

Кинетическая неоднородность процессов радикальной полимеризации

С.С.Иванчев, В.Н.Павлюченко

Акционерное общество «Пластполимер»

195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32, факс (812)540–3001

Рассмотрены особенности радикальной полимеризации в гомогенных и гетерогенных системах с позиций кинетической неоднородности элементарных реакций. Кинетическая неоднородность обусловлена изменением в ходе процесса свойств реакционной системы и возникновением при определенных критических конверсиях кинетически неэквивалентных зон. Кинетическая неоднородность в гетерогенных системах рассмотрена на примерах эмульсионной полимеризации и полимеризации в присутствии твердой диспергированной фазы. Показано, что направленное формирование в реакционных системах кинетически неоднородных зон позволяет эффективно управлять полимеризационным процессом и свойствами образующихся полимеров.

Библиография — 143 ссылки.

Оглавление

I. Введение	700
II. Полимеризация в гомогенных системах	701
III. Кинетическая неоднородность в процессах эмульсионной полимеризации	703
IV. Кинетическая неоднородность в процессах полимеризации в присутствии диспергированной твердой фазы	712
V. Заключение	715

I. Введение

Теория радикальной полимеризации создавалась в течение нескольких десятилетий и в основном оформилась в классическом варианте к концу 1950-х годов. Основные ее положения нашли отражение в ряде монографий (см., например, ^{1–4}). Многие кинетические особенности, предсказанные теорией, были подтверждены экспериментально. Однако наряду с этим накапливались результаты, не вполне укладывающиеся в рамки классической теории. Теория дополнялась представлениями о гель-эффекте, исследованиями о влиянии клеточного эффекта и диффузионного контроля на особенности полимеризации при высоких степенях превращения мономера в полимер. ^{3,4}

Анализ кинетических особенностей радикальной полимеризации базировался на представлениях о гомогенности полимеризационной системы и использовании типичных для жидкофазных реакций подходов и представлений. Даже в работах последних лет, ^{5–7} хотя и было введено понятие о макромолекулярных эффектах при полимеризации, кинетические особенности анализировались без учета представлений о возможной кинетической неэквивалентности отдельных зон полимеризационной системы.

С.С.Иванчев. Доктор химических наук, профессор, директор по науке АО «Пластполимер». Область научных интересов: радикальная полимеризация, полифункциональные компоненты полимеризационных систем, каталитическая полимеризация олефинов.

В.Н.Павлюченко. Доктор химических наук, главный научный сотрудник той же организации. Область научных интересов: радикальная полимеризация, полифункциональные компоненты полимеризационных систем, эмульсионная полимеризация.

Дата поступления 24 мая 1994 г.

За два последних десятилетия произошли существенные изменения наших представлений о химических процессах в полимерных системах. Суть этих изменений изложена в монографии Н.М.Эмануэля и А.Л.Бучаченко, ⁸ а несколько позже — Е.Т.Денисова. ⁹ Показано, что в твердой полимерной фазе химическая реакция значительно отличается от таковой в жидкой фазе. При этом могут существенно отличаться соотношения скоростей различных конкурирующих реакций, критерии диффузионного и кинетического режимов, могут изменяться лимитирующие стадии и физический смысл кинетических констант. В таких системах, наряду с изменениями энергетического состояния молекул и возникающей на этой основе кинетической неэквивалентности (неоднородности), появляются другие причины неэквивалентности — различия конформационного состояния частиц, структуры их окружения, пространственного расположения, молекулярной подвижности или подвижности их фрагментов. Такие кинетически неэквивалентные состояния приводят к условному распределению частиц по ансамблям, различающимся кинетическими параметрами. В результате реакционная система может быть охарактеризована определенным набором констант скоростей, энергий активации и предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса. Кинетика превращений в такой системе является полихроматической, чувствительной к структурно-физическим свойствам полимера.

В какой степени и на какой стадии следует использовать указанные выше особенности химических превращений в полимерных системах при анализе кинетики радикальной полимеризации? Можно ли допустить кинетическую неоднородность системы и в какой степени она может сказаться на молекулярных характеристиках, структуре и соответственно свойствах образующегося полимера? Ответ на эти вопросы неоднозначен, если учесть наличие в полимеризационной системе, наряду с образующимся полимером, одного или

нескольких мономеров, которые могут снять или ослабить эффект кинетической неоднородности и постоянную динамичность системы вследствие химического превращения мономера в полимер.

В данной работе предпринята попытка рассмотреть возможность возникновения и проявления кинетической неэквивалентности отдельных зон в процессах гомогенной (в исходной системе) и гетерогенной радикальной полимеризации.

II. Полимеризация в гомогенных системах

Предположения о завершенности теории радикальной полимеризации, высказывавшиеся в 1960-х годах, оказались необоснованными. Это доказывают многочисленные публикации, появившиеся в 1970–1980-е годы, посвященные анализу и совершенствованию теории радикальной полимеризации. Тем не менее, несмотря на существенный прогресс в развитии представлений о кинетике и механизме радикальной полимеризации, до настоящего времени не удалось создать количественную теорию, которая могла бы описать разнообразные полимеризационные системы при различных глубинах превращения мономеров с единых позиций. Основной причиной этого является, по-видимому, сложность учета и описания изменения физических свойств реакционной системы в процессе полимеризации.

Кратко проанализируем наиболее интересные, с нашей точки зрения, работы, касающиеся особенностей кинетики полимеризации в гомогенных системах, появившиеся в последние два десятилетия.

В 1982 г. Со и Сандберг¹⁰ ввели понятие о четырех стадиях радикальной полимеризации в гомогенных системах. Первая — стадия идеальной полимеризации, которая полностью подчиняется классическим уравнениям радикальной полимеризации. Вторая стадия характеризуется автоускорением, обусловленным изменением констант скоростей элементарных реакций, прежде всего реакции обрыва. На третьей стадии автоускорение завершается при сохранении высокой скорости полимеризации, снижении молекулярной массы образующегося полимера. На последней, четвертой стадии уменьшается скорость полимеризации (или она прекращается). Оказалось, что по мере образования полимера в реакционной системе, изменяются кинетические параметры практически всех процессов (реакций иницирования, обрыва, роста и передачи цепи).

Долгое время усилия многих исследователей были направлены на поиск уравнений, описывающих кинетические изменения на глубоких стадиях полимеризации, и моделей, объясняющих эти изменения. Можно выделить два типа подходов к объяснению особенностей полимеризации при высоких степенях превращения мономера в полимер: а) кинетические; б) структурные (концепция свободного объема).

Кинетические подходы или модели сводились к установлению зависимостей констант скоростей элементарных реакций от вязкости полимеризационной системы.^{3, 4, 6, 9, 11–13} В структурных моделях пытались учесть изменения физических свойств реакционной среды при достижении критических концентраций и размеров макромолекул. В этих условиях происходит взаимное проникновение и перекрывание макромолекулярных клубков с образованием устойчивой сетки зацеплений.^{10, 14–17}

Для полимеризационных систем, которые характеризуются выделением полимерной фазы в процессе реакции, объяснение кинетических отклонений связывалось как с возможностью окклюзии растущих радикалов полимеров, так и с возникновением бифазной модели продолжения полимеризации.³

Анализ кинетических констант радикальной полимеризации, полученных с использованием различных экспериментальных методов, сделан в работах^{18, 19}. Предложено разли-

чать не четыре, как в работе¹⁰, а три стадии полимеризации в зависимости от степени конверсии и типа реакционной системы. Первая стадия — режим низких конверсий (режим разбавленного раствора), при котором образующиеся макромолекулярные клубки не перекрываются (в системе не возникает зацеплений). Режим низких конверсий продолжается до начала увеличения скорости. Режим высоких конверсий начинается с момента, когда рост цепи становится диффузионно контролируемым, а эффективность иницирования резко снижается. Между этими режимами находится переходный режим, в течение которого происходит изменение механизма реакции. Авторы статьи¹⁹ подчеркивают, что границы указанных режимов установить довольно сложно. Они зависят от типа полимеризационной системы, природы мономера, скорости иницирования, и их трудно определить измерением какой-либо характеристики системы. В этой же работе обращается внимание на существенное расхождение экспериментальных данных по определению кинетических параметров и констант скоростей элементарных реакций радикальной полимеризации.

Наличие переходного режима и связанного с ним изменения механизма радикальной полимеризации обычно объясняют переходом от химического контроля кинетики полимеризации к физическому. Под химическим контролем следует понимать активационный барьер реакции, а под физическим — преобладание диффузионных ограничений над активационными.^{8, 19} Анализ простого уравнения

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\text{chem}}} + \frac{1}{k_{\text{diff}}}$$

показывает, что скорость реакции контролируется одним механизмом, так как либо $k_{\text{chem}} \gg k_{\text{diff}}$, либо $k_{\text{diff}} \gg k_{\text{chem}}$, где $k_{\text{chem}}, k_{\text{diff}}$ — соответственно активационная и диффузионная составляющие константы скорости реакции k . При переходе от одного режима к другому происходит изменение определяющей стадии по крайней мере для одной из таких элементарных стадий. Можно допустить,¹⁹ что $k_{\text{t chem}} \gg k_{\text{t diff}}$ — для всех режимов; $k_p \approx k_{p \text{ chem}}$ — для режима низких конверсий и промежуточного режима; $k_p \approx k_{p \text{ diff}}$ — для режима высоких конверсий, где k_t — константа скорости обрыва цепи; k_p — константа скорости роста цепи.

Кинетические особенности радикальной полимеризации и изменения констант элементарных реакций во многих исследованиях^{6, 7, 11, 13} анализируются с позиций влияния диффузионных ограничений. Наряду с этим, по мере увеличения превращения зафиксировано изменение концентрационного распределения компонентов в системе при полимеризации метилметакрилата,^{20, 21} полимеризации и сополимеризации дивинильных соединений.²² Это уже непосредственно указывает на неоднородность распределения компонентов в системе и соответственно появление кинетически неоднородных зон. В работах^{23, 24} также говорится о возникновении и нарастании неравномерности концентрационного распределения компонентов (мономера, инициатора) с глубиной превращения.

Отмечены отклонения от основных закономерностей при радикальной сополимеризации. Так, независимо друг от друга двумя группами исследователей обнаружено изменение состава образующихся сополимеров при радикальной сополимеризации с изменением скорости иницирования полимеризации.^{25–29} Авторы связывают этот эффект с влиянием образующегося сополимера, а также с изменением соотношения концентрации сомономеров в зоне реакции роста цепи вследствие избирательной сорбции сомономеров образующимися макромолекулярными клубками. Это одно из проявлений макромолекулярных эффектов при радикальной полимеризации, отмеченное в работе⁵.

Нам представляется, что отмеченные выше особенности кинетики и механизма радикальной полимеризации и сопо-

лимеризации следует рассматривать с единых позиций, т.е. связывать с характеристиками образующихся в ходе реакции макромолекул, неоднородностью формирующейся реакционной среды и динамикой ее изменения с конверсией и, соответственно, кинетической неэквивалентностью зон.

Теория радикальной полимеризации оформилась раньше, чем появились представления об особенностях протекания реакции в полимерах и о полихроматической кинетике реакций.^{8,9} В соответствии с этими представлениями любая полимерная система — это «пестрая мозаика» областей с различной плотностью упаковки макромолекул, различающихся иногда чередованием аморфных и кристаллических участков, молекулярной подвижностью, средним размером и подвижностью дырок, по которым идет диффузия молекул или частиц во время химической реакции. Причиной полихроматической кинетики или кинетической неоднородности является «жесткая клетка» полимера, определяющая диффузионные затруднения для частиц и приводящая к нивелировке реакционной способности реагентов. «Эффект клетки» относили в основном к мономолекулярным реакциям образования радикалов. Однако, как недавно показано,³⁰ он оказывает влияние и на медленные бимолекулярные реакции. Важно отметить, что при протекании реакций в полимерных системах не соблюдается основное положение теории радикальной полимеризации, заключающееся в том, что реакционная способность мономеров и радикалов определяется их строением и не зависит от их молекулярной массы.

В этом плане особого внимания заслуживают результаты по исследованию влияния растворителей на скорость полимеризации водорастворимых мономеров и константы элементарных реакций роста и обрыва цепей.^{31–34} Показано, что изменение плотности полимерного клубка, конформационные переходы типа клубок—глобула могут приводить к возникновению стерических затруднений при взаимодействии макрорадикалов и мономера. Возможность таких переходов, естественно, зависит от жесткости макроцепи.

Таким образом, в процессе образования полимерной фазы при полимеризации следует иметь в виду возможность возникновения на определенных критических глубинах превращения как концентрационных неоднородностей (неравномерность распределения компонентов в системе), так и изменения конформационного состояния макромолекул и в соответствии с этим реакционной способности растущих цепей. Эти два фактора могут привести к кинетической неэквивалентности (неоднородности) зон в системе.

Возможность возникновения кинетической неоднородности подтверждается в работе Хохлова³⁵, в которой флуктуации локальной плотности в макромолекулярной системе указываются со специфическими энтропийными эффектами, возникающими при формировании макромолекулярной системы. Градиенты локальной концентрации звеньев приводят к энтропийным потерям, которые могут влиять на величину изобарно-изотермического потенциала реакции роста цепей.

Приведенный анализ позволяет предложить новый подход к рассмотрению особенностей радикальной полимеризации, учитывающий возможность возникновения в процессе превращения мономер—полимер кинетически неэквивалентных (неоднородных) зон, связанных как с концентрационной, так и с композиционной неоднородностью системы. Такой подход предполагает начальную гомогенную однородную кинетику в полимеризационной системе до критической глубины превращения. Такая критическая глубина должна зависеть от природы мономера, жесткости образующегося полимера, температуры полимеризации и совместимости системы мономер—полимер. Полимеризационная система в этот момент может быть представлена как совокупность кинетически неэквивалентных динамически меняющихся зон, где продолжается процесс полимеризации.

Под кинетической неоднородностью (КН) мы будем понимать проявление непостоянства кинетических констант

и параметров процесса полимеризации во времени и пространстве (микрозонах реакционной системы). При этом КН может не обнаруживаться экспериментально из-за трудности выявления зон и определения кинетических параметров в них, но обязательно окажет влияние на структуру и молекулярные характеристики образующегося полимера. Вследствие динамичности системы экспериментально измеряемые кинетические параметры являются средними величинами, характеризующими кинетическое поведение в различных микрообластях.

В пользу предложенной концепции свидетельствуют экспериментальные данные по выявлению неоднородного распределения компонентов в процессе полимеризации.^{23,24} Предложенное авторами статьи¹⁹ выделение в полимеризационном процессе трех режимов также можно объяснить с позиций КН.

В режиме низких конверсий полимеризационная система практически гомогенна. В этом режиме начинается формирование полимерной фазы и концентрационных неоднородностей вначале за счет флуктуаций плотности и концентрации реагентов; далее за счет изменения условий полимеризации и типа системы. Постепенно процесс формирования концентрационных неоднородностей достигает критической стадии и система переходит в промежуточный режим. Продолжается изменение характеристик кинетически неоднородных зон, причем число более плотных зон, образованных полимерными молекулами, увеличивается. В режиме высоких конверсий полностью формируется пространственно неоднородная полимеризационная система.

