

УДК 541.64.:547.322:537.212

**КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ  
ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

***Н. Н. Творогов***

Рассмотрена кинетическая теория гелеобразования и границы формирования геля. За начало и конец формирования геля приняты такие глубины превращения, при которых в процессе полимеризации достигаются максимум и минимум концентрации полимерных цепей соответственно. Отличаясь от теории Флори формулировкой гель-точки, а следовательно, и математическим выражением критерия ( $dN/dt=0$ , вместо  $P_w/P_n \rightarrow \infty$  по Флори) излагаемая теория позволяет избежать трудоемкого и порой сложного расчета ММР. Вместе с тем по своей сущности она адекватна статистической теории. Получены уравнения для оценки глубины и времени гелеобразования и на их основе и данных о гель-точке показано, что реакционная способность двойных связей в боковых блоках макрочепей для диметакриловых эфиров этиленгликоля (при  $60^\circ$ ) и триэтиленгликоля (при  $40^\circ$ ) существенно ниже (в  $\sim 10^2$ — $10^3$  раз) активности двойных связей полифункционального мономера.

При полимеризации полифункциональных соединений образуются, как известно, нерастворимые полимеры сетчатой структуры. Начало образования трехмерного сплошного полимера внешне проявляется в резком нарастании вязкости полимеризата. В узком интервале глубин превращения в результате химической спшивки макромолекул полимеризующаяся система теряет свою текучесть и переходит из жидкого в гелеобразное состояние. Глубину превращения, при которой начинается образование пространственно-сплошного полимера, принято называть глубиной гелеобразования или просто гель-точкой, а время, в течение которого процесс достигает этой глубины превращения — временем гелеобразования.

Условия образования геля в реакциях поликонденсации сравнительно хорошо изучены. В этом случае глубина гелеобразования удовлетворительно предсказывается статистической теорией Флори [1]. В усовершенствованном виде эта теория неоднократно применялась для оценки гель-точки и при радикальной полимеризации [2—7]. При этом за гель-точку принималась такая глубина превращения, при которой средневесовая длина цепей, а значит, и коэффициент полидисперсности  $K=P_w/P_n$  стремятся к бесконечности [2, 7]. Недавно предложены уравнения для оценки глубины гелеобразования, выведенные с учетом кинетического ММР [8]. Однако теоретически рассчитанные на основании этих работ значения гель-точки оказываются, как правило, существенно ниже экспериментально полученных результатов [3—8]. В последнее время для изучения спшивания макромолекул развивается теория ветвящихся процессов [9, 10]. В данной работе рассмотрена кинетическая теория гелеобразования. Так как гелеобразование протекает во времени, рассмотрены границы формирования геля. За начало гелеобразования (минимальное значение гель-точки  $\Delta M_1$ ) принята такая глубина превращения, при которой в процессе полимеризации достигается максимум концентрации полимерных цепей. За конец формирования геля (максимальное значение гель-точки  $\Delta M_2$ ) принята

глубина превращения, при которой достигается минимальная концентрация полимерных цепей.

Такое определение граничных точек по существу аналогично определению гель-точки по Флори. Постоянство в концентрации полимерных цепей в некоторый момент времени полимеризации ( $N=\text{макс}$ ), а затем ее уменьшение до минимального значения означает, что расход мономера происходит не за счет образования новых индивидуальных макромолекул, а за счет роста ограниченного числа постоянно объединяющихся между собой полирадикальных растущих цепей. Естественно, это приводит к реализации критерия Флори — Штокмайера:  $P_w/P_n \rightarrow \infty$ . Вместе с тем определение граничных точек представляется, как нам кажется, и более удобным в сравнении с определением гель-точки методом Флори — Штокмайера [1, 2]. Действительно, использование в этом случае математического критерия  $(dN/dt, dN/dM) = 0$ , который указывает на положение граничных точек на оси времени или глубина полимеризации, позволяет избежать расчета ММР, примеры которого даны в работах [2, 8, 11–13], необходимого для анализа гелеобразования по Флори. С другой стороны, определение этих точек, характеризуя область формирования геля, позволяет оценить степень адекватности полученных различными методами экспериментальных значений гель-точки с теоретически предсказываемым значением.

