

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1968

УДК 66.095.26:678.744

## О МЕХАНИЗМЕ ОБРЫВА РАСТУЩИХ ЦЕПЕЙ ПРИ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ДИМЕТАКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ И ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ.

### К ТЕОРИИ И ПРИМЕНЕНИЮ МЕТОДА НЕСТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ

*Н. Н. Творогов*

Количественное сопоставление полученных результатов [1—3] (табл. 1)\* показывает, что значение константы скорости роста цепи ( $k_p$ ) для полимеризации диметакрилата бутиленгликоля (МБ), полученное при небольших глубинах превращения, в пределах ошибки эксперимента удовлетворительно согласуется с величиной  $k_p$ , получаемой при соответствующих температурах для метилметакрилата (ММА) [4]. Однако значения  $k_p$  для диметакрилата гександиола (МГ), диметакрилата декандиола (МД) и диметакрилата бис-триэтиленгликольфталата (МГФ-9), полученные на начальных и средних глубинах превращения, приблизительно на порядок выше, чем следовало бы ожидать из аналогии с MMA.

В этих же работах было высказано предположение, что аномально высокие значения константы скорости роста цепей обусловлены наличием в продукте полимеризации упорядоченных мономерных областей (ассоциатов) и влиянием их, как лабильных заготовок [5—7], на скорость полимеризации и структуру получаемого полимера. Таким образом, сделана попытка распространить гипотезу о влиянии «заготовок» на область температур, значительно превышающих температуру фазового перехода мономера.

Одновременно высокое значение величины  $k_p$  было получено секторным методом и в работе [8] при радикальной полимеризации MMA в присутствии  $ZnCl_2$ .

Аномально высокое значение константы роста цепи является наиболее прямым аргументом (по сравнению с высокой скоростью полимеризации) в пользу гипотезы о наличии в продуктах полимеризации лабильных заготовок и влияния их на скорость полимеризации.

В случае исследованных нами диметакриловых эфиров значения констант рассчитывали по данным нестационарно-кинетических измерений (пост-эффекта) на основе предположения квадратичного механизма обрыва растущих цепей. Учитывая важность гипотезы о влиянии ассоциации молекул мономера, целесообразно более строго рассмотреть механизм обрыва растущих цепей, что позволяет обосновать правильность математической обработки результатов эксперимента и оценить возможность ошибки в определении констант, связанной с некоторым вкладом в брутто-процесс реакции мономолекулярного обрыва.

**Зависимость скорости полимеризации от скорости инициирования и механизм обрыва растущих цепей.** В большинстве случаев свободнорадикаль-

\* Более подробно о значениях констант элементарных реакций будет сообщено в дальнейшем.

Таблица 1

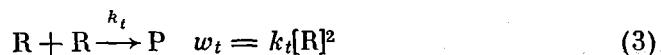
Значения констант скоростей элементарных реакций ( $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) в зависимости от глубины полимеризации при  $25^\circ$

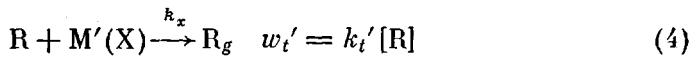
Глубина полимериза- ции, %	МБ			МГ		МД		МГФ-9		
	$k_p$	$k_{t\text{экс}}$	$k_{t\text{исп}}^*$	$k_p$	$k_t$	$k_p$	$k_t$	$k_p$	$k_{t\text{экс}}$	$k_{t\text{исп}}^*$
0	~600	~8,5·10 <sup>5</sup>	—	~1200	~6,2·10 <sup>5</sup>	~1880	~4,2·10 <sup>5</sup>	~2470	~4,8·10 <sup>5</sup>	~2,6·10 <sup>5</sup>
2,5	173	7,8·10 <sup>4</sup>	—	690	2,1·10 <sup>5</sup>	1660	1,9·10 <sup>5</sup>	2400	3,6·10 <sup>5</sup>	2,4·10 <sup>5</sup>
5	112	2,3·10 <sup>4</sup>	—	245	3,6·10 <sup>4</sup>	1400	1,5·10 <sup>5</sup>	2300	2,7·10 <sup>5</sup>	2,2·10 <sup>5</sup>
10	63	5,7·10 <sup>3</sup>	—	102	8,6·10 <sup>3</sup>	1900	9,6·10 <sup>4</sup>	2370	1,8·10 <sup>5</sup>	1,5·10 <sup>5</sup>
15	41	2,5·10 <sup>3</sup>	—	80	5,8·10 <sup>3</sup>	1880	6,7·10 <sup>4</sup>	2240	9,2·10 <sup>4</sup>	9,2·10 <sup>4</sup>
20	33	1,8·10 <sup>3</sup>	1,4·10 <sup>3</sup>	59	3,1·10 <sup>3</sup>	1700	5,4·10 <sup>4</sup>	1900	5,8·10 <sup>4</sup>	—
30	17	8,3·10 <sup>2</sup>	4,5·10 <sup>2</sup>	26	1,3·10 <sup>3</sup>	840	2,5·10 <sup>4</sup>	1750	3,2·10 <sup>4</sup>	—
40	3,4	1,5·10 <sup>2</sup>	30	9,5	4,3·10 <sup>2</sup>	196	5,9·10 <sup>3</sup>	1200	1,2·10 <sup>4</sup>	—
50	—	—	—	—	—	24	6,5·10 <sup>3</sup>	780	6,2·10 <sup>3</sup>	—
60	—	—	—	—	—	—	—	490	3,9·10 <sup>3</sup>	—
70	—	—	—	—	—	—	—	227	1,8·10 <sup>3</sup>	—
80	—	—	—	—	—	—	—	46	3,2·10 <sup>2</sup>	—

\* Внесена поправка согласно уравнению (49).