Вполне объяснимо в рамках концепции КН изменение механизма обрыва цепей с переходом от бимолекулярного к линейному.^{12,23,24}

На основании изложенного можно сформулировать основные факторы, определяющие возникновение КН в процессах радикальной полимеризации.

1. Образование и накопление полимера и возникновение флуктуаций плотности макромолекул в реакционной системе.

2. Концентрационное перераспределение компонентов полимеризационной системы (мономер, инициатор, регулятор и др.) под действием возникающих макромолекулярных неоднородностей.

3. Возможное фазовое разделение в процессе полимеризации.

4. Изменение термодинамических условий и констант скоростей элементарных реакций полимеризации.

Можно предложить следующую классификацию полимеризационных систем по типу возникающей кинетической и структурной неоднородности.

1. Полимеризационные системы, в которых образующийся полимер совместим с собственным мономером. Для этих систем проявление КН имеет скрытый характер и зависит от свойств системы мономер—полимер (например, от температуры стеклования) и условий реакции (температура, скорость инициирования и т.д.). Такие системы образуются при полимеризации стирола и (мет)акриловых мономеров.

2. Полимеризационные системы, в которых образующийся полимер нерастворим, либо ограниченно растворим в собственном мономере (или в реакционной среде в случае использования растворителей или осадителей). В этих системах, начиная с определенной глубины превращения мономера, происходит формирование микрогетерогенности. Выделяющийся полимер или агрегаты макромолекул формируют зону зерен полимерной фазы, в которой константы скоростей элементарных реакций и концентрации реагентов могут отличаться от их значений в другой зоне. Количественное соотношение этих зон меняется с глубиной превращения мономера в пользу полимерной зоны, что отражается на динамике гетерогенности, кинетике и механизме реакции.

Примерами могут служить системы, используемые при полимеризации винилхлорида, фтормономеров, многие сополимерные системы. Особенности полимеризации в таких системах описаны в работах^{36, 37}.

3. Системы, в которых происходит полимеризация мономеров с несколькими полимеризационноспособными группами. В таких системах с увеличением степени превращения мономера усиливается процесс структурирования реакционной среды, что приводит к возникновению микрогетерогенности и КН. Особенности полимеризации подобных объектов отмечены Берлиным и Королевым.^{38, 39}

4. Эмульсионные полимеризационные системы, в которых гетерогенность и, соответственно, возможность возникновения КН задается условиями полимеризации. Особенности полимеризации в таких системах описаны в ряде монографий и обзоров^{4, 40–42}. Для таких систем интересно проанализировать роль КН в формировании свойств образующихся продуктов полимеризации.

5. Гетерогенные системы, в которых полимеризация идет в присутствии поверхности твердой фазы. Подобные системы интенсивно изучаются.^{4, 43, 44} Они представляют интерес как модельные системы для исследования полимеризации в адсорбционных слоях мономера, а также для получения наполненных полимеров (полимеризационное наполнение). Такие системы интересны с точки зрения направленного формирования КН для создания сложных, заранее спланированных гетерогенных структур различного строения.

Предлагая приведенную выше классификацию полимеризационных систем, мы отдаем отчет в том, что КН является следствием концентрационной или фазовой неоднородности. Однако изменение механизма элементарных реакций вследствие возможных компенсационных эффектов не всегда проявляется при изучении макрокинетики полимеризации.

Для первых двух групп полимеризационных систем закономерности накопления кинетических и пространственных неоднородностей рассмотрены выше. Отметим, что до сих пор не предпринимались попытки применять феноменологические модели полихроматической кинетики к процессам гомогенной полимеризации, хотя они могли бы привести к интересным результатам.

Для третьей группы систем в литературе имеются интересные обобщения, касающиеся особенностей кинетики полимеризационного процесса.^{38, 39}

Системы четвертой и пятой групп объединяет многофазность и наличие границы раздела фаз уже в исходном состоянии. С одной стороны, это осложняет рассмотрение подобных систем, с другой, — в этих системах могут быть сформированы микронеоднородности, параметры которых можно заранее прогнозировать. Учитывая это обстоятельство, а также то, что систематического анализа таких систем с позиций КН нет, в последующих разделах мы сосредоточим внимание на рассмотрении именно таких объектов и попытаемся установить специфические факторы, свойственные только этим системам, а также определить возможности их использования для управления кинетикой процессов и свойствами образующихся продуктов.

III. Кинетическая неоднородность в процессах эмульсионной полимеризации

Рассмотренные выше факторы, определяющие КН, при эмульсионной полимеризации (ЭП) проявляются с некоторыми особенностями. Сама природа эмульсии создает предпосылки для возникновения дополнительных факторов КН. Первая предпосылка обусловлена распределением реагентов между двумя фазами: непрерывной (обычно вода) и дисперсной, вторая — различной физической и химической природой фаз.

Следует обратить внимание на неоднозначность самого понятия «дискретная фаза» при рассмотрении закономерностей ЭП. В соответствии с известными представлениями авторов работ^{45–47}, на начальных стадиях реакционная система состоит из нескольких типов частиц: капель мономера, мицелл эмульгатора, содержащих сольubilизированный мономер, и полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), образующихся в результате захвата свободных радикалов мицеллами и полимеризации сольubilизированного мономера. Центрами нуклеации являются мицеллы эмульгатора, в которые мономер поступает из капель диффузионным путем.

Существуют и другие представления^{48, 49} о нуклеации частиц, согласно которым образование ПМЧ протекает по гомогенному механизму, а именно в результате полимеризации той части мономера, которая растворена в воде, выпадения из водной фазы олигомерных радикалов после достижения ими определенного размера и агломерации в первичные частицы, подвергающиеся дальнейшей ограниченной коагуляции. Возникающие таким образом частицы стабилизируются молекулами эмульгатора и сорбируют мономер из капель, затем превращаются в ПМЧ.

Возможен третий вариант нуклеации — создание с помощью специальных эмульгирующих систем или с помощью специальных приемов микроэмульсий,^{50–52} частицы которых являются центрами нуклеации.

Очевидно, что в ПМЧ, образовавшихся по разным механизмам, условия протекания элементарных реакций могут существенно различаться. Ситуация осложняется тем, что некоторые элементарные акты на протяжении всего полимеризационного процесса могут развиваться не только в ПМЧ или в водной фазе, но и на границе раздела фаз. Перечисленные реакционные зоны кинетически неравноценны.

Таким образом, дополнительными факторами КН в процессах ЭП, является нуклеация ПМЧ и особенности элементарных актов, протекающих в частицах различного типа и других реакционных зонах. Анализ причин появления КН проведем с позиций указанных факторов, обратив особое внимание на КН, возникающую в уже сформировавшихся ПМЧ, поскольку именно этот вид КН в значительной степени определяет молекулярные характеристики полимера, дисперсность образующегося латекса и морфологию латексных частиц.

1. Нуклеация частиц

Образующиеся в результате ЭП латексы, как правило, являются полидисперсными системами. Диаметр ПМЧ и характер их распределения по размеру обычно в ходе процесса изменяются. Из теории ЭП известно, что на кинетику полимеризации в отдельно взятой частице в значительной степени влияет ее размер, что связано с зависимостью концентрации мономера в ПМЧ от ее радиуса.⁵³

Другая группа обстоятельств связана с различием некоторых кинетических параметров полимеризации в частицах разного размера. В частности, скорость захвата свободных радикалов, генерируемых в водной фазе при использовании водорастворимых инициаторов, зависит от радиуса или поверхности ПМЧ. В статье⁵⁴ показано, что при затравочной ЭП стирола, иницируемой персульфатом калия, константа скорости входа свободных радикалов в ПМЧ при близких концентрациях инициатора увеличивается более чем в десять раз при увеличении радиуса затравочных частиц с 40 до 100 нм. Следствием этого является неидентичность условий обрыва цепи в ПМЧ, отличающихся размерами. Кроме того, разный объем частиц предполагает неодинаковое содержание радикалов в ПМЧ,⁵⁵ что также отражается на особенностях обрыва цепи. Принципиальным является то, что при наличии в ПМЧ одного свободного радикала вхождение следующего радикала вызывает обрыв цепи. Если частица достигает достаточного размера и в ней могут одновременно

находиться два радикала, то появляется возможность бимолекулярного обрыва макрорадикалов со всеми вытекающими последствиями (зависимость k_t от микровязкости в ПМЧ и возникновение гелевого эффекта).

Следует отметить также, что в зависимости от механизма и кинетики нуклеации в полимеризационной системе изменяется общее число ПМЧ, т.е. число реакционных мест, а следовательно, и концентрация свободных радикалов.

При обсуждении механизмов нуклеации ПМЧ отметим, что для каждого из них характерна одна общая черта — частицы образуются не мгновенно, а в течение определенного промежутка времени. Это объясняется тем, что скорость генерирования свободных радикалов, как правило, недостаточна высока, чтобы превратить одновременно все потенциальные центры нуклеации в ПМЧ. Действительно, в эмульсионных системах скорости инициирования обычно не превышают 10^{-9} – 10^{-7} моль·л⁻¹·с⁻¹ или 10^{14} – 10^{16} свободных радикалов, образующихся за 1 с в 1 л реакционного объема, тогда как общее число реакционных мест (мицелл или частиц микроэмульсии) достигает 10^{20} – 10^{21} в 1 л. При гомогенной нуклеации частицы образуются также в течение определенного периода и их нуклеация прекращается только после исчезновения свободного эмульгатора.

Именно нуклеацией частиц во времени объясняют наличие на кинетических кривых накопления полимера в эмульсионных системах участка увеличения скорости процесса (обычно до конверсии 5–10%) перед выходом кривой на стационарную стадию.⁴ В некоторых системах стационарный участок на кривой вообще отсутствует, что объясняют непрерывной нуклеацией частиц на протяжении всего процесса. Примером такого процесса является ЭП стирола в микроэмульсии, созданной с помощью эмульгирующей системы додецилсульфат натрия—пентанол-1.⁵⁰

Протяженность во времени процесса нуклеации приводит к тому, что продолжительность роста разных частиц различна. Результатом этого является полидисперсность образующегося латекса и КН процесса ЭП вследствие различий скорости полимеризации в частицах разного размера.

Существуют и другие причины, ответственные за полидисперсность образующегося латекса. Подобные явления, как правило, сопряжены с применением ПАВ относительно хорошо растворимых не только в воде, но и в мономерной фазе. Например, при ЭП стирола, инициируемой персульфатом калия в присутствии оксигилированного тридецилового спирта,⁵⁶ на первой стадии ПМЧ зарождаются в мицеллах эмульгатора, растворенного в воде. После этого полимеризация протекает при неизменном числе частиц с постоянной скоростью до конверсии 30–40%. По мере расходования мономера происходит высвобождение эмульгатора, растворенного в мономерной фазе, и вторичная нуклеация частиц, приводящая к бимодальному распределению образующихся частиц по размерам. Аналогичные результаты получены при проведении ЭП стирола с использованием в качестве эмульгатора блоксополимера — полиэтиленоксид — полипропиленоксид.⁵⁷

Периодическая нуклеация частиц характерна для процессов непрерывной и полунепрерывной ЭП. Последний вариант предполагает непрерывную загрузку компонентов, например мономера, и периодическую выгрузку продукта реакции. Циклические колебания числа частиц в непрерывных процессах объясняют периодическим изменением в реакторе концентрации свободного эмульгатора,⁴² что подтверждено экспериментально измерением величины поверхностного натяжения образующегося латекса при полимеризации стирола в присутствии алкилсульфоната натрия и персульфата калия.⁵⁸ При среднем времени пребывания частиц в реакторе 40 мин поверхностное натяжение колебалось в пределах 30–50 мДж·м⁻², что соответствовало переходу от полной адсорбционной насыщенности ПМЧ к ненасыщенности. Подобные эффекты связаны с тем, что обычно

при непрерывной ЭП неполярных мономеров скорость образования межфазной поверхности выше скорости поступления эмульгатора в реактор. В результате, на определенных этапах полимеризации образование ПМЧ прекращается и процесс идет в сформировавшихся частицах, при этом скорость увеличения общей поверхности частиц снижается. Новые порции поступающего эмульгатора после насыщения поверхности растущих частиц вызывают новую нуклеацию ПМЧ, снижение адсорбционной насыщенности межфазной поверхности, и цикл повторяется.

Осцилляции поверхностного натяжения латексов и числа образующихся частиц имеют место также при полунепрерывной ЭП акриловых эфиров (этил- и бутилакрилата) в присутствии инициирующей системы персульфат аммония—метабисульфит натрия.⁵⁹ Однако объяснение возникающих осцилляций иное и авторы работы⁵⁹ связывают их с особенностями ЭП полярных, частично растворимых в воде мономеров. Осцилляции поверхностного натяжения указывают на периодическое изменение системы между двумя состояниями. Первое состояние характеризуется наличием в реакционной системе избытка свободного эмульгатора. Во втором состоянии — эмульгатор почти полностью адсорбирован поверхностью частиц, его содержание в водной фазе ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Указанные колебания связаны с изменением общей поверхности частиц. На определенном этапе процесса поверхность частиц адсорбирует весь мицеллярный эмульгатор. Дальнейшее увеличение поверхности за счет роста частиц и образования новых ПМЧ по гомогенному механизму делают поверхность адсорбционно ненасыщенной, что приводит к снижению агрегативной устойчивости системы и флокуляции частиц. В результате этого процесса общая поверхность частиц уменьшается, эмульгатор высвобождается и возникают условия для нуклеации новых частиц, что приводит к повторению цикла. Таким образом, в ходе процесса происходит периодическое изменение как числа, так и размеров частиц.

Еще одна причина, обуславливающая расширение распределения частиц по размеру, а в некоторых случаях возникновение полимодального распределения, связана с возможностью нуклеации ПМЧ одновременно по нескольким механизмам.

Очевидно, что мицеллярный механизм нуклеации может иметь место только при наличии в водной фазе мицелл эмульгатора. Природа используемого инициатора менее существенна, чем концентрация эмульгатора. Однако следует заметить, что применение малорастворимых инициаторов увеличивает вероятность полимеризации в каплях мономера. Образование полимера в двух различных реакционных зонах часто приводит к бимодальному молекулярно-массовому распределению (ММР) образующегося полимера,^{60,61} что является свидетельством КН в подобных системах.