**Гелеобразование при неингибиированной винильной полимеризации.** При теоретическом рассмотрении процесса гелеобразования обычно исходят из предположения равенства реакционной способности фиксированных с макроцепью двойных связей и двойных связей мономера. (Фиксированными двойными связями в данной работе для краткости названы двойные связи в боковых блоках макромолекул или в основной карбоцепи.) На наш взгляд это недостаточно обоснованное предположение и является основной причиной наблюдаемого расхождения теории и экспериментальных данных. В данной работе рассматривается общий случай. Активность растущих радикалов  $R^\cdot$ , принадлежащих линейным цепям или разветвленным, но достаточно удаленным от узлов разветвления, по отношению к двойным фиксированным связям, может быть равной или по некоторым причинам отличной от их активности по отношению к двойным связям молекул мономера. В силу этих же причин эффективная реакционность активного центра  $R^\cdot$ , образовавшегося в результате реакции радикала  $R^\cdot$  с фиксированной двойной связью и находящегося непосредственно в узле разветвления, также может быть отличной в последующих реакциях роста, передачи и обрыва цепей от реакционной способности радикала  $R^\cdot$ . Может быть различной и активность радикалов  $R_1^\cdot, R_2^\cdot, R_3^\cdot, \dots$ , образующихся непосредственно в результате первых актов присоединения молекул мономера к радикалу  $R^\cdot$ .

Решение в общем аналитическом виде многоцентровой задачи не представляется возможным. Однако применительно к полимеризации полифункциональных соединений достаточно ограничиться схемой реакции (1)–(8).

#### Инициирование кинетических цепей ( $w_u$ )



Реакции передачи кинетических цепей через молекулы мономера ( $M_c$ ) и боковые блоки полимерных цепей ( $M'$ )



Реакции роста цепей, образование узлов разветвления и циклов; гибель материальных цепей



Гибель кинетических цепей и образование материальных по механизму соединения  $k_{oc}$  и диспропорционирования  $k_{od}$ ; образование циклов.



Действительно, при полимеризации этого класса соединений гелеобразование происходит на начальных глубинах превращения (до  $\sim 1\%$ ). В этих условиях концентрация двойных связей мономера будет много больше концентрации фиксированных двойных связей, и радикалы  $R^\cdot, R_1^\cdot, R_2^\cdot \dots$  будут быстро обмениваться на радикалы  $R^\cdot$ . Это означает, что концентрация данных радикалов и их вклад в формирование геля за счет реакций передачи, роста и обрыва цепей будут пренебрежимо малыми в сравнении с концентрацией радикалов  $R^\cdot$  и вкладом реакций (1–8). Следовательно, с учетом процесса циклообразования для начальных глубин превращения скорость изменения концентрации растущих и материальных цепей можно записать в виде следующего уравнения:

$$\frac{dN}{dt} = k_u [R_u^\cdot] [M_c] + k_m [R^\cdot] [M_c] + 0,5 (k_{oc} + 2k_{od}) (1 - 1/A[N]) [R^\cdot]^2 - k_o (1 - 1/A[N]) [R^\cdot]^2 - k_p' (1 - 1/A[N]) [R^\cdot] [M'], \quad (9)$$

где  $[R^\cdot]$  и  $[N]$  – текущие концентрации радикалов и полимерных цепей,  $A$  – число Авогадро,  $k_o = k_{oc} + k_{od}$ . Для ди-, три- и тетрафункциональных мономеров вплоть до  $\sim 10$ ,  $\sim 7$  и  $\sim 5\%$  соответственно с ошибкой, не превышающей 10%, справедливо

$$[M_c] = n[M_t] - (n-1)[M_o]; \quad [M'] = (n-1)([M_o] - [M_t]), \quad (10)$$

где  $[M_o]$  и  $[M_t]$  – начальная и текущая концентрации реакционноспособных двойных связей,  $n$  – функциональность (число двойных связей) мономера или олигомера.

Подставляя выражение (10) в (9) и принимая во внимание, что в рассматриваемом случае  $k_u [R_u^\cdot] [M_c] \approx w_u$ , для скорости изменения концентрации полимерных цепей получаем

$$\frac{dN}{dt} = w_u - k_o (1 - 1/A[N]) [R^\cdot]^2 + k_m [R^\cdot] [M_o] - k_m n [R^\cdot] ([M_o] - [M_t]) + 0,5 (k_{oc} + 2k_{od}) (1 - 1/A[N]) [R^\cdot]^2 - (n-1) k_p' (1 - 1/A[N]) ([M_o] - [M_t]) [R^\cdot] \quad (11)$$

Так как в момент установления стационарной концентрации радикалов, например при  $t=1,6\tau$  ( $\tau$  – время жизни радикалов,  $R=0,92R_0 \approx (w_u/k_o)^{1/2}$ , а

$$[M_o] - [M_t] \approx 0,95k_p [M_o]/k_o \quad (12)$$

из (11) можно сделать следующий вывод. Если

$$k_m [M_o] + 0,5 (k_{oc} + 2k_{od}) [R_0] > k_p [(n-1) k_p' + n k_m] [M_o]/k_o \quad (13)$$

гелеобразование происходит после установления стационарной концентрации активных центров. В этом случае минимальное значение гель-точки ( $\Delta M_1$ ) и тем более максимальное ( $\Delta M_2$ ), отвечающее завершающему