ной полимеризации и, в частности, при линейной полимеризации винильных соединений в растворе обрыв цепи представляет собой реакцию второго порядка относительно концентрации растущих полимерных радикалов. Однако даже в маловязких системах при определенных условиях наблюдается отклонение от обычного трехстадийного механизма полимеризации. Например, в сильно разбавленных растворах наблюдается обрыв растущих радикалов путем реакции их с радикалами инициатора (первичными радикалами) [9]. В более вязких средах, например при глубокой полимеризации винильных мономеров, как известно, наблюдается мономолекулярный обрыв радикала путем «заморовывания» радикального конца в массе полимера [10–12]. На последнюю возможность указывают прямые измерения методом ЭПР значительной концентрации застрявшим (долгоживущим) радикалов в высоковязких полимеризующихся системах и полимерных стеклах [13, 14].

В условиях высокой вязкости, при которых протекает трехмерная полимеризация, также можно было бы ожидать отклонения от обычного трехстадийного механизма. Во-первых, в результате уменьшения константы скорости квадратичного обрыва с увеличением вязкости и уменьшением концентрации мономера по ходу полимеризации можно было ожидать увеличения в брутто-процессе вклада реакции растущих цепей с радикалами инициатора. Во-вторых, высокая вязкость на средних и глубоких стадиях полимеризации могла бы существенно повысить долю мономолекулярного обрыва вследствие «заморовывания» растущего конца полимерной цепи. При отсутствии реакций передачи и регенерации цепей в этом случае процесс полимеризации запишется в виде схемы:





где  $R_i$ ,  $R$  — соответственно, радикал инициатора и растущий радикал,  $[I]$  и  $[M]$  — концентрация инициатора и мономера;  $k_p$ ,  $k_t$ ,  $k_t'$  и  $k_t''$  — соответственно, константы скоростей реакций роста и обрыва цепей;  $k_i$  — константа скорости реакции радикала инициатора с мономером;  $k_d$  и  $f$  — соответственно, константа распада инициатора и эффективность инициирования;  $M'$  — молекула мономера, присоединение которой к радикалу делает последний совершенно недоступным для других молекул мономера. Таким образом  $M'$  можно рассматривать в данном случае как акцептор радикалов, т. е. так же, как и молекулу ингибитора  $X$ .

Анализ реакций (1) — (5) привел бы к слишком сложному уравнению для скорости полимеризации; представляется более целесообразным рассмотреть частные случаи, а именно реакции (1) — (3), (1) — (4) и (1), (2), (3) и (5) и сравнить результаты эксперимента с полученными выводами. Рассмотрение реакций (1) — (3) в условиях стационарности приводит к общезвестному уравнению для скорости полимеризации:

$$w = k_p \sqrt{\frac{w_i}{k_t}} [M], \quad (6)$$

т. е. скорость полимеризации пропорциональна  $\sqrt{w_i}$ . К иной зависимости скорости полимеризации от скорости инициирования приводят рассмотрение реакций (1) — (4) или реакций (1), (2), (3) и (5). В последнем случае для стационарной скорости в первом приближении получается выражение [4]

$$w = \frac{k_p[M] w_i^{1/2}}{k_t^{1/2}} \left( \frac{1}{1 + \frac{k_t'' w_i^{1/2}}{k_i k_t^{1/2}} [M]} \right), \quad (7)$$

отличающееся от обычного членом в скобках. Из уравнения (7) видно, что скорость полимеризации сильнее, чем обычно, зависит от концентрации мономера и слабее от скорости инициирования.

Таким образом, при участии первичных радикалов в обрыве растущих цепей показатель степени ( $n$ ) при скорости инициирования имеет значение  $0 < n < 0.5$ . Рассмотрение реакций (1) — (4) в условиях стационарности  $\left( \frac{dR}{dt} = 0 \right)$  приводит для стационарной концентрации радикалов к уравнению:

$$R_0 = \frac{k_t' \left( \sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}} - 1 \right)}{2k_t}, \quad (8)$$

откуда для стационарной скорости полимеризации получается следующее выражение:

$$w_0 = \frac{k_p k_t' [M] \left( \sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}} - 1 \right)}{2k_t}. \quad (9)$$

Рассмотрим два крайних случая: 1)  $\frac{4w_i k_t}{(k_t')^2} > 10^3$ ; тогда с ошибкой, не

превышающей 3%, можно считать, что  $R_0 = \sqrt{\frac{w_i}{k_t}}$ , откуда для скорости

полимеризации получается обычное выражение (6); 2)  $\frac{4w_i k_t}{(k_t')^2} < 0,2$ . Раскладывая в ряд выражение под квадратом и ограничиваясь первыми двумя членами с ошибкой, не превышающей 1%, получаем

$$R_0 = \frac{w_i}{k_t'}, \quad (10)$$

откуда получаем обычное выражение для ингибиционной скорости полимеризации:

$$w_0 = \frac{k_p w_i [M]}{k_t'}. \quad (11)$$

Таким образом, если растущие радикалы стерически обособляются в среде полимера или переходят в мало активный радикал при реакции с ингибитором, показатель степени  $n$  скорости инициирования будет  $0,5 < n < 1$ , причем при прочих равных условиях  $n$  будет тем больше, чем меньше скорость инициирования. В том случае, если справедлива схема реакций (1), (2), (3) и (5), т. е. когда наблюдается обрыв с участием первичных радикалов, уменьшение скорости инициирования и увеличение концентрации мономера благоприятствует выполнению условия квадратичного обрыва. Так как при исследовании фотополимеризации нами использовались сравнительно низкие скорости инициирования ( $w_i = 5 \cdot 10^{-8}$  и  $3 \cdot 10^{-9}$  моль·л<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>), в большей мере можно было бы ожидать отклонения  $n$  в сторону значений  $n > 0,5$ , чем  $n < 0,5$ .

