

## РАСЧЕТ ГЕЛЬ-ТОЧКИ В ПРОЦЕССАХ ГОМОГЕННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*С. И. Кучанов, Р. Г. Горячев*

При радикальной полимеризации с участием диеновых мономеров, а также в процессах, где существенную роль играет реакция передачи цепи на полимер, могут образовываться трехмерные разветвленные полимерные структуры [1, 2]. Существенной особенностью, характерной для этих процессов, является наличие точки геля, при которой реакционная смесь в узком интервале степеней превращения теряет растворимость в результате образования трехмерной полимерной сетки макроскопических размеров. Попытки решения задачи о расчете гель-точки в некоторых процессах радикальной полимеризации были предприняты ранее в ряде работ с использованием как статистического [3–5], так и кинетического [6] методов.

Проведенный критический анализ этих работ приводит к выводу об ошибочности исходных предпосылок, заложенных авторами при проведении расчетов. В рамках предложенной общей теории [7] было рассчитано положение гель-точки для некоторых процессов радикальной полимеризации. Выведенные при этом формулы относились, однако, только к области малых конверсий, когда концентрацию мономера в системе можно считать постоянной величиной. Цель данной работы – обобщение полученных ранее результатов по расчету гель-точки [7] на произвольные конверсии с учетом переменной концентрации мономера. Хотя метод расчета, примененный ниже, отличен от того, который использовался в предыдущей работе, оба метода непосредственно вытекают из исходных предпосылок общей кинетической теории гелеобразования при радикальной полимеризации, развитой в работе [7]. Каждая полимерная цепь характеризуется в предложенной теории [7], помимо степени полимеризации  $l$ , также числом прилежащих ей активных центров  $n$ . Принципиальной ошибкой авторов предшествующих работ по расчету кинетики разветвленной полимеризации [6, 8] является то, что они совершенно игнорировали возможность образования в системе полирадикалов с произвольным числом активных центров. Однако, как было показано в работе [7], само возникновение геля, т. е. макроскопической полимерной сетки, связано именно с наличием подобных полирадикалов и поэтому при расчете гель-точки их учет является необходимым. Следовательно, в отличие от полимеризации с образованием линейных макромолекул, при разветвленной полимеризации соответствующая функция распределения  $C_n(l, t)$  должна описывать, кроме распределения полимерных цепей по  $l$  также распределение их по числу  $n$ . Важнейшими численными характеристиками распределения  $C_n(l, t)$ , которое мы будем называть кинетическим, служат его статистические моменты

$$v_i^k(t) = \sum_{n=0}^{\infty} n^i \int_0^{\infty} l^k C_n(l, t) dl, \quad (1)$$

где  $i, k = 0, 1, 2, \dots$  через которые при помощи соотношений

$$\begin{aligned} N &= v_0^0, R = v_1^0, M = v_0^1, P_N = v_0^1 / v_0^0, \\ P_w &= v_0^2 / v_0^1, K = P_w / P_N \end{aligned} \quad (2)$$

выражаются такие величины, как концентрация полимерных цепей  $N$ , суммарная концентрация активных центров  $R$ , концентрация заполимеризованных молекул мономера  $M$ , а также среднечисленная  $P_N$ , средневесовая  $P_w$  степени полимеризации и коэффициент полидиспер-

сности  $K$ . Так как математическим условием гель-точки служит обращение величины  $K$  в бесконечность [9], чему соответствует условие  $v_0^2 = \infty$ , то для наших целей достаточно ограничиться рассмотрением статистических моментов не выше второго порядка.

Статистические моменты  $v_i^k(t)$  могут быть вычислены по известному распределению  $C_n(l, t)$  с помощью формулы (1). В свою очередь функция  $C_n(l, t)$  является решением соответствующих кинетических уравнений, отвечающих определенной схеме того или иного конкретного процесса. Следует отметить, что в случае разветвленной полимеризации найти в явном виде кинетическое распределение  $C_n(l, t)$  не удается вследствие математической сложности структуры исходных уравнений, а поэтому прямое использование формулы (1) для вычисления моментов невозможно. Существует, однако, другой способ расчета величин  $v_i^k(t)$ , позволяющий в некоторых случаях обойтись без знания явного вида функции  $C_n(l, t)$ . Этот способ заключается в выводе из кинетических уравнений и решении цепочки дифференциальных уравнений непосредственно для искомых статистических моментов [6, 8, 10]. В общей форме указанная цепочка имеет следующий вид:

$$\frac{dv_i^k}{dt} = \Phi_{ik}(v_0^0, v_0^1, v_1^0, \dots, v_{i'}^{k'}) \quad (i, k, i', k' = 0, 1, 2, \dots), \quad (3)$$

где  $v_{i'}^{k'}$  — момент наиболее высокого порядка из входящих в правую часть соотношения (3). Успех расчета зависит от того, выполняется или нет при всех значениях  $i$  и  $k$  (больших некоторого) следующее неравенство:

$$i + k \geq i' + k', \quad (4)$$

означающее, что порядок моментов в правой части формулы (3) не превосходит порядка моментов в левой части этой формулы.