Гомогенная нуклеация более вероятна для ЭП мономеров относительно хорошо растворимых в воде, таких как винилацетат или низшие эфиры акриловой кислоты. Для ее осуществления предпочтительно применять водорастворимые инициаторы типа персульфатов, хотя при наличии достаточного количества эмульгатора гомогенная нуклеация ПМЧ возможна и при использовании соединений типа азобисизобутиронитрила (АИБН), частично растворимых в воде.^{62,63} Исключительно по гомогенному механизму происходит образование ПМЧ при полимеризации неполярных малорастворимых в воде мономеров (например, стирола) в системах, не содержащих эмульгатора, либо в присутствии ПАВ при концентрациях ниже ККМ. В других случаях отличить гомогенный механизм от мицеллярного достаточно сложно.^{64–66}

Некоторые представления о механизме нуклеации или вкладе мицеллярного и гомогенного механизмов в образо-

вание ПМЧ можно получить из кинетических зависимостей скорости ЭП от концентрации эмульгатора. Можно полагать, что отсутствие такой зависимости, характерное для полимеризации мономеров, сравнительно хорошо растворимых в воде,⁶⁷ объясняется гомогенной нуклеацией частиц. Можно считать, что при порядке реакции по эмульгатору близкому к 0.6 (величина, соответствующая теории Смита–Эварта⁴⁷), ПМЧ образуются по мицеллярному механизму. Промежуточные значения порядка реакции между 0 и 0.6 позволяют предположить одновременную нуклеацию по двум механизмам.⁶⁷ Однако выводы о характере нуклеации, сделанные на основании кинетических данных, требуют дополнительного подтверждения, поскольку показано,^{64, 65} что такой порядок реакции может быть объяснен и гомогенной нуклеацией.

Существуют данные по эмульсионной сополимеризации мономеров, значительно различающихся по растворимости в воде,⁶⁸ которые можно трактовать с позиций мицеллярной или гомогенной нуклеации частиц или изменения соотношения вкладов этих механизмов в зависимости от условий проведения реакции. В работе⁶⁸ показано, что эффективные значения констант сополимеризации винилацетата (ВА) и *n*-бутилакрилата (БА) зависят от способа подготовки реакционной системы. При тщательной очистке системы от растворенного кислорода воздуха константы сополимеризации имеют значения, характерные для сополимеризации этих мономеров в гомогенных условиях ($r_{\text{ВА}} = 0.074$ и $r_{\text{БА}} = 4.89$).⁶⁹ Сополимеризация протекает либо в микрокаплях, либо в мицеллах, содержащих солюбилизированные мономеры. Если сополимеризация проводится в системе, содержащей кислород, солюбилизированный мицеллами эмульгатора, то константы сополимеризации приобретают иные значения ($r_{\text{ВА}} = 0.67$ и $r_{\text{БА}} = 0.91$). Полученные величины вряд ли можно объяснить изменением реакционной способности мономеров. Скорее всего, ВА и БА вступают в сополимеризацию в соответствии с истинными относительными активностями, а наблюдаемые аномалии обусловлены изменением соотношения концентраций мономеров в реакционной зоне. При этом допущении вычисленное по данным о составе сополимера при малых конверсиях отношение ВА : БА = 7.60 примерно соответствует отношению растворимостей мономеров в воде. Последний результат позволяет полагать, что сополимер образуется за счет сополимеризации мономеров, растворенных в воде, т.е. нуклеация происходит по гомогенному механизму. Приведенный пример показывает, что механизм нуклеации даже при ЭП одних и тех же мономеров в зависимости от конкретных условий может изменяться.

Возможны и другие сочетания механизмов нуклеации. Например, при проведении полимеризации в микроэмульсиях далеко не всегда удастся реализовать процесс исключительно в микрокаплях, частично ПМЧ могут образовываться по другим механизмам — мицеллярному или гомогенному. При обсуждении микроэмульсионного механизма нуклеации ПМЧ в настоящее время принято различать два типа микроэмульсий: миниэмульсии (диаметр частиц выше 50 нм) и собственно микроэмульсии (диаметр частиц 10–50 нм). Второй тип эмульсий в отличие от первого представляет собой термодинамически устойчивую систему, которая образуется обычно при использовании высоких концентраций специальных эмульгирующих систем на основе ионогенных ПАВ и высших алифатических спиртов или углеводов.⁵⁰ Миниэмульсии образуются в присутствии традиционных ПАВ в условиях интенсивного гидродинамического воздействия⁴² или с использованием упомянутых выше эмульгирующих систем, но при относительно невысоких концентрациях.⁷⁰ Миниэмульсии могут быть созданы также в системах, в которых эмульгатор предварительно растворяют в мономерной фазе⁷¹ или получают *in situ* на границе раздела фаз.^{72, 73}

При любом из вариантов получения микро- или миниэмульсий вследствие малой скорости образования ПМЧ возникает КН. Низкая скорость нуклеации при инициировании процесса водорастворимыми инициаторами обусловлена невысокой скоростью выхода радикалов из водной фазы вследствие проявления на границе раздела комплексов ионогенное ПАВ—алифатический длинноцепной спирт в виде жидкокристаллических образований.^{50, 70}

В силу указанных причин в некоторых случаях при микроэмульсионной полимеризации нуклеация продолжается в течение всего процесса полимеризации.⁵⁰ В связи с этим не все частицы микроэмульсии превращаются в ПМЧ. Значительная доля частиц является только источником мономера, который транспортируется в активные ПМЧ (содержащие свободный радикал). Результатом этого является широкое распределение частиц по размерам, несмотря на узкое распределение в исходной микроэмульсии. Аналогичные эффекты возникают и при миниэмульсионной полимеризации.⁷⁴

Имеются данные, указывающие на возможность одновременной нуклеации ПМЧ в мини- или микроэмульсиях по двум механизмам. Например, такие эффекты обнаружены при ЭП метилметакрилата (ММА) в миниэмульсиях, полученных с использованием стабилизирующей системы лаурилсульфат натрия—гексадекан.⁷⁵ Образование частиц одновременно в микрокаплях и по мицеллярному механизму приводит к получению латексов с широким распределением частиц по размеру. При получении миниэмульсий в присутствии ионогенных ПАВ также не удастся полностью избежать мицеллярной нуклеации вследствие интенсивного гидродинамического воздействия, о чем свидетельствует образование латексов с бимодальным распределением частиц по размеру.^{76, 77}

Частицы, образованные по различным механизмам, в кинетическом отношении неоднородны не только из-за различий в размерах. Во-первых, концентрация мономера в таких частицах различна. Например, соотношение мономер : полимер в ПМЧ, образованных по гомогенному механизму, меньше, чем в частицах, полученных из мицелл.⁷⁸ Во-вторых, скорость вхождения радикалов в ПМЧ, а следовательно, и многие другие кинетические параметры, также зависят от способа нуклеации. Если при микроэмульсионном механизме нуклеации некоторая доля частиц образуется гомогенно, то, безусловно, ПМЧ, полученные из микроэмульсии, характеризуются существенно меньшими скоростями захвата радикалов.

Таким образом, нуклеация является мощным фактором воздействия на кинетику ЭП. Регулируя скорость и механизм процесса нуклеации, можно проводить полимеризацию в кинетически однородных или крайне неоднородных условиях и тем самым управлять характеристиками образующихся продуктов. Очевидно, что для реализации ЭП в однородных условиях требуется максимальное сокращение периода нуклеации и осуществление процесса по одному механизму. Имеется ряд способов управления этими параметрами.

Авторами статьи⁷⁹ показано, что изменяя концентрации эмульгатора и инициатора или скорость инициирования, можно эффективно воздействовать на полидисперсность образующегося латекса, т.е. изменять время нуклеации частиц. Уменьшение концентрации эмульгатора и увеличение скорости инициирования за счет повышения содержания в реакционной системе инициатора или температуры обеспечивают получение латексов с наиболее однородными по размеру частицами (рис. 1, 2).

Эффективным способом ускорения нуклеации ПМЧ является применение активных агентов передачи цепи.⁸⁰ Низкомолекулярный радикал, образующийся при передаче цепи на регулятор молекулярной массы, способен покинуть ПМЧ. В результате таких процессов каждый первичный

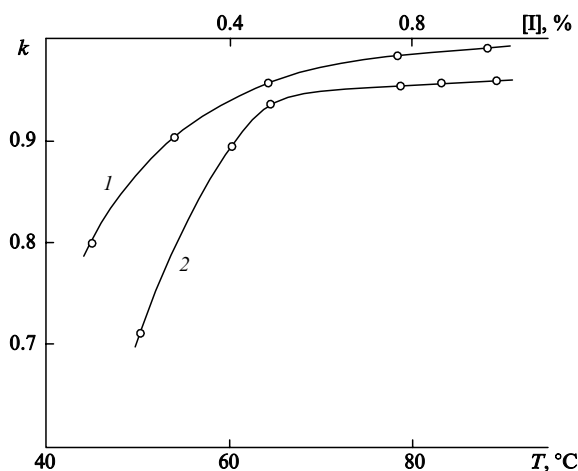


Рис. 1. Зависимость коэффициента моностиности латексных частиц ПММА от концентрации инициатора — персульфата аммония (1) и температуры (2).

Концентрация эмульгатора — 0.1% от массы мономера; $T = 80^\circ\text{C}$ (1)

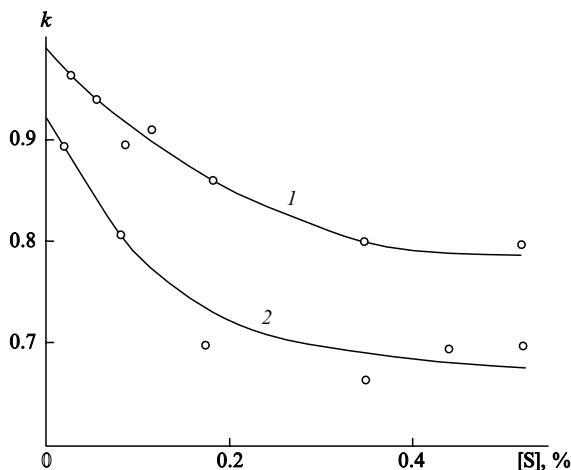


Рис. 2. Зависимость коэффициента моностиности латексных частиц ПММА (1) и ПМА (2) от концентрации эмульгатора — додецилсульфата натрия.

$T = 80^\circ\text{C}$, концентрация инициатора — 0.5% от массы мономера

радикал зарождает большое число ПМЧ, что существенно сокращает стадию нуклеации.

Моррисоном с сотр.⁶⁵ установлено, что скорость нуклеации изменяется при ЭП стирола в присутствии индифферентных электролитов (NaCl) или инертных растворителей (этилбензол). В первом случае период нуклеации сокращается, во втором — увеличивается, что отражается на полидисперсности образующегося латекса.

Возможности управления процессом путем ингибирования (кислородом) нуклеации ПМЧ в мицеллярной фазе были рассмотрены выше при обсуждении сополимеризации ВА и БА. Было показано, что переход от мицеллярного механизма образования частиц к гомогенному позволяет принципиально изменять эффективные константы сополимеризации и получать более однородные по составу сополимеры.⁶⁸

Подход, основанный на применении ингибиторов, способных избирательно исключать тот или иной механизм нуклеации, в последнее время получил развитие в работах Бартона с сотр.^{62,63,81} Проводя ЭП стирола или ММА в присутствии водорастворимого ингибитора — нитрозосуль-

фоната калия и маслорастворимого инициатора (пероксида бензоила), — авторам работы⁸¹ удалось полностью исключить возможность гомогенной нуклеации. Напротив, при ЭП этих же мономеров в присутствии малорастворимого ингибитора — 4-стеароилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила — и водорастворимого инициатора или инициатора, частично растворимого в воде (АИБН),^{62,63} нуклеация протекала только по гомогенному механизму. Интересно отметить, что полимеризация в обоих случаях проходила без индукционного периода.

Оганесяном с сотр.⁸² предложен более простой способ регулирования нуклеации частиц. Он заключается в изменении соотношения фаз вода/мономер (φ) и радиуса частиц (r). Скорость адсорбции (z) растущего в воде радикала описывается уравнением⁸²

$$z = 4\pi\bar{r}DN,$$

где $\bar{r}$ — приведенный радиус капель мономера и растущего радикала ($\bar{r} = r$), D — сумма коэффициентов их диффузии, N — число частиц, определяемое формулой

$$N = \frac{3}{4\pi r^3(1 + \varphi)}.$$

Скорость роста единичного радикала в воде (w_p) равна

$$w_p = k_p[M]_w,$$

где k_p — константа скорости роста цепи, $[M]_w$ — концентрация мономера в воде. Отношение скорости адсорбции радикала к скорости его роста

$$\theta = \frac{z}{w_p} = \frac{3D}{k_p[M]_w r^2(1 + \varphi)}$$

определяет вероятность образования частиц в водной фазе или захвата радикалов каплями мономера.

Очевидно, что при $\theta \gg 1$ растущие радикалы уже на ранних стадиях будут переходить из водной фазы в мономерные капли, а при $\theta \ll 1$ полимеризация будет развиваться в водной фазе. Расчет показывает, что для ЭП стирола рост цепи в водной фазе возможен при $r \gg 10^{-4}$ см. В остальных случаях независимо от величины φ растущие радикалы, не успев совершить рекомбинацию в водной фазе, будут адсорбированы поверхностью мономерных капель. Для винилацетата вероятность роста радикала в воде сильно возрастает при $r > 10^{-5}$ см. При $r < 10^{-5}$ см полимеризация и стирола, и винилацетата реализуется в каплях мономера при любом соотношении фаз.

2. Кинетическая неоднородность и элементарные реакции эмульсионной полимеризации

а. Иницирование

Проблема иницирования ЭП имеет непосредственное отношение к механизму нуклеации ПМЧ, поскольку тип инициатора в значительной степени определяет зону эмульсионной системы, в которой происходит формирование частиц. До недавнего времени было принято различать два типа иницирующих систем: водо- и маслорастворимые. Однако сейчас можно выделить и третий тип — инициаторы, обладающие отчетливо выраженными поверхностно-активными свойствами.^{67,83–85} Такие инициаторы локализуются в области границы раздела фаз.

Приведенная классификация в известном смысле условна, так как многие инициаторы способны растворяться в обеих фазах, а органические гидропероксиды, обладая некоторой поверхностной активностью, могут также концентрироваться в зоне адсорбционных слоев эмульгатора. Распределение инициатора между различными зонами реакционной

системы приводит к возникновению нескольких типов центров нуклеации, что делает процесс кинетически неоднородным.

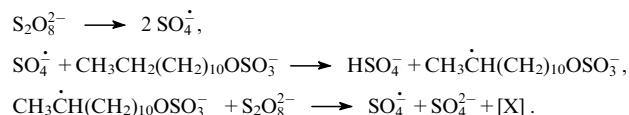
Рассматривая в качестве примера ЭП стирола в присутствии АИБН, можно отметить три зоны возможного радикалообразования: капли мономера, мицеллы эмульгатора и водную фазу (учитывая некоторую растворимость АИБН в воде).⁸⁶ Наличие нескольких зон нуклеации приводит к появлению неоднородного по молекулярным характеристикам полимера (бимодальное ММР). Однако в процессе полимеризации неоднородность уменьшается, так как при возникновении большого числа ПМЧ вклад процессов, протекающих в мономерных каплях, становится несущественным.⁸⁶

Другой вид КН может быть обусловлен различием кинетических параметров радикалообразования в разных реакционных зонах. Наиболее отчетливо подобные эффекты выражены при использовании в качестве инициаторов ЭП гидропероксидов.^{87,88} Как видно из табл. 1, кинетика разложения гидропероксида изопропилбензола заметно изменяется в зависимости от условий проведения реакции. При этом наиболее существенные изменения происходят при появлении в системе границы раздела фаз (в эмульсии изопропилбензол—вода). Еще более резкие различия в кинетических параметрах разложения инициаторов в зависимости от зоны их локализации в латексной системе наблюдаются для пероксидов, представляющих собой сополимеры виниловых мономеров с метакриловым эфиром α -оксиэтил-трет-бутилпероксида.⁸³ Константы распада пероксидных групп, расположенных в поверхностной зоне частиц, на 2–3 порядка выше, чем константы разложения этих же функциональных групп, локализованных в объеме латексных частиц.

