диффузией молекул мономера из жидкой фазы.

Томас и Вебб¹⁵⁰, используя в качестве модели процесс эмульсионной полимеризации, вычислили k_p из скорости полимеризации акрилонитрила в воде. Полученное значение $k_p = 2 \cdot 10^4$ л/моль·сек хорошо согласуется с данными Дейтона^{82, 83}.

Хироси и др.¹⁴⁹ заключили, что главными центрами гетерофазной полимеризации акрилонитрила, как и в случае эмульсионной полимеризации, являются полимерные частицы. При этом, однако, оказалось, что зависимость скорости полимеризации от числа частиц выражена гораздо слабее, чем в типичной эмульсионной полимеризации. Это различие авторы объясняют тем, что в первом случае каждая полимерная частица из-за гетерогенности системы, обусловленной нерастворимостью поликарилонитрила в мономере, способна содержать более одного радикала и таким образом не может рассматриваться как независимый центр развития реакции.

Недавно в работе¹⁵¹ (полимеризация метилметакрилата в воде) была предложена кинетическая схема, моделирующая теорию Смита — Эварта. Предполагается, что рост цепи протекает на поверхности частицы, число которых после коалесценции макромолекул остается постоянным. Тогда:

$$v = k_p \frac{\bar{n}N}{N_A} [M]_a, \quad (15)$$

где N — число частиц; \bar{n} — среднее число радикалов, приходящееся на 1 частицу (пропорционально величине ее поверхности или ее объему в степени $2/3$); N_A — число Авогадро; $[M]_a$ — концентрация метилметакрилата в частице полимера, принимаемая пропорциональной его концентрации в водной фазе $[M]_a = k_1 [M]_{\text{водн}}$.

При преобразовании получим:

$$v = k_p k_1 V_p^{2/3} \frac{N^{1/3} [M]_{\text{водн}}}{N_a} \quad (16)$$

где V_p — суммарный объем полимерной фазы.

Из уравнения (16) следует, что скорость полимеризации пропорциональна числу частиц в степени $1/3$ и концентрации мономера в степени $5/3$. Экспериментальные данные находятся в удовлетворительном согласии с этими выводами.

5. Теория мономолекулярного обрыва. Другие теории

Окклюдирование некоторых макрорадикалов по теории Томаса и Пеллона¹² может достигать такой степени, что они становятся неспособными к реакциям роста и бимолекулярного обрыва. Этот эффект подобен реакции мономолекулярного обрыва. Таким образом, можно считать, что гибель радикалов протекает по би- и мономолекулярной реакции:

$$-\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = k_0 [R^{\cdot}]^2 + k'_0 [R^{\cdot}]$$

Постулировав стационарное состояние, авторы получили уравнение для полимеризации акрилонитрила в массе:

$$v = (A^2 + B[I])^{1/2} - A \quad (17)$$

где

$$A = \frac{k'_0 k_0 [M]}{2k_0}; \quad B = \frac{k_{ин} (k_p [M])^2}{k_0}.$$

Уравнение (17) согласуется с экспериментальными данными до 50%-ной конверсии мономера.

Бемфорд и Дженкинс⁶ подвергли критике теорию мономолекулярного обрыва на том основании, что концентрация блокированных радикалов для подтверждения теории должна быть значительно больше, чем концентрация «застрявших» радикалов, определенная экспериментально.

Дюрю и Мага¹⁵² предположили, что при максимальном блокировании макрорадикалов обрыв цепи осуществляется только первичными радикалами. Однако это предположение несостоит по той причине, что пост-полимеризация протекает с уменьшающейся скоростью, несмотря на удаление источника первичных радикалов.

Анализ кинетических данных полимеризации винилхлорида, проведенный Шиндлером и Брайтенбахом¹⁵³, основывается на найденной авторами зависимости уменьшения константы обрыва за счет окклюдирования свободных радикалов от конверсии:

$$k_0 = \frac{k_{он}}{(1 + k^*C)^{1/2}} \quad (18)$$

где C — конверсия, $k_{он}$ — константа начальной скорости обрыва, k^* — безразмерная константа, равная 50.