Анализ полученных нами экспериментальных данных [1] показывает, что скорость полимеризации пропорциональна  $\sim \sqrt{w_i}$  (рис. 1). Некоторое отклонение  $n$  в сторону более высоких значений наблюдалось в случае полимеризации МГФ-9 на начальных стадиях превращения (глубина превращения ( $\Gamma$ )  $< 20\%$ ) и на предельных ( $\Gamma > 25\%$ ) в случае низкомолекулярных диметакрилатов, например, МБ. На предельных стадиях превращения МГФ-9 ( $\Gamma > 60\%$ ) наблюдаются значения  $n < 0,5$ . Значения  $n > 0,5$  и  $n < 0,5$  в случае полимеризации МГФ-9, по-видимому, связаны соответственно с реакцией (4) на начальных и реакцией (5) на конечных стадиях превращения. Высокие значения  $n$  в случае полимеризации МБ легко понять, если учесть, что молекулы этого эфира являются слишком короткими и жесткими (4 СН<sub>2</sub>-группы между реакционноспособными двойными связями). В результате полимеризации по одной из имеющихся на концах двух двойных связей оставшаяся вторая двойная связь становится практически неподвижной и ее можно рассматривать как потенциальную ловушку М' (см. реакцию (4)), стабилизирующую полимерный радикал\*.

Пропорциональность скорости полимеризации  $\sqrt{w_i}$  обычно указывает на квадратичный обрыв носителей цепи. Однако, как это следует из уравнений (7) и (9), этот факт не является достаточным: реакции (4) и (5) могут быть значительными по сравнению с реакцией (3), но их влияние на величину  $n$  может взаимно компенсироваться.

В случае исследованных нами [1] диметакриловых эфиров, молекулярный вес которых не превышал 600, можно считать, что вклад реакции (5) является несущественным по крайней мере до 60%-ного превращения,

\* В пользу этого говорит и тот факт, что диметакрилаты с короткими молекулами полимеризуются всего лишь до 50—60%.

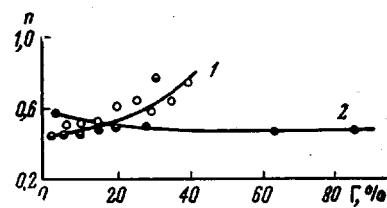


Рис. 1. Зависимость показателя степени при скорости инициирования от глубины полимеризации

1 — для полимеризации МВ; 2 — для полимеризации МГФ-9

когда концентрация оставшихся двойных связей еще значительна. Об этом говорят следующие факты. 1. В условиях полимеризации первичные радикалы не обнаружены методом ЭПР, следовательно, их концентрация не велика по сравнению с измеряемой этим методом концентрацией метилметакрилатных радикалов. 2. Так как с глубиной полимеризации наблюдается уменьшение  $k_p$ , то из соображений диффузии можно ожидать и уменьшения величины  $k_t''$ . Это в какой-то степени будет уменьшать отклонение величины  $1/(1 + \frac{k_t'' w_i^{1/2}}{k_i k_t^{1/2} [M]})$  (см. уравнение (7)) от 1, происходящее в условиях первичного обрыва вследствие уменьшения  $k_t$  с глубиной полимеризации. И, наконец, это видно из удовлетворительного совпадения (табл. 2)

Таблица 2  
Усредненные скорости инициирования, определенные разными методами [1,15]  
(Фотоинициатор — 0,2% бензила)

Метод определения	Система	Среднее значение $w_i^\Phi$ , моль·л <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>
Из скорости фотополимеризации метилметакрилата при $\Gamma < 2\%$	MMA + 0,2% бензила	$1,9 \cdot 10^{-9}$
По скорости термо- и фотополимеризации при 10—20%-ном превращении	MБ + 0,2% бензила	$1,30 \cdot 10^{-9}$
Методом ЭПР при 50—60%-ном превращении	MГ + 0,2% бензила	$1,7 \cdot 10^{-9}$
	MБ + 0,2% бензила	$3,3 \cdot 10^{-9}$
	MД + 0,2% бензила	$3,7 \cdot 10^{-9}$

значений скорости фотополимеризации ( $w_i^\Phi$ ), определенной различными способами [1, 15]. Действительно, если бы вклад реакции (5) был существенным, то значение скорости фотоинициирования, определенное методом ЭПР, было бы существенно меньше значения  $w_i^\Phi$ , определенного из скорости полимеризации MMA.

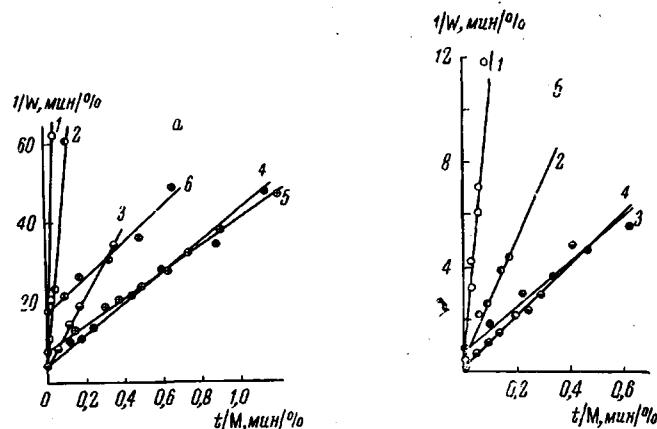


Рис. 2. Зависимость  $\frac{1}{w_t} = f\left(\frac{t}{[M]}\right)$  для пост-полимеризации при 25°  
a — МБ: 1 — 1,5; 2 — 5; 3 — 12%; 4 — 17; 5 — 30; 6 — 37%;  
б — МГФ-9: 1 — 3; 2 — 10; 3 — 40; 4 — 75%

Таким образом, если мал вклад реакции (5), то пропорциональность скорости полимеризации  $1/w_t$  (до ~30%-ного превращения в случае МБ и 60—70%-ного в случае МГФ-9) указывает на преимущественное протекание обычного трехстадийного механизма полимеризации.

Другим убедительным аргументом в пользу того, что при исследован-

ных глубинах превращения гибель радикалов-носителей цепи происходит в основном по реакции (3), а не по реакции (4) или (5), является выполнимость в широком интервале времени (рис. 2) уравнения прямой

$$\frac{1}{w_t} = \frac{1}{w_0} + \frac{k_t \cdot t}{k_p [M]}, \quad (12)$$

получаемого для пост-полимеризации при предположении квадратичного обрыва цепей и независимости для данной глубины превращения отношения  $k_t / k_p$ , получаемого из него, от стационарной скорости полимеризации.