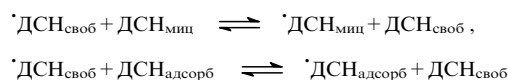
При использовании водорастворимых инициаторов, таких как персульфаты калия или аммония, принято считать, что они при температурах 50–70°C генерируют свободные радикалы практически с постоянной скоростью, поскольку за время полимеризации при умеренных температурах распадается лишь небольшая доля инициатора и его начальная концентрация изменяется мало. Персульфаты практически нерастворимы в органических средах, поэтому генерирование свободных радикалов происходит только в водной фазе. Второй акт реакции иницирования — взаимодействие первичного радикала с молекулой мономера — в соответствии с существующими представлениями для наиболее распространенных систем, в которых в качестве эмульгатора используются анионные поверхностно-активные вещества (ПАВ),⁸⁹ также происходит в водной фазе. Приведенные соображения, казалось бы, должны свидетельствовать об однородности в кинетическом отношении процесса иницирования персульфатами. Однако результаты, опубликованные в работах^{90,91}, позволяют предположить, что условия распада инициатора на свободные радикалы в ходе полимеризации могут изменяться. Эти предположения осно-

ваны на выявленном авторами механизме влияния на скорость разложения персульфата эмульгатора в свободном, мицеллярном и адсорбированном на поверхности частиц состояниях.

Согласно данным⁹⁰, механизм распада персульфатов в присутствии эмульгатора, например додецилсульфата натрия (ДСН), можно изобразить следующим образом:



Активирующее действие эмульгатора заключается в индуцировании радикалами ПАВ разложения персульфатов. Если эмульгатор находится в виде мицелл или в адсорбированном состоянии на поверхности ПМЧ, то взаимодействие анион-радикалов с углеводородными фрагментами ПАВ затруднено из-за электростатических и стерических препятствий. Кроме того, обменные взаимодействия типа



снижают концентрацию радикалов $\cdot\text{ДСН}$ в свободном состоянии.

Таким образом при увеличении в ходе полимеризации поверхности частиц свободный эмульгатор и его радикалы будут выводиться из водной фазы, что вызовет уменьшение скорости разложения. Действительно, описанные выше факты увеличения поверхностного натяжения латекса в процессе ЭП указывают на исчезновение свободного эмульгатора, а присутствие латексных частиц, например поливинилхлорида,⁹¹ приводит к уменьшению скорости распада персульфата примерно в 4 раза по сравнению со скоростью разложения при концентрации ПАВ в водной фазе, близкой к ККМ.

Рассмотренные эффекты должны приводить к заметным изменениям скорости иницирования ЭП, особенно на тех стадиях, когда формирование ПМЧ завершено (мицеллярный эмульгатор исчерпан). Если процесс идет при неизменяющемся числе ПМЧ, то скорость ЭП также мало изменяется, поскольку стационарная концентрация свободных радикалов в системе постоянна (второй случай теории Смита–Эварта, $n = 0.5$).⁴⁷ Однако изменяющаяся частота попадания свободных радикалов в частицы, вследствие изменения общей поверхности частиц и скорости иницирования, будет приводить к изменению молекулярных характеристик образующегося полимера.

Увеличение микровязкости в ПМЧ при повышении конверсии после исчезновения мономерных капель также должно приводить к изменению условий иницирования. Как известно из теории радикальной полимеризации,³ при глубоких степенях превращения мономера происходит снижение константы скорости разложения инициатора и эффективности иницирования. Ясно, что это явление может иметь место только в случае соединений практически нерастворимых в воде. Для водорастворимых инициаторов рассматриваемый эффект не имеет никакого значения, так как генерирование свободных радикалов происходит вне ПМЧ.

Таким образом, КН в реакции иницирования ЭП обусловлена прежде всего коллоидно-химическими причинами: наличием поверхности раздела фаз, изменением общей площади этой поверхности и ее адсорбционной насыщенности, существованием эмульгатора в нескольких состояниях (свободном, мицеллярном и адсорбированном).

Таблица 1. Кинетические параметры термического разложения гидропероксида изопропилбензола при 95°C

Среда разложения	k_d , ^a мин ⁻¹	E_a , ккал·моль ⁻¹	Ссылки
Изопропилбензол	$5.0 \cdot 10^{-4}$	23.6	87
Вода	$3.3 \cdot 10^{-4}$	—	88
Эмульсия изопропилбензол—вода (2 : 3), стабилизированная пальмитатом калия	$1.1 \cdot 10^{-3}$	18.0	88

^a k_d — константа термического разложения.

6. Реакции роста и ограничения цепи

При рассмотрении КН в реакциях роста и ограничения цепи следует обсудить три аспекта:

1. Неоднородности, возникающие в связи с возможностью протекания этих реакций в сформировавшихся ПМЧ и водной фазе.

2. Неоднородное распределение концентрации мономера и растущих радикалов в объеме ПМЧ.

3. Изменение в ходе полимеризации констант скоростей роста и обрыва цепи.

Обсуждая процессы гомогенной нуклеации ПМЧ, мы уже обращали внимание на то, что частично реакция роста цепи развивается в водной фазе до момента захвата олигомерного радикала частицей. Характер этой реакции зависит от природы используемого мономера. В зависимости от растворимости мономера в воде к первичному свободному радикалу могут присоединять от нескольких единиц до нескольких десятков мономерных звеньев прежде, чем олигомерный радикал попадет в ПМЧ и продолжит свой рост уже в иных условиях. Значит реакция роста цепи при ЭП кинетически крайне неоднородна. Вначале она протекает при очень низких концентрациях мономера (10^{-3} – 10^{-1} моль·л⁻¹) в водной фазе, затем продолжается при концентрации 5–7 моль·л⁻¹ в ПМЧ. Несмотря на такой двухстадийный механизм роста цепи (в воде и в ПМЧ), молекулярные характеристики образующегося полимера в основном определяются процессами, происходящими в ПМЧ, поскольку на 10^3 – 10^4 присоединений мономера к свободному радикалу в частице приходится не более нескольких десятков актов роста цепи в воде.

Последнее утверждение справедливо только в том случае, если растущие радикалы не успевают подвергнуться бимолекулярному обрыву в водной фазе до их захвата ПМЧ. В работах ^{92,93} показано, что вероятность обрыва цепи существует и наиболее сильно выражена при ЭП малорастворимых в воде мономеров, характеризующихся невысокими константами скорости роста цепи (таких, как стирол), и при повышенных концентрациях инициатора, т.е. в условиях низкой скорости роста цепи и высокой скорости генерирования свободных радикалов в водной фазе. Бимолекулярный обрыв цепи в воде приводит к заметной неоднородности полимера по молекулярной массе. На это указывают экспериментальные данные, подтверждающие наличие в полимере наряду с высокомолекулярной ($M_n = 10^5 \div 10^6$), низкомолекулярной фракции ($M_n = 10^3$) (см. ^{94–96}). Образование двух фракций полимера объясняется не только различными концентрациями мономера в воде и в ПМЧ, но и разными величинами констант скорости обрыва цепи (k_t) в разных средах. Если в ПМЧ, в которой концентрация полимера обычно составляет 40–50%, обрыв происходит в высоковязкой среде с $k_t = 10^3 \div 10^5$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (см. ⁸⁹), то в водной фазе эта реакция, как недавно было показано, характеризуется величиной $k_t = 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (см. ⁶⁴).

Значительные изменения констант скоростей элементарных реакций происходят на третьем этапе ЭП, когда процесс идет в сформировавшихся ПМЧ в отсутствие капель мономера. В этих условиях происходит быстрое нарастание микровязкости в ПМЧ, в результате чего при определенной конверсии реакция роста цепи становится диффузионно контролируемой. Что касается обрыва цепи, то эта реакция является таковой и на стационарном этапе ЭП, на котором содержание полимера в ПМЧ достигает высоких значений. Увеличение конверсии на третьем этапе приводит к дальнейшему снижению k_t , что вызывает гель-эффект. Следует отметить, что гель-эффект, проявляющийся в эмульсионных системах, достаточно своеобразен. Известно, что при ЭП гель-эффект возникает обычно при конверсиях выше 40–50%, тогда как в гомогенных системах это явление имеет место при более низких степенях превращения мономера. Кроме того, появление гель-эффекта в явном виде (увеличение скорости полимеризации) не всегда наблюдается при ЭП ввиду того, что увеличение среднего числа радикалов в ПМЧ, ответственное за рост скорости полимеризации, может происходить только в том случае, когда частица достигает определенного размера (обычно более 100 нм). Если последнее условие не выполняется, то гель-эффект отсутствует даже при полимеризации ММА.⁶⁷

Реакции роста цепи в эмульсионных системах существенно отличаются от таковых в гомогенных системах. Если проводить полимеризацию ММА в масле при температуре 50–60°C, то реакция прекращается при конверсии 84–85%, поскольку реакционная система приближается к стеклообразному состоянию,⁹⁷ при этом константа скорости роста цепи, как показано в работе⁹⁸, стремится к нулю. При эмульсионной полимеризации ММА в аналогичных температурных условиях удается достигнуть конверсии 97% и выше,⁹⁷ причем величина k_p даже при таких степенях превращения мономера сохраняет достаточно высокие значения (порядка 10^1 л·моль⁻¹·с⁻¹).

Различия гомогенных и эмульсионных систем могут быть объяснены двумя причинами.

Во-первых, данные, представленные в работе⁹⁸, получены без учета значительного изменения эффективности инициирования при повышенных конверсиях. В статье⁹⁹ показано, что для азосоединений эффективность инициирования снижается с 10^{-4} при конверсии 80% до 10^{-6} при конверсии 82–83%. Последнее обстоятельство указывает на некорректность данных работы⁹⁸. Значения k_p , приведенные в табл. 2, представляются более надежными, поскольку они вычислены на основании прямого измерения концентрации активных центров методом ЭПР. При этом фактор снижения эффективности инициирования можно не учитывать, так как генерирование свободных радикалов происходит в водной фазе, вязкость которой остается в ходе полимеризации практически постоянной.

Во-вторых, константы скорости диффузионно контролируемой реакции роста цепи в гомогенных условиях и при ЭП

Таблица 2. Кинетические параметры эмульсионной полимеризации ММА, инициируемой K₂S₂O₈ при 50°C (см. ⁹⁷)

Время, мин	[M] _p , моль·л ⁻¹	Доля полимера в ПМЧ	Скорость полимеризации, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	[$\dot{R}$]·10 ⁷ , моль·л ⁻¹	$N \cdot 10^{-16}$, л ⁻¹	$\bar{n}$	k_p , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
14	6.6	0.38	2.71	0.27	7.8	0.21	1500
29	5.1	0.51	7.10	0.44	7.9	0.72	1490
37	1.8	0.84	17.4	11.8	8.6	8.9	800
46	0.54	0.86	1.48	111	8.0	84	24.8
53	0.30	0.97	0.68	166	8.0	125	13.6

Примечание. [$\dot{R}$] — концентрация свободных радикалов; [M]_p — концентрация мономера в частице, $\bar{n}$ — число радикалов в частице.

действительно могут различаться из-за разных условий транспорта молекул мономера к активным центрам. При полимеризации в масле среднее расстояние между свободными радикалами составляет ~ 100 нм. В эмульсионной системе при диаметре ПМЧ ~ 50 нм путь, который должна пройти молекула мономера до встречи со свободным радикалом, примерно в 4 раза меньше,⁹⁷ что позволяет предположить более высокое значение k_p при одном и том же коэффициенте диффузии.

Рассмотренные особенности реакции роста цепи при глубоких степенях превращения мономера позволяют сформулировать основные условия получения латексов с минимальным содержанием остаточного мономера.

1. Применение водорастворимых инициаторов. Это исключает снижение константы скорости разложения инициатора и эффективности инициирования при увеличении микровязкости в ПМЧ.

2. Повышение температуры реакции выше температуры стеклования образующегося полимера.

3. Введение растворителей, понижающих температуру стеклования реакционной системы.

4. Повышение концентрации мономера в ПМЧ. Особенно это актуально для мономеров, хорошо растворимых в воде (метилакрилат, винилацетат, акрилонитрил). Изменение распределения мономера между водной фазой и частицами может быть достигнуто в результате снижения поверхностного натяжения на границе ПМЧ—вода и выбора условий, обеспечивающих получение латексов с частицами минимального размера. Последняя рекомендация вытекает из уравнения Мортонна,⁵³ связывающего величину равновесной концентрации мономера в ПМЧ с рядом физико-химических параметров системы.

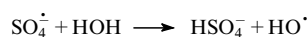
Рассматривая полимеризационный процесс, развивающийся в ПМЧ, следует отметить, что сформировавшиеся частицы, как и реакционная система в целом, неоднородны. При обсуждении реакций инициирования было показано, что поверхность частицы и ее объем в кинетическом отношении неравноценны. Для актов роста и обрыва цепи этот фактор менее значителен. Исключением является полимеризация мономеров, обладающих поверхностно-активными свойствами. Их локализация в адсорбционном слое существенно влияет на кинетические параметры.¹⁰⁰ В других случаях можно ограничиться рассмотрением неоднородностей, связанных с неравномерным распределением реагентов в объеме ПМЧ.

Согласно представлениям Вильямса с соотр.^{101, 102} о градиенте концентрации мономера в ПМЧ, полимеризационный процесс развивается, главным образом, в оболочке частицы вследствие более высокой концентрации мономера в поверхностных слоях. Для большинства простых систем концепция термодинамически маловероятного градиента концентрации мономера не получила надежного экспериментального подтверждения, хотя в некоторых случаях равновесная концентрация мономера во всем объеме ПМЧ может и не установиться в силу кинетических причин (например, скорость диффузии мономера в реакционную зону может быть ниже скорости его полимеризации). Такая ситуация возникает при полимеризации полярных мономеров, характеризующихся высокими значениями k_p (см.⁶⁷), или при подаче мономера в реактор со скоростью ниже его скорости вступления в реакцию.⁷⁸ В этих условиях мономер, не успевая проникнуть в ядро частицы, полимеризуется в ее оболочке. Например, Као с соотр.¹⁰³ показал, что при затравочной ЭП стирола с низкой скоростью загрузки мономера толщина оболочки не превышает 16% от радиуса частицы.