Установлено, что вплоть до 20%-ной конверсии при 50° соблюдается уравнение:

$$C = \frac{k^* v_n^2}{4} t^2 + v_n t. \quad (19)$$

где v_n — начальная скорость полимеризации. Это выражение аналогично уравнению (13), взятому с точностью до второго слагаемого.

Однако Котман и др.⁴⁹ показали, что константа k^* зависит от скорости полимеризации и имеет тенденцию к росту при увеличении начальных скоростей полимеризации.

Недостатком кинетических уравнений (17—19) является их эмпирический, а потому ограниченный характер.

Мага¹⁵⁴ рассмотрел полимеризацию винилхлорида с количественной стороны. Он считает, что стационарное состояние в системе не наступает в течение продолжительного времени вследствие низкой скоро-

сти обрыва. Автоускорение вызвано, таким образом, возрастанием концентрации макрорадикалов в процессе реакции. Несмотря на то, что для винилхлорида результаты удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным, полученное уравнение для нестационарного состояния неприменимо к полимеризации акрилситрила и винилиденхлорида¹⁵⁴.

Если полимер способен кристаллизоваться, то кинетическая схема еще более усложняется, так как необходимо учитывать различия в константах скоростей элементарных реакций для кристаллической и аморфной фаз^{17, 155}.

На кинетику гетерофазной полимеризации могут оказывать влияние и различные реакции превращения радикалов, как показано на примере полиэтилена^{106, 156}.

* * *

Можно полагать, что дальнейшие успехи в области гетерофазной полимеризации будут достигнуты при изучении как химических, так и физических процессов при выделении полимерной фазы, в частности, при исследовании различных химических реакций в таких системах, морфологической структуры и набухания полимерных частиц, адсорбции и диффузии молекул мономера в частицах, соотношения концентраций мономера в жидкой и твердой фазах и т. п.

ДОПОЛНЕНИЕ

Совсем недавно опубликован ряд работ по кинетике и механизму гетерофазной полимеризации и сополимеризации^{157–164}. Из них представляет интерес работа¹⁵⁷, где на основе двухфазной теории дана качественная и количественная интерпретация кинетики блочной полимеризации винилхлорида. Отмечается, что полимерная фаза представляет набухшие в мономере частицы, состав которых сохраняется постоянным до ~70%-ной конверсии. Но в отличие от теории, развитой Таламини¹⁴⁴, данная теория не включает предположения об установившемся термодинамически равновесном распределении радикалов между двумя фазами, так как вследствие сорбционных процессов концентрация радикалов в полимерных частицах непрерывно возрастает с конверсией, чем и обусловлен автокатализический характер полимеризации. Количественные расчеты показали, что уже при низких конверсиях реакции роста и обрыва цепей протекают преимущественно в частицах, а число радикалов в жидкой фазе не зависит от скорости обрыва радикалов в ней. Предложенный механизм объясняет рассмотренный выше эффект падения скорости полимеризации при выделении и агрегации частиц увеличением скорости обрыва радикалов в частицах вследствие повышения их концентрации в эффективном объеме конденсированной фазы, а эффект возрастания начальной скорости блочной полимеризации винилхлорида и ослабление автоускорения при введении передатчиков цепи^{33, 34} — увеличением скорости выхода (десорбции) радикалов в жидкую фазу.

Найденные в работе¹⁵⁸ кинетические данные по полимеризации винилхлорида в массе (слабая пост-полимеризация при 25°, низкая концентрация радикалов и близкий к 0,5 порядок реакции по интенсивности облучения) также удовлетворительно интерпретируются на основе двухфазной модели.

Таким образом, несмотря на определенную ограниченность в применении к различным мономерам некоторые из рассмотренных теорий (окклюзионная, двухфазная) позволяют удовлетворительно объяснить многие особенности гетерофазной полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Jaeger, Chem.-Ztg. Chem. Apparatus, **90**, 70 (1966).
2. K. Hattori, Plast. Age, **7**, 41 (1961).
3. J. C. Thomas, SPE Journal, **23**, 61 (1967).
4. Plastics, **25**, 225 (1960).
5. И. Б. Котляр, А. М. Шарецкий, Пласт. массы, **1965**, № 2, 7.
6. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженикинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, ИЛ, М., 1961.

7. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, «Химия», М.—Л., 1965.
8. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, «Химия», М., 1968.
9. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Химия», М.—Л., 1965.
10. W. M. Thomas, *Fortschritte Hochpol.-Forschung*, **2**, 401 (1961).
11. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
12. W. M. Thomas, J. J. Pellop, *J. Polymer Sci.*, **13**, 329 (1954).
13. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, *Proc. Roy Soc.*, **A216**, 515 (1953).
14. Д. Н. Борт, И. Н. Вишневская, В. А. Карагин, Высокомол. соед., **B12**, 176 (1970).
15. S. Machi, T. Sakai, T. Tamura, M. Gotoda, T. Kagiya, *J. Polymer Sci.*, **B3**, 709 (1965).
16. S. Machi, S. Kise, M. Nagiwhara, T. Kagiya, Там же, **B4**, 585 (1966).
17. В. М. Беликов, Е. В. Волкова, П. В. Зимаков и др., сб. Радиационная химия полимеров, «Химия», М., 1966, стр. 119.
18. Е. В. Волкова, А. В. Фокин, В. М. Беликов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **6**, 113 (1961).
19. A. Chapigo, T. Sommerlatte, *European Polymer J.*, **5**, 707 (1969).
20. А. В. Рябов, В. З. Погорелко, Д. Н. Борт, А. Я. Баюшкина, В. А. Карагин, ДАН, **168**, 603 (1966).
21. A. Chapigo, *J. Chim. phys.*, **47**, 747 (1950).
22. Л. М. Новичкова, А. Г. Ковальская, Г. Д. Барабашева, Е. Н. Ростовский, Высокомол. соед., **B10**, 55 (1968).
23. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Там же, **A9**, 1444 (1967).
24. М. Лазар, Н. Климан, Там же, **4**, 948 (1962).
25. M. Ryska, M. Kolinsky, D. Lim, *J. Polymer Sci.*, **C16**, 621 (1967).
26. H. S. Mickley, A. S. Michaels, A. L. Moore, Там же, *J. Polymer Sci.*, **60**, 121 (1962).
27. S. Machi, M. Nagiwhara, M. Gotoda, T. Kagiya, *J. Polymer Sci.*, **B2**, 765 (1964).
28. Огата Яёи, Минура Юдзи, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect.*, **A107**, 66, 1707 (1963); РЖХим., **1964**, 14C98.
29. С. Г. Любецкий, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Высокомол. соед., **4**, 533 (1962).
30. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», М., 1964.
31. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», М., 1965.
32. С. Е. Н. Bawn, T. R. Nobip, W. I. McGaggy, *J. Chim. phys.*, **56**, 791 (1959).
33. J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, H. Feif, A. Schindler, *Makromol. Chem.*, **122**, 51 (1969).
34. G. Vidotto, S. Brugnaro, G. Talamini, *Makromol. Chem.*, **140**, 249, 263 (1970).
35. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», М., 1965.
36. С. Н. Bamford, A. D. Jenkins, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, *J. Polymer Sci.*, **34**, 181 (1959).
37. A. Crosato-Arnaldi, G. Talamini, G. Vidotto, *Makromol. Chem.*, **111**, 123 (1968).
38. G. Vidotto, A. Crosato-Arnaldi, G. Talamini, Там же, **122**, 91 (1969).
39. A. Chapigo, С. г., **C267**, 1110 (1968).
40. Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, 1970, вып. 1, 147.
41. Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Д. Н. Борт, Высокомол. соед., **A12**, 1756 (1970).
42. Н. Н. Славницкая, Кандид. диссерт., Гос. университет, Горький, 1971.
43. А. Веглас, M. Bodard, сб. Междунар. симп. по макромолекулярной химии, АН СССР, М., 1960, секц. 2, стр. 446.
44. I. Dauphin, I. Grosmangin, I. C. Petit, *Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes*, **18**, 285 (1967).
45. W. I. Bengough, R. G. W. Norrish, *Proc. Roy Soc.*, **A220**, 301 (1950).
46. G. Talamini, G. Vidotto, *Makromol. Chem.*, **50**, 129 (1961).
47. G. Talamini, G. Vidotto, *Chimia e ind.*, **46**, 371 (1964).
48. С. Н. Bamford, A. D. Jenkins, *J. chim. phys.*, **56**, 798 (1959).
49. J. D. Cotman, M. F. Gonzalez, G. C. Claker, *J. Polymer Sci.*, **A5**, 1137 (1967).