Последнее замечание весьма важно, и остановимся на нем несколько подробнее, поскольку и при условии смешанного обрыва (квадратичный + мономолекулярный) в течение некоторого времени, в зависимости от соотношения констант  $k_t$  и  $k_t'$ , после прекращения инициирования пост-полимеризация описывается уравнением\*

$$\frac{1}{w_t} = \frac{1}{w_0} + \left( \frac{k_t' [M]}{w_0} + \frac{k_t}{k_p} \right) \frac{t}{[M]}, \quad (13)$$

аналогичным по характеру зависимости  $1/w_t = f(t/[M])$  уравнению (12). Многочисленными измерениями показано [1], что на ранних стадиях полимеризации диметакриловых эфиров происходит резкое уменьшение отношения  $k_t / k_p$  с глубиной превращения, что связано с преимущественным уменьшением величины  $k_t$  относительно  $k_p$ . При дальнейшем увеличении  $\Gamma$  зависимость  $k_t / k_p = f(\Gamma)$  становится менее ярко выраженной и при  $\Gamma > 20\%$  слабо уменьшается по ходу реакции (рис. 3). Во всех случаях и особенно для МГФ-9 наблюдается довольно строгое подчинение (в течение продолжительного времени в зависимости от  $\Gamma$ ) пост-полимеризации уравнению (12). Однако в случае полимеризации наиболее короткоцепного мономера МБ, т. е. мономера с наименее тибкими молекулами, при  $\Gamma > 20\%$  наблюдается тенденция к росту величины  $k_t / k_p$ , рассчитанной из уравнения (12).

Такого увеличения экспериментально найденных из уравнения (12) значений  $k_t / k_p$  на предельных глубинах превращения, т. е. тогда, когда скорость полимеризации падает, можно ожидать, как это видно из уравнения (13), при наличии смешанного обрыва. Таким образом, несмотря на выполнимость уравнения (12) в течение разумного времени пост-эффекта, последний на предельных глубинах лучше подчиняется уравнению (13), учитывающему мономолекулярный обрыв, что хорошо согласуется с зависимостью  $n = f(\Gamma)$  (см. рис. 1).

Наконец, превалирование квадратичного обрыва радикалов-носителей цепи на начальных и средних глубинах превращения подтверждается и удовлетворительным совпадением экспериментально найденного пре- и пост-эффекта с теоретически рассчитанным (рис. 4).

Поскольку раздельное определение констант роста и обрыва цепей проводится из уравнений, описывающих стационарную и нестационарную кинетику, рассмотрим и выполнимость условия стационарности (точнее квазистационарности) при трехмерной полимеризации исследованных диметакрилатов. Пропорциональность скорости полимеризации  $\bar{w}_i$  свидетельствует о выполнимости этого условия. Однако наиболее убедительным доказа-

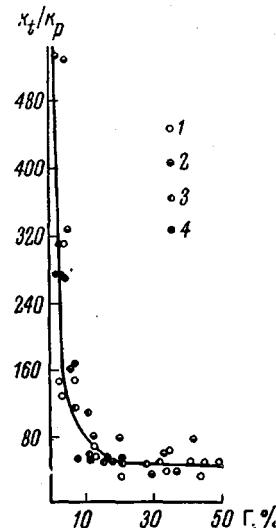


Рис. 3. Изменение отношения констант  $k_t / k_p$  с глубиной полимеризации МБ:  
1 — 45, 2 — 30, 3 — 25, 4 — 9

\* Вывод см. выше.

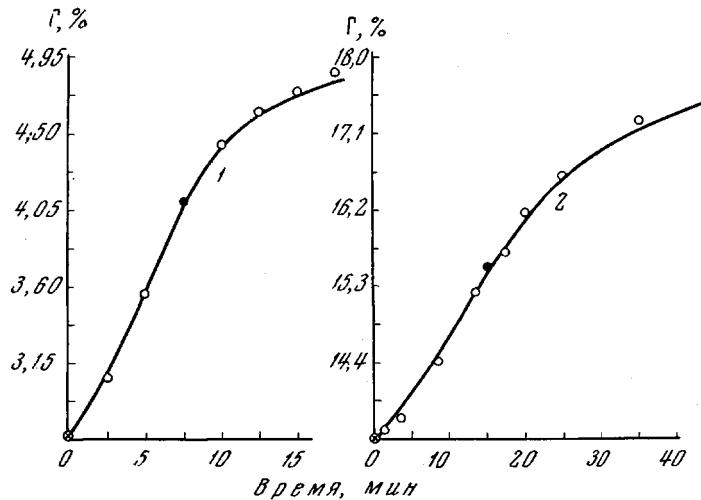


Рис. 4. Сопоставление экспериментально найденного пре- и пост-эффекта (сплошная линия) с теоретически рассчитанным по уравнению (13) (точки ○), ● — начало инициирования, ● — прекращение инициирования. Полимеризация МБ:  
1 — при  $\Gamma = 2,7 - 5\%$ ; 2 — при  $\Gamma = 13,5 - 18\%$

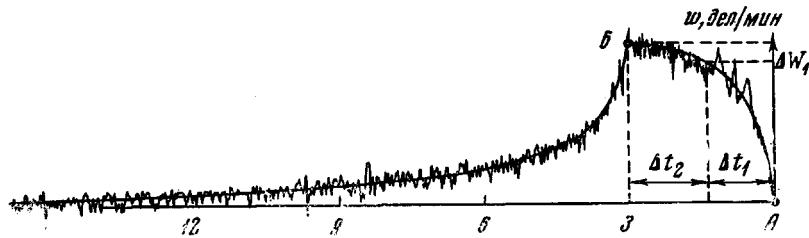


Рис. 5. Автоматически регистрируемая скорость полимеризации в постационарный период пре- и пост-эффекта. А — начало инициирования; Б — конец инициирования. Полимеризация МБ