Другая причина, объясняющая образование при ЭП частиц типа ядро—оболочка в ПМЧ без привлечения концепции градиента концентрации мономера, связана с природой инициаторов, генерирующих при распаде анион-радикалы, например $\text{SO}_4^{\cdot-}$ при разложении персульфатов. Воз-

никающий на одном конце растущей макромолекулы электрический заряд удерживает ее в поверхностной зоне ПМЧ, что ограничивает или вообще исключает трансляционную подвижность макромолекулы. Аналогичные эффекты имеют место при использовании поверхностно-активных инициаторов. Простой расчет показывает, что среднестатистический размер полимерного клубка со степенью полимеризации 10^4 даже в разбавленном растворе не должен превышать 10^2 Å. Данные работы⁹⁵ показывают, что при безэмульгаторной затравочной ЭП стирола, инициируемой персульфатом калия, полимеризация идет в оболочке толщиной ~ 100 Å на затравочных частицах диаметром 2000 Å и выше.

Следует отметить, что для объяснения возможности образования ПМЧ типа ядро—оболочка не всегда достаточны представления о фиксации одного конца растущего макрорадикала. Хорошо известно,^{104, 105} что далеко не все макромолекулы имеют концевые SO_4^- -группы, образующиеся вследствие реакции



и последующего инициирования полимеризации гидроксильными радикалами. Нельзя исключать гидролиз концевых SO_4^- -групп, также приводящий к возникновению электро-нейтральных концевых фрагментов. Частично SO_4^- -группы могут быть «захоронены» в объеме ПМЧ.

Черном с соотр.¹⁰⁶ предложена концепция неоднородного распределения свободных радикалов в объеме ПМЧ вне связи с типом концевых групп. Авторы рассчитали функцию распределения радикалов вдоль радиуса частицы, допустив, что движение радикала является случайным и происходит за счет роста цепи, т.е. полимеризационным путем. Движение растущего радикала прекращается в результате обрыва цепи или после того, как радикал оказывается полностью окруженным сегментами неактивного полимера. Моделирование такого движения с использованием метода Монте—Карло показало, что функция распределения является экспоненциальной, причем наибольшие значения эта функция принимает для поверхностных слоев ПМЧ и стремится к нулю для областей, близких к центру частицы.

Возникающие при формировании ПМЧ неоднородности могут использоваться при получении полимерных дисперсий с частицами сложной морфологии и реализации заданных свойств полимерного продукта. Типичным случаем является синтез АБС-сополимеров путем затравочной сополимеризации стирола и акрилонитрила на частицах полибутадиена. Подобная технология, обеспечивающая получение частиц типа ядро—оболочка, широко распространена для синтеза различных полимерных материалов.^{67, 107, 108} Она позволяет получать фактически из одного и того же мономерного сырья материалы с противоположными свойствами: пластики с каучуковыми включениями, отличающиеся ударопрочными свойствами; эластомеры, усиленные частицами жесткоцепных полимеров; латексы с низкой минимальной температурой пленкообразования за счет создания на жестких частицах мягкой оболочки. В последнее время проводятся исследования по синтезу латексов с частицами, содержащими в качестве включений минеральные пигменты или наполнители,^{109, 110} и дисперсий частиц с микропустотами.^{111, 112}

Требуемые свойства латексов или полимерных материалов на их основе достигаются при условии получения частиц с заданной морфологией. Создание желаемой структуры ядро—сферическая оболочка во многих случаях встречает серьезные затруднения. Первая проблема — осуществление процесса на частицах затравки — решается относительно легко. Достаточно создать условия, исключающие образование новых частиц. Это достигается проведением затравочной ЭП в отсутствие свободного эмульгатора, причем наличие в системе затравочных частиц резко снижает вероятность образования новых ПМЧ по гомогенному механизму.¹¹³

Сложнее гарантировать образование полимера только на поверхности затравочных частиц. В условиях равновесного набухания частиц в мономере полимеризация может происходить и в объеме ПМЧ с образованием нового полимера в виде включений в затравочных частицах. Такой процесс можно полностью исключить, если мономер и образующийся полимер термодинамически несовместимы с полимером затравки. В этом смысле идеальной является затравочная ЭП на минеральных микрочастицах. Однако даже при выполнении перечисленных условий правильная структура ядро—оболочка достигается не всегда. Иногда полимер образуется на затравочных частицах в виде наростов¹¹⁴ или имеет форму ягод малины.¹¹⁵

Выяснить причины, обуславливающие ту или иную морфологию, можно на основе термодинамического и кинетического анализа процессов, происходящих при формировании гетерогенных частиц. Полный анализ термодинамики получения частиц сложной структуры дан в работах Сандберга с сотр.^{116,117} в терминах свободной поверхностной энергии (G) трехфазной системы (полимер 1, полимер 2 и вода):

$$G = \sum \gamma_{ij} A_{ij},$$

где γ_{ij} — поверхностное натяжение между фазами i и j , A_{ij} — площадь раздела фаз i и j . При таком анализе каждой морфологии частиц должна соответствовать своя величина свободной энергии. Например, величины свободной энергии для частиц двух крайних структур типа ядро—оболочка могут быть представлены в виде следующих уравнений:

$$G = \gamma_{12} 4\pi r_1^2 + \gamma_{2w} 4\pi r_2^2 \quad (1)$$

(полимер 2 заподимеризован в виде оболочки радиуса r_2 на затравочных частицах полимера 1 с радиусом r_1);

$$G = \gamma_{12} 4\pi r_2^2 + \gamma_{1w} 4\pi r_1^2 \quad (2)$$

(полимер 2 заподимеризован в объеме затравочных частиц и образует ядро радиуса r_2 , окруженное оболочкой полимера 1 с радиусом r_1).

В этих уравнениях γ_{12} — поверхностное натяжение между полимерами 1 и 2, γ_{1w} и γ_{2w} — поверхностное натяжение на границах полимер 1—вода и полимер 2—вода соответственно.

Используя подобные уравнения, Сандберг с сотр.^{116,117} показал возможность предсказания морфологии частиц. Естественно, наиболее вероятной будет та морфология, которая имеет минимальную свободную энергию. Действительно, как показывает практика,^{107,108} если полимер 2 более полярен и гидрофилен, чем полимер 1, то он образует оболочку на ядрах затравочных частиц. Если полимер 2 гидрофобен, а полимер 1 обладает гидрофильными свойствами, то более вероятно образование обратной морфологии.

На величину межфазного натяжения можно влиять с помощью ПАВ. Обычные низкомолекулярные ПАВ, как известно, эффективно снижают поверхностное натяжение на границе раздела полимер—вода. Поэтому применение ПАВ особенно для получения частиц с гидрофобной оболочкой является необходимым приемом. В работе¹¹⁸ показано, что применение более эффективных ПАВ при получении частиц, в которых ядром является полиметилметакрилат, а оболочкой полистирол, способствует достижению желаемой морфологии. Что касается межфазного натяжения на границе полимер 1—полимер 2, то его можно регулировать, создавая в процессе синтеза на межфазной поверхности привитые сополимеры, которые выполняют роль ПАВ, способных стабилизировать эмульсии типа масло в масле. В качестве примера можно еще раз привести синтез АБС-сополимеров, в процессе которого происходит образование некоторого

количества графт-сополимера за счет прививки стирола и акрилонитрила на макромолекулы полибутиадена.

Еще один термодинамический фактор — это совместимость полимеров. Казалось бы, идеальным случаем является полная несовместимость полимера затравки и полимера, образующегося на второй стадии. Однако при этом трудно рассчитывать на получение сплошной оболочки. Образующиеся гетерогенные частицы могут иметь грибовидную или малиновидную форму. Поэтому желательна ограниченная совместимость полимеров, реализуемая, например, путем уже упоминавшейся частичной прививки полимера оболочки на полимер ядра. Проблема несовместимости полимеров возникает только на определенной стадии процесса, после некоторой степени превращения мономера, поскольку в исходном состоянии, как правило, ПМЧ однородна (мономер является растворителем для полимера затравки).

Для предсказания морфологии частиц необходимо принимать во внимание, наряду с термодинамическими, кинетические факторы. Рассмотрим некоторые кинетические факторы, определяющие возможность осуществления полимеризационного процесса в оболочке частицы. Эти факторы связаны либо с локализацией активных центров в поверхностной зоне ПМЧ, либо с созданием условий, препятствующих проникновению мономера и образующегося на второй стадии полимера в объем затравочной частицы и способствующих возникновению новых поверхностей раздела фаз: полимер 1—полимер 2 и полимер 2—вода. В качестве примера рассмотрим наиболее сложный, термодинамически неблагоприятный случай — создание гидрофобной оболочки на гидрофильных затравочных частицах.

Как было показано выше, локализации активных центров в оболочке ПМЧ способствует применение инициаторов, генерирующих при термическом разложении ион-радикалы, которые фиксируют один конец растущего макрорадикала в поверхностной зоне частицы. При полимеризации стирола на затравочных частицах полиметилметакрилата (ПММА) в присутствии персульфата калия не удается получить сплошную оболочку полистирола (ПС), однако значительная часть доменов ПС оказывается на поверхности частиц ПММА.¹¹⁸ Аналогичная картина наблюдается при полимеризации стирола на поливинилацетатных частицах, но в отличие от первого случая только в условиях медленной подачи в реакционную систему мономера.¹¹³ Если для иницирования затравочной ЭП стирола в присутствии частиц ПММА используется АИБН, то возникает полностью инвертированная структура (ПС находится в виде ядра в объеме затравочной ПММА-частицы).¹¹⁸

Эффективным способом получения частиц ядро—оболочка является применение инициаторов, связанных ковалентными связями с поверхностью затравочных частиц. Такая возможность была продемонстрирована⁶⁷ на примере полимеризации *n*-бутилакрилата на затравочных частицах сополимера стирол—метакриловый эфир α -оксиэтил-трет-бутилпероксида (МЭП). О возникновении сплошной оболочки полибутилакрилата свидетельствует низкая минимальная температура пленкообразования латекса (пленка получалась даже при 0°C). Следует отметить, что в данном случае звенья МЭП обеспечивают не только иницирование процесса, но и прививку *n*-бутилакрилата, что содействует образованию правильной структуры.

Частицы с правильной морфологией ядро—оболочка образуются при использовании чисто кинетических подходов, основанных на загрузке мономера в затравочный латекс со скоростью, равной или ниже скорости его полимеризации. Полимеризация стирола на затравочных частицах гидрофильных полимеров (полиакрилатов, поливинилацетата) в условиях пониженной скорости подачи мономера в реактор («мономерного голодания») обеспечивает получение поверхностных доменов ПС, а в некоторых случаях сплошной оболочки.^{113,118,119}

Другой прием, также затрудняющий диффузию мономера в объем затравочной частицы, — использование в качестве затравки сшитых полимеров.¹¹⁸ Если сшивающие агенты применяются и на стадии затравочной ЭП, то сплошная оболочка гидрофобного ПС на частицах сшитого полибутилакрилата образуется даже при использовании маслорастворимого инициатора.¹¹⁹ Проведение затравочной ЭП при пониженной температуре также снижает скорость диффузии мономера, что позволяет получать иногда правильную морфологию ядро—оболочка, не применяя приемов «мономерного голодания».¹²⁰

Описанные выше приемы регулирования морфологии гетерогенных частиц приведены в табл. 3. Анализ представленных данных позволяет выделить следующие факторы, обуславливающие структуру образующихся частиц: степень совместимости полимеров ядра и оболочки; наличие химической связи между полимерами (прививка) или возникновение взаимопроникающих сеток (применение сшивающих агентов); соотношение гидрофильно-гидрофобных свойств полимеров ядра и оболочки; природа ПАВ; тип инициатора; способ проведения затравочной ЭП (единовременная загрузка мономера в затравочный латекс или проведение процесса в условиях «мономерного голодания»); температура процесса; соотношение полимер затравки : мономер.

Таким образом, ЭП в кинетическом отношении является крайне неоднородным процессом. Для нее характерны те же элементы КН, которые имеют место при радикальной полимеризации в гомогенных условиях, а именно изменение констант элементарных реакций при повышенных конверсиях. Однако этот вид КН при ЭП проявляется достаточно

своеобразно (гель-эффект возникает при более высоких конверсиях, а при определенных условиях, даже при полимеризации ММА, отсутствует). При иницировании ЭП водорастворимыми соединениями вязкостные эффекты на реакцию иницирования не оказывают влияния.

Приципиальное отличие ЭП от других радикальных систем, даже гетерогенных, связано с особенностями нуклеации ПМЧ. Полидисперсность частиц, различные механизмы их нуклеации, возможность нуклеации частиц одновременно по нескольким механизмам приводят к новому виду КН, не характерному для других типов радикальной полимеризации. Кинетическая неоднородность этого вида вносит дополнительные элементы, определяющие неоднородность молекулярных характеристик образующихся полимеров. Кинетическая неоднородность в эмульсионных системах, с одной стороны, вызывает значительные неоднородности в свойствах продуктов полимеризации (полидисперсность латекса, широкое ММР, композиционная неоднородность сополимеров), с другой стороны, может быть использована для создания и управления свойствами новых полимерных материалов. Наиболее интересные подходы, которые могут быть реализованы в эмульсионных системах, связаны с созданием частиц гетерогенного строения типа ядро—оболочка.

Завершая настоящий раздел обзора отметим, что анализ причин, вызывающих КН при эмульсионной полимеризации, позволяет направленно выбирать условия процесса, обеспечивающие минимальное (или максимальное) проявление КН или полностью исключаяющие ее. Примером может служить ЭП на радикалах, пространственно разделенных по

Таблица 3. Влияние условий затравочной эмульсионной полимеризации на морфологию гетерогенных частиц

Затравка	Мономер	Инициатор	ПАВ	Способ проведения ЭП	Морфология частиц	Ссылка
ПММА	Стирол	K ₂ S ₂ O ₈	P-8	Единовременная загрузка всех компонентов	Неполная инверсия. Домены ПС внутри и на поверхности частиц	118
ПММА	Стирол	АИБН	P-8	То же	Полная инверсия	118
ПММА	Стирол	АИБН	P-40	»	Неполная инверсия. Домены ПС внутри и на поверхности	118
Сополимер стирол—МЭП	n-Бутилакрилат	Звенья МЭП	E-30	»	Ядро—сополимер, оболочка—полибутилакрилат	67
ПММА сшитый АМ	Стирол	АИБН	P-80	Полунепрерывная ЭП («мономерное голодание»)	Домены ПС на поверхности ПММА	118
Поливинилацетат	Стирол (мономер : затравка = 0.3 ÷ 0.35)	K ₂ S ₂ O ₈	—	То же	Домены ПС на поверхности поливинилацетата	113
Полибутилакрилат сшитый АМ (1%)	Стирол + дивинилбензол (0.5%)	АИБН	—	»	Ядро—оболочка (оболочка ПС)	119
Поливинилацетат	Стирол (мономер : затравка = 0.7)	K ₂ S ₂ O ₈	—	»	Ядро—оболочка (оболочка ПС)	113
ПС	ММА	—	—	Единовременная загрузка	Ядро—оболочка (оболочка ПММА)	120
ПС	ММА	—	—	То же	Ядро—оболочка (в ядре домены ПС)	120

Примечание. Приняты следующие обозначения: АМ — аллилметакрилат; P-8 — оксиэтилированный нонилфенол (8 оксиэтиленовых звеньев); P-40 — оксиэтилированный нонилфенол (40 оксиэтилированных звеньев); E-30 — алкилсульфонат натрия (алкил — C₁₅P₃₁).