50. Т. Мацуда, Х. Ямакита, Иос. Сакан, Кобунси Қараку, Chem. High Polym., **20**, 614 (1963); РЖХим., **1964**, 15C79.
51. Г. Гладышев, К. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, «Наука» Қаз. ССР, Алма-Ата, 1968.
52. В. А. Попов, Г. П. Гладышев, Высокомол. соед., **A14**, 1709 (1972); **B15**, 105 (1973).
53. Р. М. Васенин, И. В. Чернова, Там же, **6**, 1763 (1964).
54. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Там же, **8**, 1908 (1966).
55. А. И. Куриленко, В. И. Гусев, Там же, **8**, 573 (1966).
56. М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, 1961, вып. 1, 69.
57. В. М. Жулин, М. П. Пенькова, М. Г. Гоникберг, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1497.
58. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, Р. И. Байкова, ДАН, **170**, 1360 (1966).
59. D. Osugi, K. Namatapoe, J. Chem. Japan. Pure Chem. Sect., A30, **90**, 544 (1969).
60. K. Namatapoe, Rev. Phys. Chem. Japan, **38**, 103 (1968).
61. J. V. Grandjean, Faserforsch. und Textiltechn., **12**, 133 (1961).
62. J. V. Grandjean, Там же, **12**, 208 (1961).
63. А. С. Кабанкин, С. А. Балабанова, А. М. Маркевич, Высокомол. соед., **A12**, 267 (1970).
64. В. А. Карагин, Н. А. Платэ, Т. И. Патрикеева, Там же, **6**, 2040 (1964).
65. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, Н. Н. Славницкая, Н. Л. Хватова, В. Н. Кашаева, Там же, **A13**, 1414 (1971).
66. Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Высокомол. соед., **B9**, 887 (1967).
67. G. Odian, G. Acker, A. Rossi, J. Polymer Sci., **57**, 661 (1962).
68. V. A. Myagchenkov, V. F. Kurepkov, J. Polymer Sci., **A7**, 3279 (1969).
69. V. A. Myagchenkov, V. F. Kurepkov, S. Ja. Frenkel, Europ. Polym. J., **6**, 1649 (1970).
70. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., **4**, 116 (1962).
71. К. Миямити, А. Судзуки, М. Катаяма, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **A7**, 66, 100 (1963).
72. Л. М. Пырков, ЖПХ, **33**, 1154 (1960).
73. A. F. Egiksson, Acta chem. Scand., **7**, 623 (1953).
74. S. Kroger, Z. Czlonkowska, Polimery, **9**, 246 (1964).
75. А. С. Шевляков, М. Т. Брик, Пласт. массы, **1966**, № 2, 40.
76. M. Magat, J. Polymer Sci., **19**, 583 (1956).
77. A. K. Banbrook, R. S. Lehrle, J. C. Robb, Там же, **C2**, 1161 (1964).
78. S. Machi, S. Kise, M. Nagiwaraga, T. Kagiya, Там же, **A5**, 3115 (1967).
79. S. Machi, M. Nagiwaraga, M. Gotoda, T. Kagiya, Там же, **A3**, 2931 (1965).
80. Л. А. Булыгина, Е. В. Волкова, сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», М., 1966, стр. 122.
81. И. Е. Волохонович, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич, Высокомол. соед., **A11**, 2544 (1969).
82. F. S. Dainton, D. G. L. James, J. Polymer Sci., **39**, 279, 299 (1959).
83. F. S. Dainton, R. S. Eaton, Там же, **39**, 313 (1959).
84. J. L. Kise, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6274 (1954).
85. R. Bensasson, A. Prevot-Bernas, J. chim. phys., **53**, 93, 418 (1956).
86. М. Вего, Т. Rosner, Makromol. Chem., **136**, 1 (1970).
87. S. Amdur, N. Shavit, J. Polymer Sci., **C16**, 1231 (1967).
88. В. З. Погорелко, А. В. Рябов, А. С. Гарева, см.⁴⁰, стр. 13.
89. N. Shavit, M. Konigsbusch, A. Opratka, J. Polymer Sci., **C16**, 1247 (1967).
90. R. Bensasson, A. Bernas, Там же, **30**, 163 (1958).
91. В. З. Погорелко, А. В. Рябов, А. В. Чекущий, см.⁴⁰, стр. 156.
92. А. М. Йендгюшовска-Болатоиг, J. chim. phys., **63**, 855 (1966).
93. А. А. Качан, Высокомол. соед., **8**, 2144 (1966).
94. О. Такудзи, И. Хироши, Х. Контиро, Кобунси Қараку, Chem. High Polym., **21**, 358 (1964).
95. А. J. Negishi, M. R. Hirai, Canad. J. Chem., **41**, 1578 (1963).
96. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Усп. химии, **38**, 593 (1969).
97. S. Ohnishi, I. Nitta, J. Polymer Sci., **38**, 451 (1959).
98. J. Ulbricht, Ztschr. phys. Chem., **221**, 346 (1962).
99. N. Gerrens, J. Chem. Ing. Technik, **39**, 1053 (1967).
100. G. S. Park, D. G. Smith, Trans. Faraday Soc., **65**, 1854 (1969).
101. G. Vidotto, A. Crosato-Arnaldi, G. Talamini, Makromolek. Chem., **114**, 217 (1968).
102. S. Enomoto, J. Polymer Sci., **A7**, 1255 (1969).
103. W. I. Bengough, Там же, **28**, 475 (1958).