тельством выполнимости условия квазистационарности является форма кривых скорости полимеризации — время, получаемых непосредственно после начала фотополимеризации (рис. 5). Результаты, полученные на различных глубинах превращения, показали, что всегда существует интервал времени  $\Delta t_1$ , в течение которого (от момента начала инициирования) скорость полимеризации возрастает от 0 до  $\Delta w_1$ , тогда как за последующий такой же промежуток времени  $\Delta t_2$  она возрастает всего лишь на 5—10% от значения  $\Delta w_1$ . Таким образом, процесс полимеризации после момента  $\Delta t_1$  можно считать квазистационарным\*, так как

$$\left( \frac{dw}{dt} \right)_2 \ll \left( \frac{dw}{dt} \right)_1 \quad (14)$$

что равносильно

$$\left( \frac{dR}{dt} \right)_2 \ll \left( \frac{dR}{dt} \right)_1 \quad (15)$$

так как всегда справедливо равенство  $w = k_p R [M]$ . В свете этих данных представляется не весьма убедительным замечание о невыполнимости условия квазистационарности при глубокой полимеризации некоторых ви-

\* Подобный вывод можно сделать при соблюдаемом в нашем случае условии, что значение  $k_p$  мало меняется в интервале глубин  $\Delta \Gamma_2$ , получаемых за время  $\Delta t_2$ .

нильных соединений, например ММА, сделанное лишь на основе наблюдаемого автоускорения реакции и отклонения  $n$  от значения 0,5 \*.

К теории и применению метода нестационарного состояния для реакций полимеризации, имеющих одновременно обрывы первого и второго порядков. Выше были приведены факты, указывающие на квадратичный (в основном) механизм обрыва носителей цепи на начальных и средних глубинах превращения. Однако эти аргументы не являются строго однозначными из-за возможного разброса значений  $w_i$ , определенных различными методами, и из-за возможности компенсации на стадии автоторможения вклада величин  $k_t' [M]/w_0$  и  $k_t/k_p$  в уравнении (13). Это не позволяет исключать возможность заметного вклада мономолекулярного обрыва. Что касается предельных глубин превращения мономеров с жесткими молекулами, то для них из зависимости  $n = f(\Gamma)$  и  $k_t/k_p = f(\Gamma)$  участие мономолекулярного обрыва наряду с квадратичным, достаточно очевидно. Игнорирование реакций (4) в этом случае может привести к существенной ошибке в значениях констант скорости роста и особенно констант скорости обрыва цепей, рассчитанных исключительно из предположения квадратичного обрыва. Поэтому в дальнейшем рассмотрим уравнения, необходимые для расчета констант элементарных реакций в условиях смешанного обрыва. Это позволит также оценить и ошибки в определении констант элементарных реакций, связанные с использованием предположения квадратичного обрыва вместо смешанного в действительности. Это тем более целесообразно, что результаты работы [10] указывают на смешанный обрыв, но константы элементарных реакций оценены на основе уравнений для квадратичного обрыва.

**Пре-эффект.** Для совокупности реакции (1)–(4) выражение для концентрации растущих полимерных радикалов во время нестационарного периода реакции получается интегрированием уравнения

$$\frac{dR}{dt} = w_i - k_t'R - k_t R^2 \quad (16)$$

в интервале времени от 0 до  $t$ . При этом концентрация полимерных радикалов изменяется от 0 при  $t = 0$  до квазистационарной концентрации  $R_0$  к моменту времени  $t$ . Такое интегрирование уравнения (16) приводит к выражению:

$$\begin{aligned} & \frac{2k_t}{\sqrt{(k_t')^2 + 4w_i k_t}} \operatorname{arth} \frac{2k_t R + k_t'}{\sqrt{(k_t')^2 + 4w_i k_t}} - k_t t = \\ & = \frac{2k_t}{\sqrt{(k_t')^2 + 4w_i k_t}} \operatorname{arth} \frac{k_t'}{\sqrt{(k_t')^2 + 4w_i k_t}} \end{aligned} \quad (17)$$

Дальнейшее упрощение уравнения (17) можно сделать подстановкой в него значения стационарной концентрации  $R_0$  (см. уравнение (8)).

Обозначив  $\frac{k_t'}{2k_t} = \beta$ , а

$$\frac{\sqrt{(k_t')^2 + 4w_i k_t}}{2k_t} = \alpha$$

т. е.

$$R_0 = \alpha - \beta \quad (18)$$

и поскольку  $y = \operatorname{th} x$ , а  $x = \operatorname{arth} y$ , выражение для текущей концентрации радикалов можно записать как:

$$R = -\beta + \alpha \operatorname{th} \left[ \alpha k_t t + \operatorname{arth} \left( \frac{\beta}{\alpha} \right) \right] \quad (19)$$

\* Отклонение  $n$  от значения 0,5, кроме указанных выше причин, может быть связано, как справедливо отмечено в работе [16], со сдвигом начала автоускорения и автоторможения в зависимости от скорости инициирования.

Подставляя значение  $R$  в уравнение для скорости полимеризации  $-dM/dt = k_p R[M]$  и интегрируя его, получаем выражение для количества мономера, израсходованного за время нестационарного периода:

$$\ln \frac{M_0}{M_t} = -\frac{k_p}{k_t} \ln \left\{ \frac{\cosh \left[ ak_t t + \operatorname{arth} \left( \frac{\beta}{a} \right) \right]}{\cosh \left[ \operatorname{arth} \left( \frac{\beta}{a} \right) \right]} - k_p \beta t \right\} \quad (20)$$

или упрощая:

$$\ln \frac{M_0}{M_t} = k_p \left\{ -\beta t + k_t^{-1} \ln [\cosh(ak_t \cdot t) + \beta \alpha^{-1} \sinh(ak_t \cdot t)] \right\} \quad (21)$$

Так как  $ak_t > \sqrt{w_i k_t}$ , то из (21) следует, что в случае смешанного обрыва стационарное состояние полимеризации достигается быстрее, чем при квадратичном обрыве [19].