Если условие (4) выполняется, то цепочка уравнений (3) является замкнутой и может быть в принципе решена путем последовательного определения моментов все более высокого порядка. Указанный способ был успешно применен в работах [6, 10] при расчете кинетики линейной полимеризации. Возможна, однако, иная ситуация, при которой неравенство (4) не выполняется. В этом случае цепочка уравнений (3) не будет замкнутой и последовательное определение моментов становится принципиально невозможным. Подобная ситуация возникла при переходе от расчета линейной к расчету разветвленной полимеризации, когда авторы [6, 7] пытались количественно описать кинетику процесса с учетом реакции передачи цепи на полимер. Предложенные в этих работах искусственные методы расщепления цепочки уравнений (3) вызывают при анализе серьезные сомнения, а основные используемые при этом расчетные формулы (например, формула (76) в [6]) вообще теряют смысл в окрестности гель-точки. Источником возникновения указанных трудностей, связанных с незамкнутостью цепочки (3), служит факт игнорирования авторами цитированных работ образования полирадикалов с большим числом активных центров. Последовательный учет таких радикалов, сделанный при выводе кинетических уравнений работы [7], приводит на их основе к замкнутой цепочке уравнений (3) для всех статистических моментов.

Однако аналитическое решение для определяющих гель-точку моментов второго порядка удается получить только при малых конверсиях  $p$ . В этом случае  $p \ll 1$  формулы, определяющие положение гель-точки, совпадают с формулами, полученными нами ранее в работе [7] другим методом. Для произвольных конверсий решение указанных уравнений проводилось нами на ЭЦВМ.

Задавая конкретные значения входящих в эти уравнения параметров (кинетических констант и исходных концентраций мономера  $\mu_0$  и инициатора), можно численным расчетом определить положение гель-точки. Од-

нако нам кажется, что практически гораздо более важной является обратная задача определения констант скоростей реакций разветвления полимерных цепей по найденному экспериментально положению гель-точки. Это связано с тем, что в отличие от констант скоростей реакций роста  $k_p$ , обрыва рекомбинацией  $k_0$  или диспропорционированием  $k_0'$ , а также передачи цепи на мономер  $k_t$ , данные о значении константы передачи цепи на полимер  $k_n$  и константы сшивания по двойным связям при полимеризации диенов  $k_c$  практически отсутствуют [1, 2].

Последняя из указанных констант  $k_c$  может быть вычислена из следующего эмпирического соотношения:

$$\frac{k_c}{k_0} = \frac{(1 + \alpha)^2}{(3 + 2\alpha)\lambda A} + B\beta, \quad \alpha = k_0'/k_0, \quad \beta = k_m/k_0, \quad \lambda = \mu_0/R_\infty, \quad (5)$$

где  $R_\infty$  — концентрация активных центров, а зависимость коэффициентов  $A$  и  $B$  от конверсии в гель-точке  $p^*$  представлена ниже.

$p^*$	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
$A$	0,10	0,15	0,20	0,26	0,32	0,38	0,44	0,50	0,56
$B$	5,50	3,00	2,15	1,66	1,32	1,07	0,81	0,75	0,64
$p^*$	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	
$A$	0,63	0,70	0,77	0,85	0,94	1,03	1,13	1,27	
$B$	0,55	0,46	0,40	0,33	0,27	0,23	0,19	0,14	

Формула (5) подобрана таким образом, чтобы при наибольшей возможной простоте с минимальной погрешностью (не более 5%) получить совпадение с точными результатами, полученными путем численного решения на ЭЦВМ исходных уравнений при самых различных значениях входящих в них параметров. Следует отметить, что в двух предельных случаях  $\beta\lambda \ll 1$  и  $\beta\lambda \gg 1$  интерполяционная формула (5) становится точной и может быть строго выведена из уравнений для моментов.