104. N. T. Srinivasan, M. Santhappa, *Makromol. Chem.*, **26**, 80 (1958).
105. B. L. Erussalimsky, S. G. Lubetzky, W. W. Mazurek и др., *Polymers (London)*, **3**, 639 (1962).
106. Г. Н. Герасимов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, *ДАН*, **156**, 1150 (1964).
107. Кристаллические полиолефины, под ред. Р. А. Раффа и К. В. Дока, т. 2, «Химия», М., 1970.
108. W. Babel, K. Uebelgeiter, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **67**, 514, 710 (1963).
109. S. Amadur, *J. Polymer Sci.*, **A9**, 175 (1971).
110. H. Nagao, M. Uchida, T. Yamaguchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **59**, 695 (1956); *C. A.*, **52**, 5027d (1958).
111. W. M. Thomas, E. H. Gleason, G. Mino, *J. Polymer Sci.*, **24**, 43 (1957).
112. N. Shavit, A. Oplatka, M. Levy, Там же, **A4**, 2041 (1966).
113. A. Oplatka, M. Konigsbuch, N. Shavit, Там же, **C16**, 2795 (1967).
114. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов и др., *Высокомол. соед.*, **7**, 50 (1965).
115. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, В. А. Каргин, Там же, **A9**, 303 (1967).
116. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Там же, **A10**, 2574 (1968).
117. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин, *ДАН*, **183**, 1080 (1968).
118. Д. Н. Борт, С. А. Аржаков, *Вестник АН СССР*, **1970**, № 11, 79.
119. Д. Н. Борт, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Л. И. Видяйкина, В. А. Каргин, *ДАН*, **160**, 413 (1965).
120. В. З. Погорелко, А. В. Рябов, Д. Н. Борт, В. А. Каргин, Там же, **176**, 139 (1967).
121. В. Г. Маринин, Канд. диссерт., ИХФ АН СССР, 1971.
122. W. M. Thomas, *Advan. Polymer Sci.*, **2**, 401 (1961).
123. S. Krozer, Z. Czonkowska, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 1275 (1964).
124. В. В. Мазурек, *Высокомол. соед.*, **8**, 1174 (1966).
125. С. Г. Любецкий, В. В. Мазурек, Там же, **4**, 1027 (1962).
126. H. Nagao, M. Uchida, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **61**, 466 (1958); *C. A.*, **55**, 2173a (1961).
127. S. R. Palit, T. Guha, *J. Polymer Sci.*, **34**, 243 (1959); **A1**, 877 (1963).
128. S. R. Palit, R. S. Kopar, Там же, **58**, 85 (1962).
129. Е. С. Роксин, *ЖПХ*, **30**, 1030 (1957); **35**, 2328 (1962).
130. Е. С. Роксин, Г. Б. Карапенко, Н. Б. Яновская, Изв. высш. учебных заведений, Химия и хим. техн., **9**, 819 (1966).
131. W. Kawakami, M. Nagiwara, G. Hosaki, S. Machi, T. Kagiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2668 (1967).
132. D. E. Moor, A. G. Parts, *Makromol. Chem.*, **37**, 108 (1960).
133. S. Minagai, S. Russo, F. Vigo, *J. Polymer Sci.*, **B6**, 23 (1968).
134. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, ИЛ, М., 1961.
135. N. M. Atherton, S. H. Melville, D. H. Whiffen, *J. Polymer Sci.*, **34**, 199 (1959).
136. В. С. Иванов, Радикационная полимеризация, «Химия», Л., 1967.
137. E. Segnito, C. Mancini, *J. Polymer Sci.*, **B3**, 1097 (1965).
138. В. З. Погорелко, А. В. Рябов, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, 1964, вып. 2, 299.
139. Т. Смейтек, С. Я. Френкель, *Высокомолек. соед.*, **4**, 429 (1962).
140. J. Niemeleers, G. Smets, *Makromol. Chem.*, **47**, 7 (1961).
141. С. Хироси, Кобунси, **12**, 626 (1963); РЖХим., 1964, 13C42.
142. Ю. Миноура, Я. Огата, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, **A105**, 68, 1748 (1965).
143. В. Г. Маринин, Д. Н. Борт, А. И. Калинин, В. А. Каргин, *Высокомол. соед.*, **B12**, 391 (1970).
144. G. Talamini, *J. Polymer Sci.*, **A4**, 535 (1966).
145. H. Gerrens, W. Fink, E. Köhnlein, Там же, **C16**, 278 (1967).
146. A. Crosato-Arnaldi, P. Gasparini, G. Talamini, *Makromol. Chem.*, **117**, 140 (1968).
147. S. Russo, J. J. Barriac, E. P. Stahl, V. Stannett, *Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr.*, **10**, 580 (1969); *Makromol. Chem.*, **143**, 47, 57 (1971).
148. К. Хироси, Я. Сачао, В. Масамото, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect.*, **A88**, 67, 1479 (1964).
149. К. Хироси, И. Кэндзи, Там же, **A69—A70**, 68, 1098 (1965).
150. W. M. Thomas, R. L. Webb, *J. Polymer Sci.*, **25**, 124 (1957).