При  $ak_t \cdot t > 1$   $\cosh(ak_t \cdot t) \approx \sinh(ak_t \cdot t)$  и уравнение (21) переходит в уравнение прямой:

$$\ln \frac{M_0}{M_t} = k_p (\alpha - \beta) t - \frac{k_p}{k_t} \ln \left( \frac{2\alpha}{\alpha + \beta} \right) \quad (22)$$

или окончательно, подставляя значения  $\alpha$  и  $\beta$ :

$$\ln \frac{M_0}{M_t} = \frac{k_p}{k_t} \left\{ \frac{k_t' \left( \sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}} - 1 \right)}{2} \right\} t - \frac{k_p}{k_t} \ln \left\{ 2 - \frac{2}{\left( 1 + \sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}} \right)} \right\}. \quad (23)$$

Для удобства это уравнение можно выразить через время жизни радикалов  $\tau$ , а  $\ln(M_0/M_t)$  при небольшом пре-эффекте заменить величиной  $\Delta M/M_0$  ( $\Delta M$  — количество мономера, вступившего в реакцию) и тогда

$$\frac{\Delta M}{M_0} \approx \ln \frac{M_0}{M_t} = \frac{k_p}{k_t} \left( \frac{1 - k_t' \tau}{\tau} \right) t - \frac{k_p}{k_t} \ln (2 - k_t' \tau). \quad (24)$$

Справедливость уравнений (23) и (24) подтверждается тем, что при  $k_t' = 0$  они переходят в хорошо известное для случая квадратичного обрыва уравнение:

$$\ln \frac{M_0}{M_t} = \frac{k_p}{k_t} \left( \frac{t}{\tau} - \ln 2 \right). \quad (25)$$

**Пост-эффект.** При смешанном обрыве текущая концентрация радикалов дается уравнением:

$$\frac{1}{R_t} = \left( \frac{1}{R_0} + \frac{k_t}{k_t'} \right) e^{k_t' t} - \frac{k_t}{k_t'}, \quad (26)$$

получаемым путем интегрирования выражения (16) при  $w_i = 0$ . Подставляя значение  $R_t$  в уравнение для скорости полимеризации и интегрируя последнее, получаем для изменения концентрации мономера в течение пост-эффекта уравнение:

$$\ln \frac{M_0}{M_t} = \frac{k_p}{k_t} \left\{ \ln \left[ \left( 1 + \frac{k_t R_0}{k_t'} \right) e^{k_t' t} - \frac{k_t' R_0}{k_t'} \right] \right\} - \frac{k_p k_t t}{k_t} \quad (27)$$

или подставляя значение  $R_0$ :

$$\ln \frac{M_0}{M_t} = \frac{k_p}{k_t} \left\{ \ln \left[ \left( \frac{\sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}} + 1}{2} \right) e^{k_t' t} - \frac{\sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}} - 1}{2} \right] - k_t' t \right\} \quad (28)$$

Подставляя в (27) значение  $\tau = 1/(k_t' + k_t R_0)$  при разумном допущении  $k_t' t < 1$  уравнение (27) запишется в более простом виде:

$$\ln \frac{M_0}{M_t} \approx \frac{k_p}{k_t} \left[ \ln \left( 1 + \frac{t}{\tau} \right) - k_t' t \right] \quad (29)$$

Однако для определения отношения  $k_t / k_p$  из данных пост-эффекта гораздо удобнее пользоваться уравнением для текущей скорости пост-полимеризации. Подставляя значение  $R_t$  и  $R_0$  из равенства  $w = k_p R[M]$  в уравнение (26), получаем для последней уравнение:

$$\frac{1}{w_t} = \left( \frac{1}{w_0} + \frac{k_t}{k_t' k_p M} \right) e^{k_t' t} - \frac{k_t}{k_t' k_p M}. \quad (30)$$

При  $k_t' t \ll 1$   $e^{k_t' t}$  раскладывается в ряд:  $1 + k_t' t + \frac{(k_t' t)^2}{2} + \dots$ . Ограничиваясь первыми двумя членами, получаем для скорости последействия простое выражение:

$$\frac{1}{w_t} = \frac{1}{w_0} + \left( \frac{k_t'}{w_0} + \frac{k_t}{k_p M} \right) t \quad (31)$$

или умножив и разделив последний член уравнения (30) на  $M$  получаем упоминаемое выше уравнение (13).

Уравнение (31) весьма удобно для раздельного определения  $k_t'$  и  $k_t / k_p$ . Проводя измерения скорости пост-полимеризации при различных скоростях инициирования, т. е. при различных величинах  $w_0$ , определяют  $k_t'$ ; подставляя величину последней в уравнение (31), определяют значение  $k_t / k_p$ .

Величина ошибок в определении констант элементарных реакций, рассчитанных на основе предположения квадратичного обрыва вместо смешанного в действительности\*. Если в действительности при полимеризации происходит обрыв смешанного порядка, а расчет констант производился исходя из предположения квадратичного обрыва, то для нахождения истинного значения констант легко найти поправочный коэффициент. Однако прежде чем приступить к оценке коэффициента погрешности, выразим отношение  $4w_i k_t / (k_t')^2$  через наиболее легко определяемую на практике величину  $n$ :

$$n = \frac{d \ln R_0}{d \ln w_i} \quad (32)$$

Подставляя из (8) значение  $R_0$  после дифференцирования (32), получаем

\* Попытка определения поправочного коэффициента для нахождения истинных значений  $k_p$  и  $k_t$  из измерений пре-эффекта была сделана в работе [17]. Однако при определении поправочного коэффициента для  $k_p$  авторами допущена ошибка в расчетах. Неточность допущена и в монографии [18].

$$n = \frac{\frac{2w_i k_t}{(k_t')^2}}{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2} - \sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}}}, \quad (33)$$