Если проанализировать соответствие между нашими результатами по кинетическому расчету гель-точки и результатами, полученными статистически Флори [4], то можно заметить, что выведенная им формула совпадает с формулами кинетического расчета только при малых конверсиях. Для случая произвольных конверсий, на описание которых формула Флори претендует, она является неправильной, так как не может быть даже приближенно получена из решения кинетических уравнений. Причина этого заключается в том, что при статистическом подходе к расчету полимеризации диенов не учитывалось взаимное влияние одновременно протекающих процессов роста макромолекул и их сшивания. При полимеризации с передачей цепи на полимер в качестве соотношения, аналогичного (5), можно выбрать следующее:

$$k_n/k_0 = -\frac{(1 + \alpha)^2 + (1 + \alpha)\beta\lambda + (\beta\lambda)^2}{\lambda \ln(1 - p^*)}, \quad (6)$$

где параметры имеют тот же смысл, что и в формуле (5).

Институт электрохимии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19 XI 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
- К. Бамфорд, У. Барб, А. Джэнкинс, П. Оньюн, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
- P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3096, 1941.
- P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2893, 1947.
- W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 12, 125, 1944.
- C. N. Bamford, H. Tompa, Trans. Faraday Soc., 50, 1097, 1954.

7. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., А13, 2035, 1971.  
 8. G. M. Saidel, S. Katz, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1149, 1968.  
 9. R. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.  
 10. S. Katz, G. M. Saidel, Amer. Inst. Chem. Engng. J., 13, 319, 1967.

УДК 541.64 : 547 / 39

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С АКРИЛОВОЙ И МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

*М. А. Бейноравичюс, Г. И. Баёрас, И. И. Восилюс*

Водорастворимость двойных сополимеров акрилонитрила (АН) или метакрилонитрила (МАН) с акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислотами зависит не только от их состава, числа нейтрализованных COOH-групп, но и от степени сополимеризации [1], поэтому при синтезе таких сополимеров необходимы количественные исследования реакции сополимеризации.

Некоторые закономерности синтеза водорастворимых сополимеров АН с АК и МАК при 50° сообщались нами ранее [2, 3].

Цель данной работы — исследование влияния различных температур на скорость сополимеризации АН с АК и МАК, на состав получаемых сополимеров и на их растворимость в водно-щелочных растворах.

### Экспериментальная часть

После очистки обычными методами исходные вещества имели следующие показатели: АН — т. кип. 76,5—77°,  $n_D^{20}$  1,3925; АК — т. кип. 41°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4215; МАК — т. кип. 45°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,4312; диметилформамид (ДМФА) — т. кип. 153°; динитрил азодизомасляной кислоты (ДАК) — т. пл. 101—102°; диоксан — т. кип. 101°,  $n_D^{20}$  1,4224.

Сополимеризацию АН с АК проводили в диоксане, а АН с МАК в ДМФА с концентрацией мономеров в реакционной смеси 25% при 60, 70 и 80°. Количество ДАК — 0,75, 1,00 и 1,25% от веса мономеров. Заданное содержание АН в сополимерах 40, 50 и 60 мол. %. При сополимеризации АН с АК глубина превращения мономеров составляла 60—80%, а в случае АН с МАК — 30%, после чего добавляли рассчитанное количество более реакционноспособного мономера (МАК). Расход мономеров в ходе реакции определяли по коэффициенту преломления реакционной смеси. Таким образом получены сополимеры, обладающие малой неоднородностью по составу [2]. За степень неоднородности сополимера по составу принимали отношение максимального состава к минимальному  $(dM_1/dM_2)_{\max} / (dM_1/dM_2)_{\min}$  [4]. Методика синтеза подробно описана ранее [3].

### Результаты и их обсуждение

Как показывают экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, повышение температуры реакции от 60 до 80° не приводит к значительному отклонению состава получаемых сополимеров от рассчитанных величин. Это, по-видимому, можно объяснить малым влиянием температуры (в исследуемом интервале) на величины относительных активностей АК и МАК при сополимеризации в полярных растворителях [5]. Влияние температуры на состав сополимеров оказывается заметным лишь при  $0,1 > r > 10$  [6], в то время как в нашем случае значения констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  сравнительно близки и находятся в пределах 0,35—1,06.

Полученные сополимеры АН с АК и МАК независимо от температуры синтеза хорошо растворяются в водно-аммиачном растворе.

Результаты исследования скорости превращения мономеров в зависимости от температуры реакции, состава реакционной смеси (рисунок) и