151. R. M. Fitch, Chen Tsang-Jan, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., **10**, 424 (1969).
152. J. Durup, M. Magat, J. Polymer Sci., **18**, 586 (1955).
153. A. Schindler, J. W. Breitenbach, Ricerca Sci., **A25**, 34 (1955).
154. M. Magat, J. Polymer Sci., **16**, 491 (1955).
155. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Высокомол. соед., **3**, 882 (1961).
156. Г. Н. Герасимов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Там же, **A9**, 877 (1967).
157. J. Ugelstad, H. Lervik, B. Yardinovacki, E. Sund, Pure Appl. Chem., **26**, 121 (1971).
158. S. Russo, V. Stannet, Makromol. Chem., **143**, 57 (1971).
159. A. Chapiro, Nguyen-Thi-Toyet-Hao, J. Chim. phys., **68**, 1070 (1971).
160. A. Chapiro, Saygili-Necati, Там же, **68**, 1073 (1971).
161. В. И. Арулин, Л. И. Ефимов, Н. А. Окладнов, А. Ф. Самарин, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, **1970**, вып. 2, 161.
162. Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Там же, стр. 90.
163. G. Ray, R. S. Palit, Indian J. Chem., **9**, 462 (1971).
164. С. Ямадзаки, С. Хаттори, М. Хамасима, Кобунси-кагаку. Chem. High Polym., **27**, 600 (1970), РЖХим., **1971**, 9C154.

Институт химической физики
АН СССР, Москва