отдельным ПМЧ. Образующиеся при этом полимеры являются практически монодисперсными.¹²¹

IV. Кинетическая неоднородность в процессах полимеризации в присутствии диспергированной твердой фазы

Системы с диспергированной твердой фазой вошли в практику исследований сравнительно недавно. Полученные результаты обобщены в работах^{43, 44, 122, 123}. Как и при эмульсионной полимеризации, гетерогенность системы задается исходными условиями проведения полимеризации (степень диспергирования твердой фазы и ее проницаемость для мономера, природа мономера и других компонентов системы и др.).

Одним из главных является вопрос о состоянии молекул мономера, инициатора, растущих радикалов в различных зонах полимеризационной системы и их роль в формировании кинетических закономерностей полимеризации и структуры образующихся макромолекул.

Если в качестве исходной твердой фазы используются диспергированные неорганические материалы, несовместимые и непроницаемые для мономера, инициатора и др., мы можем выделить три зоны протекания элементарных реакций полимеризации (рис. 3): *I* — зона, расположенная в непосредственной близости к поверхности твердой фазы, где мономер (или инициатор) может быть химически или физически связан с твердой поверхностью; *II* — переходная зона; *III* — зона объемной фазы (мономера или его раствора).

Вблизи поверхностной зоны компоненты полимеризационной системы (мономер, инициатор и т.д.) могут отличаться реакционной способностью от тех же компонентов в объеме жидкой фазы, что служит причиной КН.

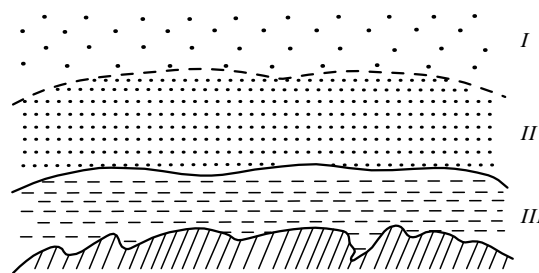


Рис. 3. Схема формирования концентрационной неоднородности при гетерогенной полимеризации в присутствии дисперсной твердой фазы.

I — объемная фаза (пары или раствор мономера), *II* — переходный слой, *III* — физически адсорбированный или хемосорбированный на поверхности или в непосредственной близости от поверхности диспергированной фазы слой мономера

Если твердая фаза (например, полимерная фаза, диспергированная в полимеризационной системе) проницаема для полимеризующегося мономера, то в ходе полимеризации реакционная зона может возникать и распространяться непосредственно в полимерной фазе.^{124–128}

В работах^{122, 123} показано, сколь существенное значение имеют адсорбция и молекулярный транспорт мономеров (или других компонентов) на поверхности в определении особенностей гетерогенной полимеризации. В предложенной модели реакционной зоны в зависимости от механизма адсорбции и силы адсорбционной связи полимеризующиеся мономеры делятся на системы с сильной и слабой связью. Примеры таких систем приведены в табл. 4.

Таблица 4. Механизмы адсорбции виниловых мономеров в некоторых системах¹²⁹

Мономер	Адсорбент	Особенности механизма адсорбции	Характеристика силы адсорбционной связи
Алкены и диены	SiO ₂	Образование слабых π-комплексов между C=C-связями (или системой C=C-связей) и поверхностными OH-группами	$\Delta\nu(\text{OH}) \approx 100 \div 120 \text{ см}^{-1}$
Карбонилсодержащие соединения (ВА, ММА, МА, ОМА)	SiO ₂	Образование Н-связей между карбонильными и силанольными группами. При малых заполнениях в адсорбционном взаимодействии может принимать участие кислород метоксильной группы	$\Delta\nu(\text{OH}) \approx 300 \text{ см}^{-1}$ $\Delta H_{\alpha} \approx 49 \div 53 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Карбонилсодержащие соединения (ВА, ММА, МА, ОМА)	MgO Al ₂ O ₃	Хемосорбция за счет сильной координации C=O-группы с поверхностью	$\Delta\nu(\text{C=O}) = 170 \text{ см}^{-1}$
Непредельные карбоновые кислоты	SiO ₂	Возможность взаимодействия карбоксильной группы с двумя OH-группами поверхности	$\Delta\nu(\text{OH}) = 350 \text{ см}^{-1}$
Непредельные карбоновые кислоты	Аминированный аэросил	Ионизация кислот в присутствии адсорбированной воды	
Азотсодержащие виниловые мономеры (4-ВП, 2-ВП, N-ВПД и др.)	SiO ₂	Кислотно-основные взаимодействия с поверхностными OH	$\Delta\nu(\text{OH}) \approx 700 \div 950 \text{ см}^{-1}$ $\Delta H_{\alpha} = 140 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
4-ВП	Карбоксилированный аэросил	Образование ионных связей в присутствии адсорбированной воды	
Стирол	SiO ₂	Образование слабых π-комплексов с поверхностными группами OH. Разрешение в ИК-спектрах вращательной структуры	$\Delta\nu(\text{OH}) = 120 \text{ см}^{-1}$

Примечание. Приняты следующие обозначения: ОМА — октилметакрилат, ВП — винилпиридин, N-ВПД — N-винилпирролидон.

Для систем, слабо связанных с поверхностью, характерна подвижная нелокализованная адсорбция, обратимая при температурах, близких к комнатной. Коэффициенты поверхностной диффузии в этих системах достаточно высоки ($10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). Для систем с сильной связью распределение мономера на поверхности носит локализованный характер, адсорбция является необратимой и активированной.

В системах с сильной связью с поверхностью поверхность диспергированной твердой фазы модифицирована за счет химического взаимодействия и полностью покрыта молекулярным слоем мономера (или инициатора). Так, взаимодействием гидроксильных групп аэросила с алкокси- или галогенидными группами кремнийорганических соединений, содержащих полимеризационноспособные (винильные) связи или иницирующие группы, можно получить дисперсные неорганические наполнители с поверхностными (якорными) мономерными группами или пероксидными иницирующими группами^{43, 44, 130–132} по типу макромономеров или макроинициаторов.

В полимеризационных системах с такими компонентами мы сталкиваемся с заранее созданным искусственным неравномерным концентрационным распределением инициатора или сомономера в полимеризационной системе (рис. 4). Естественно, что в таких системах КН заложена в самой структуре распределения исходных компонентов рецептуры и позволяет в той или иной степени заранее предсказывать

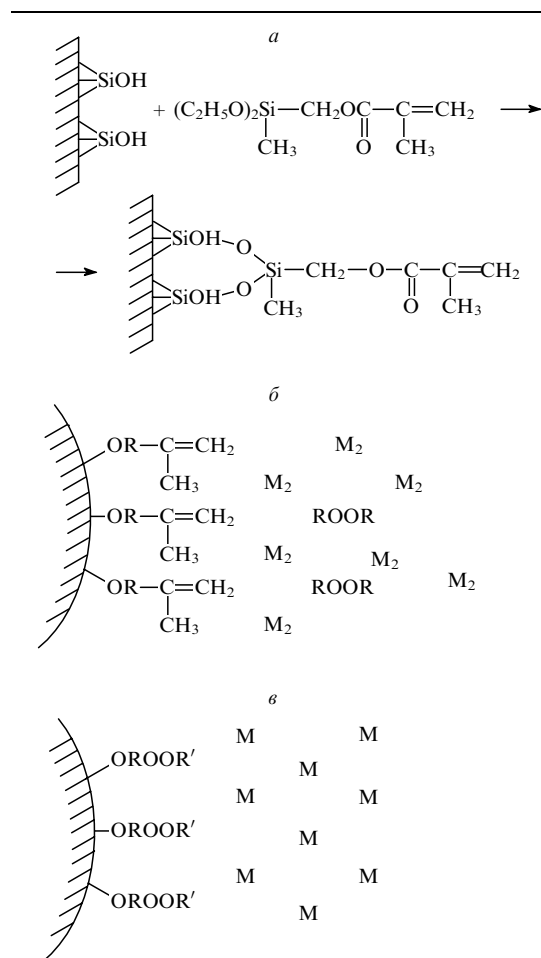


Рис. 4. Схема образования якорных соединений на поверхности аэросила (а) и иллюстрации концентрационной неоднородности в распределении сомономера (б) и инициатора (в) в гетерогенной полимеризационной системе

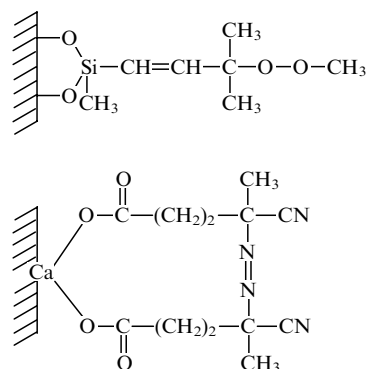
или конструировать микрогетерогенность образующихся полимерных систем или композиций, получать полимер-неорганические композиции или блок-сополимеры с хорошей вынужденной совместимостью твердой фазы с образующейся в процессе полимеризации полимерной фазой за счет химической прививки полимера на твердую фазу.^{44, 133–135}

Изучение кинетических особенностей полимеризации в рассматриваемых гетерогенных системах далеко от завершения, теория гетерогенной радикальной полимеризации практически отсутствует. Ключом к пониманию экспериментально наблюдаемых кинетических зависимостей являются закономерности элементарных реакций. Поэтому при анализе КН таких систем мы сосредоточим внимание на особенностях их протекания для некоторых наиболее изученных систем.

1. Реакция иницирования гетерогенной радикальной полимеризации в присутствии дисперсной твердой фазы

Такая реакция может быть реализована в нескольких вариантах.

1. С использованием закрепленной на твердой поверхности функциональной группы инициатора (за счет химической реакции) с поверхностными группами твердой фазы.^{130–132, 136, 137}



Такие иницирующие системы могут быть отнесены к макроинициаторам.

2. С использованием инициаторов, нанесенных на твердую поверхность в результате предварительной физической адсорбции из раствора.

3. С использованием инициатора, введенного в мономерную фазу.

4. С использованием радиационного иницирования или фотоиницирования.

Выбор варианта иницирования гетерогенной полимеризации часто определяется стремлением к получению максимального количества привитого к твердой поверхности полимера.

Для первых двух вариантов мы можем констатировать неоднородность в распределении инициатора и соответственно локализацию реакции иницирования в зоне, непосредственно прилегающей к поверхности, что само по себе уже приводит к кинетической неоднородности. Наряду с этим, как показано в ряде работ,^{23, 131, 136–138} локализация инициатора в зоне поверхности может существенно изменять кинетику радикалообразования. Ускорение распада гидропероксидов в гетерогенных системах (см. табл. 1) отмечено нами при анализе особенностей полимеризации в эмульсии. Аналогичные данные получены в статье¹³⁸ при разложении гидропероксида кумола на поверхности частиц соединений титана.

Наиболее подробно рассмотрены особенности кинетики разложения инициаторов, производных азонитрилов и пероксидов, закрепленных ковалентными связями на поверх-

ности мела или аэросила.^{131, 136, 137, 139} Закрепленные на поверхности инициаторы распадаются значительно быстрее (за исключением 4-азобис-4-цианпентановой кислоты^{129, 136}), энергия активации распада ниже, чем при распаде в жидкой фазе в аналогичных условиях. Однако, как и для эмульсионных систем,⁸³ наблюдается снижение эффективности инициирования. Снижение эффективности инициирования зависит от способа закрепления инициатора на твердой поверхности (одним или обоими концами инициатора) и может различаться на порядок.

Предложен механизм, объясняющий полученные результаты. Суть его сводится к ориентационным эффектам на поверхности в зависимости от способа фиксации инициатора, возрастанию роли клеточного эффекта в связи с затруднениями диффузионного расхождения радикальной пары и соответственно большей вероятности радикально-акцепторного механизма выхода иницирующих радикалов.

В случае использования инициатора, введенного в мономерную фазу системы, если не происходит концентрационное распределение инициатора под влиянием твердой поверхности, реакция инициирования мало отличается от таковой в гомогенных системах.

Радиационное иницирование и фотоиницирование в гетерогенных системах подробно проанализированы в работах^{122, 123, 129}. Можно отметить сопряженное влияние природы дисперсной твердой фазы и полимеризующегося мономера на реакции иницирования и возникновение неоднородных зон в системе и, соответственно, КН.

2. Реакции роста цепей

Элементарные реакции роста и обрыва цепей при радикальной полимеризации в присутствии дисперсных твердых тел обобщены Бруксом и Павловым,^{122, 123} а также Крулем¹²⁴.

Экспериментально определенные величины констант скоростей полимеризации в ряде гетерогенных систем показали, что реакционная способность мономеров, находящихся в зоне поверхности твердого тела, существенно (на 1–2 порядка) ниже, чем в жидкой фазе.^{123, 129} Аналогичные данные получены нами для мономеров, привитых на поверхность аэросила.¹⁴⁰ Основными причинами этого следует считать возможную энергетическую неоднородность поверхности относительно адсорбированного или связанного мономера и латеральные взаимодействия в адсорбционном слое.

Существенным для определения причин снижения реакционной способности мономеров в зоне поверхности является выяснение роли диффузионных торможений. О возможности диффузионного торможения свидетельствует зависимость k_p от степени заполнения поверхности мономером. Однако, как было показано в работе¹⁴¹, заметное влияние диффузионных задержек на значение k_p при полимеризации на поверхности можно допустить только для систем, характеризующихся рядом с весьма низкой поверхностной подвижностью мономеров низким равновесным давлением

Таблица 6. Константы сополимеризации в жидкой фазе и на поверхности аэросила¹²³

ВА/4-ВП	ММА/4-ВП	ВА/ВПД
<i>Жидкая фаза</i>		
0/30	0.57/0.79	0.20/3.3
<i>Поверхность АС, 70°C</i>		
0.14/0.11	0.50/0.50	0.27/3.0
<i>Поверхность АС, 20°C</i>		
0.25/3.5	0.45/0.15	0.65/1.3

паров мономеров. Такое возможно только для некоторых систем с сильной связью мономера с поверхностью, к тому же при условии, что полимеризация ведется из газовой фазы при низких парциальных давлениях мономера. Некоторые кинетические параметры полимеризации ВА и ММА на поверхности в адсорбированном состоянии и в жидкой фазе, взятые из монографии¹²³, приведены в табл. 5.

Видно, что константы роста цепи в сопоставимых единицах на поверхности по крайней мере на порядок ниже, чем при полимеризации в жидкой фазе. Это различие сильнее в системах с сильной связью мономера с поверхностью. Можно допустить, что увеличение объема молекулы мономера (увеличение длины заместителя) может привести к снижению k_p , усилению стереоконтроля за поверхностью в актах роста цепей.