откуда

$$\frac{4w_i k_t}{(k_t')^2} = \frac{n - n^2}{n^2 - n + 0,25}. \quad (34)$$

Далее, обозначив отношение истинной величины к экспериментально найденной  $\frac{(k_t/k_p)_{\text{ист}}}{(k_t/k_p)_{\text{эксп}}}$  через  $\Delta_{t/p}$ ,  $\frac{(k_t)_{\text{ист}}}{(k_t)_{\text{эксп}}}$  через  $\Delta_t$  и  $(k_p)_{\text{ист}} / (k_p)_{\text{эксп}}$  через  $\Delta_p$ , найдем для пре-эффекта соответствующие поправочные коэффициенты. Из уравнения (23), обозначив величину пре-эффекта через  $A$  получаем:

$$\left(\frac{k_t}{k_p}\right)_{\text{ист}} = \frac{1}{A} \ln \left\{ 2 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}}} \right\}. \quad (35)$$

Экспериментально найденное значение

$$\left(\frac{k_t}{k_p}\right)_{\text{эксп}} = \frac{\ln 2}{A}, \quad (36)$$

откуда

$$\Delta_{t/p} = \frac{1}{\ln 2} \ln \left\{ 2 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}}} \right\} < 1. \quad (37)$$

Подставляя из (34) значение  $\frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}$ , получаем:

$$\Delta_{t/p} = -\frac{\ln \frac{1}{n}}{\ln 2} \quad (38)$$

Значение  $\Delta_t$  определяется следующим образом:

$$(k_t)_{\text{ист}} = \left(\frac{k_t}{k_p}\right)_{\text{ист}} (k_p)_{\text{ист}}. \quad (39)$$

Подставляя в (39) значение  $\left(\frac{k_t}{k_p}\right)_{\text{ист}}$  из уравнения (35) и значение

$$(k_p)_{\text{ист}} = \frac{2w_0 k_t}{k_t' M^2 / \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2} - 1} \quad (40)$$

получаемого из уравнения стационарной скорости (9), и деля полученное значение  $(k_t)_{\text{ист}}$  на  $(k_t)_{\text{эксп}}$ , равное  $(k_t)_{\text{эксп}} = \frac{(\ln 2)^2 w_0^2}{A^2 w_i M^2}$  получаем для  $\Delta_t$

выражение:

$$\Delta_t = \frac{\left\{ \ln \left( 2 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}}} \right) \right\}^2 \left( \sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}} + 1 \right)}{(\ln 2)^2 \left( \sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}} - 1 \right)} \leq 1 \quad (41)$$

или, окончательно, подставляя из (34) значение  $4w_i k_t / (k_t')^2$ , получаем:

$$\Delta_t = \frac{n \left\{ \ln \left( \frac{1}{n} \right) \right\}^2}{(1-n)(\ln 2)^2} < 1. \quad (42)$$

Аналогичным образом для пре-эффекта определяется и значение  $\Delta_p$

$$\Delta_p = \frac{1}{\ln 2} \left[ \ln \left( 2 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}}} \right) \right] \times \\ \times \left( 1 + \frac{2}{\sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}} - 1} \right) > 1. \quad (43)$$

или

$$\Delta_p = \frac{n \ln \left( \frac{1}{n} \right)}{(1-n)\ln 2} > 1. \quad (44)$$

Таким образом, как можно заметить из уравнений (37) — (42), с уменьшением величины  $w_i k_t / (k_t')^2$ , т. е. с увеличением вклада мономолекулярного обрыва в общий баланс реакций гибели растущих цепей, экспериментально найденные значения  $k_t$  и особенно  $k_t / k_p$ , рассчитанные из данных пре-эффекта при предположении квадратичного обрыва вместо смешанного в действительности, являются завышенными по сравнению с истинными значениями  $k_t'$  и  $k_t / k_p$ . Экспериментально найденное значение  $k_p$ , как видно из уравнений (43) и (44), получается несколько заниженным. При  $n \rightarrow 1$  ( $n = 1$ , предельный случай — чисто мономолекулярный обрыв) значения  $(k_t / k_p)_{\text{эксп}}$  и  $(k_t)_{\text{эксп}}$  стремятся к  $\infty$ , а  $(k_p)_{\text{эксп}} \rightarrow 0,7(k_p)_{\text{ист}}$  (рис. 6).

Определим поправочные коэффициенты для констант элементарных реакций, рассчитываемых из данных пост-эффекта согласно уравнению (12). Истинное значение отношения  $k_t / k_p$  из уравнения (13) запишется как

$$\left( \frac{k_t}{k_p} \right)_{\text{ист}} = \operatorname{tg} \alpha - \frac{k_t' M}{w_0}, \quad (45)$$

а экспериментально найденное как  $\operatorname{tg} \alpha$ , где  $\alpha$  — угол наклона прямой  $\frac{1}{w_t} = f \left( \frac{t}{M} \right)$ . Тогда

$$\Delta_{t/p} = 1 - \frac{k_t' M}{w_0 \operatorname{tg} \alpha}. \quad (46)$$

Подставляя из уравнений (13) и (9) значение  $\operatorname{tg} \alpha$  и  $w_0$ , получаем

$$\Delta_{t/p} = \frac{\sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}} - 1}{\sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}} + 1} < 1 \quad (47)$$

или

$$\Delta_{t/p} = (1 - n) / n. \quad (48)$$

Аналогичным образом, как и в случае пре-эффекта, но подставляя в уравнение (39) значение  $k_t / k_p$  из уравнения (45), получаем для  $(k_t)_{\text{ист.}}$

$$(k_t)_{\text{ист.}} = \frac{(w_0 \operatorname{tg} \alpha)^2 - w_0 \operatorname{tg} \alpha k_t'}{M^2 w_i} - \frac{w_0 \operatorname{tg} \alpha k_t'}{M w_i}. \quad (49)$$