В адсорбционном слое константы сополимеризации мономеров могут существенно меняться.¹²³ Эти изменения наиболее значительны для мономеров, различающихся величиной адсорбционной связи мономера с поверхностью. В табл. 6 приведены константы сополимеризации для некоторых мономеров, взятые из работы¹²³.

3. Процессы обрыва кинетических цепей

Одной из главных особенностей полимеризации в гетерогенных системах в присутствии диспергированных твердых тел является заторможенность процессов квадратичного обрыва цепей при взаимодействии растущих радикалов. Это может обуславливаться понижением диффузионной способности и возможностью пространственной изоляции растущих радикалов. Приведенные в табл. 5 количественные данные по определению констант квадратичного обрыва растущих радикалов в зоне поверхности при полимеризации ВА на 3–4 порядка ниже, чем в жидкой фазе. Низкие значения k_t обуславливают высокие значения среднего времени жизни кинетических цепей. Низкая трансляционная подвижность и высокие значения среднего времени жизни кинетических цепей способствуют повышению роли альтернативных механизмов обрыва цепей, например линейного.

Таблица 5. Значения k_p и k_t процессов полимеризации ВА и ММА на поверхности (монослойное заполнение) и в жидкой фазе (в массе) при 50°C

Параметры	Винилацетат			Метилметакрилат		
	на поверхности		в жидкой фазе	на поверхности		в жидкой фазе
	АС/400	МАС		АС/400	АС/200	
k_p , л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	34	160	1500–2600	22	15.4	350–410
$k_p \cdot 10^{19}$, см ³ · молекула ⁻¹ · с ⁻¹	1.4	2.7	25–43	0.39	0.26	5.8–6.8
k_t , л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	—	5.4 · 10 ³	2.5 · 10 ⁷	—	—	2 · 10 ⁷
$k_t \cdot 10^{19}$, см ³ · молекула ⁻¹ · с ⁻¹	—	0.9	4.2 · 10 ³	—	—	3.3 · 10 ³

Примечание. Приняты следующие обозначения: АС/400, АС/200 — аэросил, МАС — метилированный аэросил.

Таблица 7. Влияние природы мономера, среднего расстояния между растущими цепями r и температуры полимеризации на способность растущих макрорадикалов к иммобилизации на поверхности аэросила, модифицированного метакриловой кислотой (температура мономера в питателе 0°C)

Мономер	Доля иммобилизованных цепей		
	$r = 30$ нм, $T = -78^\circ\text{C}$	$r = 114$ нм, $T = 25^\circ\text{C}$	$r = 7$ нм, $T = 25^\circ\text{C}$
Метилметакрилат	1	0.98 ^a	0.40
Метакриловая кислота	1	0.44	0.41
α -Метилстирол	0.5 ^b	0.60	0.22
Акрилонитрил	0.27	0.36	0.20
Метилакрилат	0.22	0.39	0.14
Винилацетат	0.30	0.23	—
Стирол	0.18	0.33	0.16

^a Температура жидкого мономера в питателе 25°C.

^b Температура жидкого мономера в питателе -23°C .

Механизм линейного обрыва чаще всего связывается¹²³ с иммобилизацией растущего макрорадикала на определенной стадии роста без химической гибели растущего радикала. Потеря активности радикалов в реакции роста наблюдается при достижении ими определенной длины цепи или в результате конформационного перехода с локализацией активного центра внутри глобулы, или в результате иммобилизации или замуровывания в структурной ловушке — микропоре. Этому способствует увеличение скорости обрыва с увеличением содержания микропор в твердой фазе.

Эффект иммобилизации слабее проявляется для макро-радикалов, характеризующихся высокой активностью (например, ВА). Для таких систем может возрастать вероятность передачи цепи на мономер как вариант линейного механизма обрыва.

В любой полимеризационной системе одновременно могут сохраняться условия для квадратичного и для линейного обрыва растущих цепей. На практике часто имеет место смешанный обрыв, выражающийся в порядке скорости иницирования от 0.5 до 1.0.

Интересно отметить результаты, полученные при изучении зависимости доли иммобилизованных радикалов α от среднего расстояния между исходными активными центрами r и природы полимеризующегося мономера.¹²⁹ При больших r значение α близко к 1 (табл. 7). С уменьшением r значение α монотонно уменьшается вследствие взаимодействия растущих макрорадикалов. Квадратичный обрыв начинает конкурировать с линейным при концентрации радикалов $(1.5-2) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$, что можно принять за начало эффективного перекрытия клубков на поверхности.

4. Особенности роста и обрыва цепей при полимеризации мономеров, сорбированных в полимерных матрицах

Полимеризация мономеров, сорбированных в полимерных матрицах — один из вариантов гетерогенной полимеризации, при котором реакционная зона кроме мономерной (жидкой) фазы может распространяться в полимерной фазе. В настоящее время установлено,^{128, 129} что характеристические размеры возникающей в полимерной матрице микрогетерогенности соизмеримы с размерами образующихся индивидуальных макромолекул. Это дает основание рас-

сматривать процессы полимеризации в полимерных матрицах как типично гетерогенные, с выделением полимерной микрофазы.

В результате изучения полимеризации ММА, сорбированного в матрицах полипропилена, фторопласта,¹²⁹ констатируется количественный переход исходных радикалов в радикалы роста цепи ПММА и прекращения реакции при постоянной концентрации растущих радикалов и сорбированного мономера. При повышении давления мономера в газовой фазе полимеризация возобновляется с прежней скоростью. С использованием специальной методики и дейтерированного ММА найдено, что равновесие в реакции роста цепи установлено при достижении определенной длины макрорадикала. Подробный анализ полученных данных позволил сделать вывод, что «самозащитное» или иммобилизация растущих радикалов связана не с диффузионными затруднениями транспорта мономера и уменьшением подвижности макрорадикала, а с падением истинной реакционной способности растущих макрорадикалов при достижении ими определенной длины цепи.¹²⁹ Ограничение реакционной способности макрорадикала касается только реакции роста цепи и не распространяется на реакции передачи цепи. Эти кинетические эффекты являются следствием термодинамических условий и характерны как для полимерных матриц, так и для дисперсных неорганических систем.

V. Заключение

Рассмотренные теоретические представления и экспериментальные данные позволяют утверждать, что при определении кинетических параметров, особенно на глубоких стадиях полимеризации, необходимо принимать во внимание КН и определяющие ее факторы.

В ряде случаев КН можно рассматривать как эффективный инструмент управления полимеризационным процессом, характеристиками и эксплуатационными свойствами образующегося полимера.

Последнее с достаточной уверенностью можно отнести к ЭП и полимеризации в присутствии твердой диспергированной фазы. Это связано с тем, что элементы КН в гетерогенных полимеризационных системах относительно легко могут быть сформированы еще до начала полимеризации (заданное распределение компонентов в разных кинетически неэквивалентных реакционных зонах и их прогнозируемая реакционная способность в этих зонах).

В гомогенных системах КН не всегда проявляется в явном виде, что затрудняет использование структурно-кинетического подхода при расчете конкретных технологических полимеризационных процессов. Тем не менее рассмотрение проблемы в структурно-кинетическом аспекте открывает определенные перспективы в разработке подходов, позволяющих с единых позиций описать совокупность сложных явлений, сопровождающих полимеризационный процесс. Создание такого подхода осложняется тем, что радикальный полимеризационный процесс характеризуется большим набором взаимозависимых параметров, изменение которых предсказать пока достаточно сложно.

Можно полагать, что наиболее плодотворный путь решения проблемы заключается в дальнейшем развитии представлений о реакционной способности молекул. Говоря о последней, обратим еще раз внимание на сложность этого понятия для полимерных систем, на необходимость учета не только чисто химических (электронного состояния молекул и радикалов, стерических факторов, обусловленных наличием различных заместителей в молекулах), но и физических (диффузионных) факторов.

В заключение отметим еще два обстоятельства.

Во-первых, при разработке кинетических схем радикальной полимеризации необходимо принимать во внимание возможность изменения с конверсией не только констант

скорости реакций иницирования, роста и обрыва, но и констант других возможных элементарных реакций, например констант скорости передачи цепи. В работе¹⁴² предложен простой подход к расчету констант передачи цепи на мономер в зависимости от степени превращения мономера в полимер и показано, что, например, при полимеризации ММА изменение конверсии от 80 до 90% приводит к снижению константы скорости передачи цепи на мономер примерно в 3 раза.

Во-вторых, при оценке снижения k_t с конверсией до сих пор учитывалось только изменение трансляционной и сегментальной подвижности макрорадикалов. Между тем существует еще один вид движения макрорадикала — за счет полимеризационного роста цепи. Авторы работы¹⁴³ отметили существенный вклад последнего вида движения в брутто-эффект снижения k_t с конверсией, показав фактически зависимость k_t от k_p на глубоких стадиях полимеризации.

Полагаем, что предложенный подход к обобщению представлений о КН в процессах радикальной полимеризации и ее механизме на различных глубинах превращения будет стимулировать дальнейшие исследования в этой области.

Литература

1. К.Бемфорд, Дж.Барб, А.Дженкинс, П.Онъон. *Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений*. Иностран. лит., Москва, 1961
2. Х.С.Багдасарьян. *Теория радикальной полимеризации*. Наука, Москва, 1966
3. Г.П.Гладышев, В.А.Попов. *Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения*. Наука, Москва, 1974
4. С.С.Иванчев. *Радикальная полимеризация*. Химия, Ленинград, 1985
5. Ю.Д.Семчиков, В.У.Громов, Э.Н.Телешов. *Высокомолекулярные соединения*, **33A**, 1428 (1991)
6. В.И.Иванов, В.А.Каминский, Е.Б.Брун, Б.А.Королев, М.Б.Лачинов. *Высокомолекулярные соединения*, **33A**, 1442 (1991)
7. J.A.Maxwell, G.T.Russeel. *Macromol. Chem., Theory Simul.*, **2**, 95 (1993)
8. Н.М.Эмануэль, А.Л.Бучаченко. *Химическая физика старения и стабилизации полимеров*. Наука, Москва, 1982
9. Е.Т.Денисов. *Окисление и деструкция карбоцепных полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
10. S.K.Soh, D.C.Sundberg. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1299 (1982)
11. А.Норт. В кн. *Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров*. (Под ред. А.Дженкинса и А.Редвиса). Мир, Москва, 1977. С.162
12. М.Б.Лачинов, Б.А.Королев, Б.Е.Древал, Е.И.Череп, В.П.Зубов, Г.В.Виноградов, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **24A**, 2220 (1982)
13. М.В.Лачинов, R.A.Simonian, T.G.Georgieva, V.P.Zubov, V.A.Kabanov. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 613 (1979)
14. A.B.Lee, D.T.Turner. *Macromolecules*, **10**, 226 (1977)
15. С.А.Аржаков, Н.Ф.Бакеев, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **15A**, 1154 (1973)
16. В.П.Зубов, Л.И.Ефимов, В.А.Арулин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **15B**, 588 (1973)
17. T.J.Tulig, M.Tirrel. *Macromolecules*, **15**, 459 (1982)
18. M.Buback, L.H.Garcia-Rubio, R.G.Gilbert, D.H.Napper, J.Gullot, A.E.Hamilec, P.Hill, K.F.O'Driscoll, O.F.Olaj, J.Shen, D.Solomon, G.Moad, M.Stickler, M.Tirrell, A.Winnik. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **26**, 293 (1988)
19. M.Buback, R.G.Gilbert, G.T.Bussel, D.Y.T.Hill, G.Moad, K.F.O'Driscoll, J.Shen, M.A.Winnik. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **30**, 851 (1992)
20. И.М.Бельковский, Г.Н.Корниенко, Н.С.Ениколопан. *Высокомолекулярные соединения*, **13B**, 564 (1971)
21. L.Matisova-Richla, J.Richly, M.Lazar. *Makromol. Chem.*, **176**, 2701 (1975)
22. В.М.Лагунов, И.В.Голиков, Г.В.Королев. *Высокомолекулярные соединения*, **24A**, 131 (1982)
23. Г.А.Бугрова, А.И.Дьячков, А.Л.Ефимов, Л.Н.Ефимов, В.И.Зубов. *Высокомолекулярные соединения*, **26B**, 646 (1984)
24. А.Л.Ефимов, Т.А.Бугрова, А.И.Дьячков. *Высокомолекулярные соединения*, **32A**, 2296 (1990)
25. Л.А.Смирнова, Ю.Д.Семчиков, Н.А.Копылова, В.В.Изволинский, М.В.Гребнева. *Докл. АН СССР*, **317**, 410 (1991)
26. Ю.Д.Семчиков, Л.А.Смирнова, Т.Е.Князева, С.А.Булгакова, Т.А.Воскобойник, В.И.Шерстяных. *Высокомолекулярные соединения*, **25A**, 704 (1984)
27. Ю.Д.Семчиков, Л.А.Смирнова, С.А.Булгакова, Т.Е.Князева, В.И.Шерстяных, Н.Н.Славникова. *Докл. АН СССР*, **298**, 411 (1988)
28. H.J.Harwood. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **10/11**, 331 (1987)
29. K.Plochocka, H.Horwood. *J. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Polym. Prepr.*, **19**, 240 (1978)
30. Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев, Я.С.Лебедев. *Успехи химии*, **62**, 547 (1993)
31. Т.О.Османов, В.Ф.Громов, П.М.Хомиковский, А.Д.Абкин. *Докл. АН СССР*, **240**, 910 (1978)
32. Е.В.Бунэ, А.П.Шейнкер, Н.В.Козлова, А.Д.Абкин. *Высокомолекулярные соединения*, **23A**, 1941 (1981)
33. Е.В.Бунэ, А.П.Шейнкер, А.Л.Изюмникова, Е.Д.Рогожкина, А.Д.Абкин. *Высокомолекулярные соединения*, **25A**, 93 (1983)
34. M.Kamochi. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, **7**, 307 (1986)
35. А.Р.Хохлов. *Статистическая физика макромолекул*. Изд-во МГУ, Москва, 1985
36. Д.Н.Борт, С.И.Кучанов, В.И.Зегельман. *Высокомолекулярные соединения*, **17A**, 2742 (1975), Д.Н.Борт, С.А.Аржанов. *Вест. АН СССР*, (11), 79 (1979)
37. Ю.А.Паншин, С.Г.Малкевич, Ц.С.Дунаевская. *Фторопласты*. Химия, Ленинград, 1978
38. А.А.Берлин, Г.В.Королев, Т.Я.Кефели, Ю.Я.Сивергин. *Акриловые олигомеры и материалы на их основе*. Химия, Москва, 1983
39. М.П.Березин, Г.В.Королев. *Высокомолекулярные соединения*, **22A**, 1872 (1980)
40. В.И.Елисеева, С.С.Иванчев, С.И.Кучанов, А.В.Лебедев. *Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности*. Химия, Москва, 1976
41. D.C.Blackley. *Emulsion Polymerization. Theory and Practice*. Applied Science Publisher, London, 1975
42. В.И.Елисеева. *Полимерные дисперсии*. Химия, Москва, 1980
43. С.С.Иванчев, А.В.Дмитриенко. *Успехи химии*, **51**, 1178 (1982)
44. В.А.Дмитриенко, С.С.Иванчев. В кн. *Реакции в полимерных системах*. (Под ред. С.С.Иванчева). Химия, Ленинград, 1987. С.201
45. W.D.Harkins. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428 (1947)
46. А.И.Юрженко, М.Колечкова. *Докл. АН СССР*, **47**, 354 (1945)
47. W.V.Smith, R.H.Twart. *J. Am. Chem. Soc.*, **16**, 592 (1948)
48. C.P.Roe. *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 20 (1968)
49. R.M.Fitch, C.-H.Tsai. In *Polymer Colloids*. (Ed. R.M.Fitch). Plenum, New York-London, 1971. P.73
50. J.S.Guo, E.D.Sudol, J.W.Vandergoff, M.S.El-Aasser. In *Polymer Latexes*. (Eds E.S.Daniels, E.D.Sudol, M.S.El-Aasser). American Chemical Society, Washington, 1992. P.99
51. J.Ugelstad, F.K.Hansen. *Rubber. Chem. Technol.*, **49**, 536 (1976)
52. Г.А.Симакова, В.А.Каминский, И.А.Гришкова, А.Н.Праведников. *Докл. АН СССР*, **276**, 151 (1984)
53. M.Morton, S.Kaizerman, M.V.Altier. *J. Colloid. Sci.*, **3**, 300 (1954)
54. S.Fu, Y.Qian, F.Rai, T.Yu. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **63**, 117 (1992)
55. W.H.Stockmeyer. *J. Polym. Sci.*, **24**, 314 (1957)
56. I.Piirma, M.Chang. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 489 (1982)
57. W.D.Hergeth, P.Bolss, F.Biedenweg, P.Abandroth, K.Schmutzer, S.Warrewig. *Makromol. Chem.*, **191**, 2949 (1990)
58. G.Ley, H. Gerrens. *Makromol. Chem.*, **175**, 563 (1974)
59. J.Snuparek, J.Skoupil, S.Podzimek, A.Kastaned. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **31**, 81 (1990)

60. И.А.Грицкова, Л.И.Седакова, Д.С.Мурадян, Б.М.Синекаев, А.В.Павлов, А.Н.Праведников. *Докл. АН СССР*, **243**, 403 (1978)
61. П.Е.Ильменев, Г.И.Литвиненко, В.А.Каминский, И.А.Грицкова. *Высокомол. соединения*, **30А**, 814 (1988)
62. J.Barton, V.Juranikova, Z.Hlouskova. *Makromol. Chem.*, **189**, 501 (1988)
63. J.Barton. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **31**, 11 (1990)
64. B.S.Casey, I.A.Maxwell, B.Morrison, R.G.Gilbert. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **31**, 1 (1990)
65. B.R.Morrison, I.A.Maxwell, R.G.Gilbert, D.H.Napper. In *Polymer Latexes*. (Eds E.S.Daniels, E.D.Sudol, M.S.El-Aasser). American Chemical Society, Washington, 1992. P.28
66. F.K.Hansen. In *Polymer Latexes*. (Eds E.S.Daniels, E.D.Sudol, M.S.El-Aasser). American Chemical Society, Washington, 1992. P.12
67. В.Н.Павлюченко, С.С.Иванчев. *Acta Polym.*, **9**, 521 (1983)
68. С.С.Иванчев, П.Г.Багдасарян, В.Н.Павлюченко. *Докл. АН СССР*, **275**, 653 (1984)
69. И.С.Аветисян, К.А.Поспелова, К.Э.Оникул, П.И.Зубов. *Лако-красоч. материалы и их применение*, (2), 13 (1964)
70. P.L.Tang, E.D.Sudol, M.E.Adams, C.A.Silebi, M.S.El-Aasser. In *Polymer Latexes*. (Eds E.S.Daniels, E.D.Sudol, M.S.El-Aasser). American Chemical Society, Washington, 1992. P.72
71. С.А.Никитина, В.А.Спиридонова, О.С.Мочалова. В кн. *Успехи коллоидной химии*. (Под ред. П.А.Рибиндер, Г.И.Фукс). Наука, Москва, 1973. С.268
72. А.Н.Праведников, Г.А.Симакова, И.А.Грицкова, Н.И.Прокопов. *Коллоид. журн.*, **47**, 189 (1985)
73. А.Н.Праведников, Г.А.Симакова, И.А.Грицкова, Н.И.Прокопов. *Коллоид. журн.*, **47**, 192 (1985)
74. J.Delgado, M.S.El-Aasser. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **31**, 63 (1990)
75. K.J.Fentenot, J.Reiners, F.I.Schork. *Dechema Monograph.*, **127**, 429 (1992)
76. В.И.Елисеева, Н.Н.Жуков. *Высокомол. соединения*, **23А**, 1540 (1981)
77. D.F.Durbin, M.S.El-Aasser, G.W.Poechlein, J.W.Wanderhoff. *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 703 (1971)
78. J.W.Vanderhoff, J.M.Park, M.S.El-Aasser. In *Polymer Latexes*. (Eds E.S.Daniels, E.D.Sudol, M.S.El-Aasser). American Chemical Society, Washington, 1992. P.272
79. А.В.Зуйков, Ю.В.Соловьев. *Коллоид. журн.*, **42**, 549 (1980)
80. В.И.Луховицкий, В.В.Поликарпов. *Технология радиационной эмульсионной полимеризации*. Атомиздат, Москва, 1980
81. J.Barton, V.Juranicova. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 669 (1991)
82. А.А.Оганесян, А.В.Гукасян, Г.А.Манукян. *Армян. хим. журн.*, **43**, 598 (1990)
83. S.S.Ivanchev, V.N.Pavljuchenko, N.A.Byrdina. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **25**, 47 (1987)
84. K.Tauer, K.-H.Boebel, S.Kosnella, K.Staehler, J.Neelsen. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **31**, 107 (1990)
85. J.M.H.Kuster, D.H.Napper, R.G.Gilbert. *Macromolecules*, **25**, 7043 (1992)
86. M.Nomura, J.Ikoma, K.Fujita. In *Polymer Latexes*. (Eds E.S.Daniels, E.D.Sudol, M.S.El-Aasser). American Chemical Society, Washington, 1992. P.55
87. Н.И.Соломко, В.Ф.Цепалов, А.И.Юрженко. *Кинетика и катализ*, **10**, 527 (1969)
88. Н.И.Соломко, В.Ф.Цепалов, А.И.Юрженко, А.Д.Шапошникова. *Кинетика и катализ*, **10**, 735 (1969)
89. В.Н.Павлюченко, С.С.Иванчев. В кн. *Реакции в полимерных системах*. (Под ред. С.С.Иванчева). Химия, Ленинград, 1987. С. 78
90. M.Okubo, T.Mori. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **31**, 148 (1990)
91. C.-S.Georgescu, A.Stabu, M.Tanaka, V.Butucea. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **47**, 337 (1991)
92. M.J.Ballard, D.H.Napper, R.G.Gilbert. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3225 (1984)
93. B.C.Hawkett, D.H.Napper, R.C.Gilbert. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 3173 (1981)
94. J.Hearn, H.C.Wilkinson, A.R.Goodall, H.Ghainey. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1869 (1985)
95. S.-A.Chen, H.-S.Chang. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **30**, 2077 (1992)
96. B.R.Morrison, J.A.Maxwell, D.H.Napper, R.G.Gilbert, J.L.Ammerdorffer, A.L.German. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 467 (1993)
97. M.J.Ballard, R.G.Gilbert, D.H.Napper, P.J.Pomery, P.W.O'Sullivan, J.H.O'Donnel. *Macromolecules*, **19**, 1303 (1986)
98. F.L.Marten, A.E.Hamielec. *Am. Chem. Soc., Ser. Symp.*, **104**, 43 (1979)
99. M.E.Adams, B.S.Casey, M.F.Mills, G.T.Russel, D.H.Napper, R.G.Gilbert. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **35/36**, 1 (1990)
100. Ю.Н.Еропов, В.П.Зубов. *Успехи химии*, **56**, 2076 (1987)
101. M.R.Grancio, D.J.Williams. *J. Polym. Sci., A-1*, **8**, 2617 (1970)
102. D.J.Williams. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 301 (1973)
103. C.-I.Kao, D.I.Lee, E.F.Stevens. *J. Dispersion Sci. Technol.*, **5**, 283 (1984)
104. H.J.Hul, J.W.Vanderhoff. *J. Electroanal. Chem.*, **37**, 161 (1972)
105. B.M.Jayasuria, M.S.El-Aasser, J.W.Vanderhoff. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2819 (1985)
106. C.-S.Chern, G.W.Poechlein. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **25**, 617 (1987)
107. В.И.Елисеева. *Успехи химии*, **57**, 307 (1988)
108. S.Lee, A.Rudin. In *Polymer Latexes*. (Eds E.S.Daniels, E.D.Sudol, M.S.El-Aasser). American Chemical Society, Washington, 1992. P.234
109. P.Espiard, A.Revillon, A.Guyot, J.E.Mark. In *Polymer Latexes*. (Eds E.S.Daniels, E.S.Sudol, M.S.El-Aasser). American Chemical Society, Washington, 1992. P.387
110. C.H.M.Carls, R.P.M.Kuijpers, A.M.van Reek, A.L.German. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **35/36**, 535 (1990)
111. J.W.Vanderhoff, J.M.Park, M.S.El-Aasser. In *Polymer Latexes*. (Eds E.S.Daniels, E.D.Sudol, M.S.El-Aasser). American Chemical Society, Washington, 1992. P.274
112. M.Okubo, K.Ichikawa, M.Fujimura. In *Polymer Latexes*. (Eds E.S.Daniels, E.D.Sudol, M.S.El-Aasser). American Chemical Society, Washington, 1992. P.282
113. C.Schorlemmer. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **31**, 123 (1990)
114. M.Okibo, Y.Katsuta, T.Matsumoto. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 45 (1982)
115. M.Okibo, Y.Katsuta, T.Matsumoto. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 481 (1980)
116. D.Sundberg, A.P.Casassa, J.Pantazopoulos, M.R.Muscato, B.Krenberg, B.Berg. *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1425 (1990)
117. E.J.Sundberg, D.C.Sundberg. *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1277 (1992)
118. S.Lee, A.Rudin. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **10**, 655 (1989)
119. D.G.Cook, A.Rudin, A.Plumtree. *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1387 (1992)
120. S.Lee, A.Rudin. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **30**, 2211 (1992)
121. D.Mikulasova, V.Chrastova, P.Citovicky, K.Horie. *Macromol. Chem.*, **178**, 429 (1977)
122. М.А.Брук. *Успехи химии*, **56**, 148 (1987)
123. М.А.Брук, С.А.Павлов. *Полимеризация на поверхности твердых тел*. Химия, Москва, 1990
124. Л.П.Круль. *Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов*. Изд-во Минск. ун-та, 1986
125. И.Ю.Бабкин, Ю.М.Гордеев. *Химия высоких энергий*, **21**, 418 (1987)
126. А.В.Дмитриенко, М.И.Серушкин, А.М.Меш, Т.Г.Агнiewiczца, С.С.Иванчев. *Высокомол. соединения*, **34А**, 60 (1992)
127. А.В.Дмитриенко, А.М.Меш, М.И.Серушкин, Т.Г.Агнiewiczца, А.Г.Корчагин, С.С.Иванчев. *Высокомол. соединения*, **35**, 646 (1993)
128. Е.А.Рогольская, С.Г.Прутченко, С.Г.Павлов, Е.Н.Телешов. *Высокомол. соединения*, **32А**, 495 (1990)
129. С.А.Павлов. *Дисс. ... д-ра хим. наук*. НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, 1992
130. А.с. 787411 СССР. *Бюл. изобрет.*, **46**, 97 (1980); А.с. 765271 СССР. *Бюл. изобрет.*, **35**, 144 (1980)
131. Ю.А.Зверева, В.А.Попов, В.В.Гузеев, Е.П.Шварев, С.С.Иванчев, Г.П.Гладышев. *Докл. АН СССР*, **252**, 1174 (1980)

132. С.С.Иванчев, Б.О.Полозов, А.В.Дмитриенко, В.А.Демидова, А.М.Крупник, А.К.Литковец. *Высокомогл. соединения*, **23А**, 2064 (1981)
133. А.В.Дмитриенко, С.С.Иванчев, А.М.Волков, Н.Е.Шадрина, Л.П.Касторский. *Высокомогл. соединения*, **30А**, 2255 (1988)
134. А.В.Дмитриенко, Н.Н.Улинская, А.М.Волков, С.С.Иванчев. *Высокомогл. соединения*, **31А**, 1591 (1989)
135. A.V.Dmitrenko, N.E.Shadrina, S.S.Ivanchev, N.N.Ulinskaya, A.M.Volkiv. *J. Chromatogr.*, **520**, 21 (1990)
136. В.А.Попов, Ю.А.Зверева, Е.С.Климов, Т.В.Палаева, А.А.Гришин. *Высокомогл. соединения*, **24А**, 729 (1982)
137. В.А.Попов, А.Н.Гришин, Ю.А.Зверева, Т.В.Палаева, В.А.Фомин, С.С.Иванчев. *Высокомогл. соединения*, **24А**, 760 (1983)
138. А.В.Сукин, М.А.Булатов, В.И.Кононенко, Б.В.Митрофанов, Г.П.Швейкин. *Высокомогл. соединения*, **22Б**, 552 (1980)
139. С.С.Иванчев, А.В.Дмитриенко, А.М.Крупник. *Высокомогл. соединения*, **30А**, 1951 (1988)
140. А.В.Дмитриенко, В.А.Демидова, В.П.Сасс, С.С.Иванчев. *Высокомогл. соединения*, **30Б**, 172 (1988)
141. С.А.Павлов, М.А.Брук. *Докл. АН СССР*, **236**, 1148 (1983)
142. B.S.Casey, M.F.Mills, D.F.Sungster, R.G.Gilbert, D.H.Napper. *Macromolecules*, **25**, 7063 (1992)
143. M.Buback, B.Huckestein, G.T.Russel. *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 539 (1994)

KINETIC NON-UNIFORMITY IN PROCESSES OF RADICAL POLYMERIZATION

S.S.Ivanchev, V.N.Pavlyuchenko

S.-J.C. Plastpolymer

32, *Polyustrovskii pr.*, 195108 St.Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)540–3001

Specific features of radical polymerization in homogeneous and heterogeneous systems are discussed in light of kinetic non-uniformity of elementary reactions, which means a change of polymerization kinetic parameters in time and space. Kinetic non-uniformity is shown to be caused by changes of physical properties of a reaction system in course of process, and appearance of kinetically non-equivalent areas at certain critical conversion rates. Kinetic non-uniformity in heterogeneous systems is discussed in examples of emulsion polymerization and polymerization with solid dispersed phase. Purposeful formation of kinetically non-uniform areas in reaction systems is shown to be an efficient tool to control the process of polymerization as well as the properties of polymers formed.

Bibliography — 143 references.

Received 24th May 1994