Деля (49) на получаемое из уравнений (6) и (12) выражение  $(k_t)_{\text{эксп.}} = (w_0 \operatorname{tg} \alpha)^2 / M^2 w_i$  и подставляя соответствующие значения  $\operatorname{tg} \alpha$  и  $w_0$ , получаем выражение, полностью идентичное уравнению (47):

$$\Delta_t = \frac{\sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}} - 1}{\sqrt{1 + \frac{4w_i k_t}{(k_t')^2}} + 1} = \frac{1 - n}{n} < 1.$$

Рис. 6. Поправочные коэффициенты  $\Delta$  для определения истинных значений  $k_t / k_p$ ,  $k_t$  и  $k_p$  из экспериментально найденных на основе предположения квадратичного обрыва цепей вместо смешанного в действительности:

1 —  $\Delta_{t/p}$ ; 2 —  $\Delta_t$ ; 3 —  $\Delta_p$  (пре-эффект); 4 —  $\Delta_{t/p}$  и  $\Delta_t$ ; 5 —  $\Delta_p$  (пост-эффект)

Из этого следует весьма существенный вывод: независимо от действительного механизма гибели радикалов-носителей цепи (мономолекулярного, квадратичного или того и другого вместе) величина  $k_p$ , вычисленная по данным пост-полимеризации из предположения квадратичного обрыва, всегда равна истинному значению константы скорости роста цепи (см. рис. 6). Иными словами, значения константы скорости роста цепи, рассчитанные из нестационарно-кинетических данных и особенно из данных пост-эффекта, не зависят от метода расчета и определяются, по существу, только инструментальными ошибками эксперимента и точностью определения скорости инициирования. Экспериментальные значения  $k_t / k_p$  и  $k_t$ , полученные из данных пост-полимеризации, так же как и из данных пре-эффекта, являются завышенными по сравнению с истинными значениями (см. рис. 6). Однако ошибка в определении этих величин вплоть до значений  $n = 0,7$  сравнительно невелика и лежит в пределах воспроизводимости эксперимента. И только при значениях  $n > 0,7$  возникает необходимость учета поправочного коэффициента, связанного с предположением квадратичного обрыва цепи вместо смешанного в действительности.

### Выводы

1. Показано, что в условиях трехмерной полимеризации диметакриловых эфиров гибель радикалов-носителей цепи происходит в основном по квадратичному механизму. Показана выполнимость условия квазистационарности.

2. Приведен анализ ошибок в определении  $k_t / k_p$ ,  $k_t$  и  $k_p$ , связанных с предположением квадратичного обрыва цепи вместо смешанного в действительности. Показано, что значение константы роста цепи, рассчитанное из нестационарно-кинетических данных, не зависит от метода расчета и полностью определяется инструментальной ошибкой эксперимента. Экспе-

риментальные значения  $k_t / k_p$  и  $k_t$ , полученные из предположения квадратичного обрыва цепей, вместо смешанного в действительности, являются завышенными по сравнению с истинными значениями.

3. Аномально высокие по сравнению с метилметакрилатом значения  $k_p$ , полученные для некоторых диметакриловых эфиров, не связаны с ошибкой расчета полученных ранее [1-3] нестационарно-кинетических данных.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 X 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Творогов, Диссертация, 1967.
2. А. А. Берлин, Н. Н. Творогов, Г. В. Королев, Докл. АН СССР, **170**, 1073, 1966.
3. А. А. Берлин, Н. Н. Творогов, Г. В. Королев, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 193.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 38, 116.
5. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7-8, 196.
6. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов, Высокомолек. соед., **3**, 425, 1961; В. А. Карагин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **9**, 602, 1964.
7. В. А. Кабанов, Диссертация, 1966.
8. С. Н. Bamford, S. Brumby, R. P. Waugh, Nature, **209**, 5020, 293, 1966.
9. M. G. Baldwin, J. Polymer Sci., **A1**, 3209, 1963.
10. R. Hayden, H. W. Melville, J. Polymer Sci., **43**, 201, 1960.
11. G. M. Burnett, G. L. Duncan, Makromolek. Chem., **51**, 154, 1962.
12. Г. П. Гладышев, Диссертация, 1966.
13. Б. Р. Смирнов, Диссертация, 1967.
14. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965, стр. 453.
15. Н. Н. Творогов, Б. Р. Смирнов, А. И. Малахов, В. П. Грачев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **A10**, 889, 1968.
16. Г. В. Королев, Диссертация, 1965.
17. W. L. Bengough, Trans. Faraday Soc., **58**, 716, 1962.
18. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, изд-во АН КазССР, 1964, стр. 102.
19. G. M. Burnett, Trans. Faraday Soc., **46**, 772, 1950.

---

ABOUT MECHANISM OF TERMINATION AT TRIDIMENTIONAL  
POLYMERIZATION OF SOME DIMETHACRYLIC ESTERS  
OF GLYCOLES AND OLIGOESTERACRYLATES.  
TO THE THEORY AND APPLICATION OF NONSTATIONARY METHOD

N. N. Tvorogov

#### Summary

Rate constants of propagation and termination ( $k_p$ ,  $k_t$ ) calculated on bimolecular termination mechanism for dimethacrylate of butane-, hexane and decanediole (MB, MH, MD) and dimethacrylate of bis-triethylenglycolephthalate (MGPh-9) are given. The anomalously high values of  $k_p$  as compared with methylmethacrylate are explained by effect of association of monomer molecules on chain propagation. Termination is proposed to be bimolecular. At studied conversions ( $\Gamma$ ) termination on primary radicals is negligible. For short-chain monomers (MB) at  $\Gamma > 20\%$  apart from bimolecular monomolecular termination is important.

Analysis of errors in calculation of  $k_t / k_p$ ,  $k_t$ ,  $k_p$  at using bimolecular scheme instead of mixed termination is carried out.  $k_p$  values calculated from pre- and post-effects do not depend on calculation method and are determined only by experimental error. Experimental values of  $k_t / k_p$  and  $k_t$  are higher than the true ones. The corrected values for MB and MGPh-9 are listed.