этапу гелеобразования, больше преэффекта ( $\Delta M_{\text{пр}}$ ). Следует отметить, что при

$$k_m(k_o - nk_p)/(n-1)k_p' > k_p' \quad (14)$$

условие (13) реализуется при любых скоростях инициирования. Если же

$$k_m(k_o - nk_p)/(n-1)k_p' < k_p', \quad (15)$$

то условие (13) выполняется только при сравнительно высоких скоростях инициирования, когда

$$w_n^{\frac{1}{2}} \geq \{2k_p[(n-1)k_p' + nk_m] - k_m k_o\} [M_0]/(k_{oc} + 2k_{od}) k_o^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

Если же

$$w_n^{\frac{1}{2}} < \{2k_p[(n-1)k_p' + nk_m] - k_m k_o\} [M_0]/(k_{oc} + 2k_{od}) k_o^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

и выполняется условие (15), то реализуется неравенство

$$k_m[M_0] + 0,5(k_{oc} + 2k_{od})[R_o] < k_p[(n-1)k_p' + nk_m][M_0]/k_o \quad (18)$$

В этом случае концентрация полимерных частиц достигает своего максимального значения еще до установления стационарной концентрации активных центров. При этом значение  $\Delta M_1$ , соответствующее началу формирования геля, и время достижения этой глубины превращения  $t_1$ , естественно, будут меньше величины преэффекта и продолжительности нестационарного периода полимеризации ( $t_n$ ). Оценим для обоих случаев глубину и время полимеризации, соответствующие начальной и конечной стадии формирования геля.

Общий случай и образование геля в течение преэффекта ( $\Delta M_1 < \Delta M_{\text{пр}}$ ). Согласно определению области формирования геля, в граничных точках  $dN/dt=0$ . Тогда для минимального значения глубины гелеобразования, когда  $N=\text{макс}$  и, следовательно,  $1/A[N] \ll 1$ , из выражения (11) получаем

$$\Delta M_1 = \frac{k_m[M_0]}{[(n-1)k_p' + nk_m]} + \frac{w_n - 0,5k_{oc}[R]^2}{[(n-1)k_p' + nk_m][R]} \quad (19)$$

Образование геля на ранних глубинах превращения указывает на то, что

$$nk_m < (n-1)k_p' \quad (20)$$

В противном случае даже при  $w_n \rightarrow 0$  глубина гелеобразования, как видно из выражения (19), достигала бы 50% превращения (при  $n=2$ ). Принимая во внимание, что в течение преэффекта

$$R=R_o \operatorname{th} t(w_n k_o)^{\frac{1}{2}} = (w_n k_o)^{\frac{1}{2}} \operatorname{th} t(w_n k_o)^{\frac{1}{2}}, \quad (21)$$

уравнение (19) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta M_1 &= \frac{k_m[M_0]}{[(n-1)k_p' + nk_m]} + \frac{[(1-0,5X_1^2)k_{oc} + k_{od}]w_n^{\frac{1}{2}}}{k_o^{\frac{1}{2}}[(n-1)k_p' + nk_m]X_1} \approx \\ &\approx \frac{k_m[M_0]}{(n-1)k_p'} + \frac{[(1-0,5X_1^2)k_{oc} + k_{od}]w_n^{\frac{1}{2}}}{k_o^{\frac{1}{2}}(n-1)k_p' X_1}, \end{aligned} \quad (22)$$

где  $X_1 = \operatorname{th} t_1(w_n k_o)^{\frac{1}{2}}$ ;  $t_1$  — время, в течение которого достигается глубина превращения ( $\Delta M_1$ ).

Так как рассматривается случай образования геля на начальных глубинах превращения, изменение текущей концентрации мономера можно записать в виде известного уравнения

$$\ln \frac{M_0}{M_t} = \frac{k_p}{k_o} \ln \operatorname{ch}(t\sqrt{w_n k_o'}) \approx \frac{\Delta M}{M_0} \quad (23)$$

Из уравнения (23) для любого момента гелеобразования  $t_r$  имеем

$$t_r(w_n k_o)^{-\frac{1}{2}} \approx \operatorname{arch} \exp(k_o \Delta M_r / k_p M_0) \quad (24)$$

Подставляя выражение (24) в (22) для значения  $\Delta M_1$ , получим другое выражение, не связанное со временем  $t_1$ .

$$\Delta M_1 = \frac{k_m [M_0]}{[(n-1)k_p' + nk_m]} + \frac{[(1-0.5y_1^2)k_{oc} + k_{od}]w_n^{\frac{1}{2}}}{k_o^{\frac{1}{2}}[(n-1)k_p' + nk_m]y_1}, \quad (25)$$

где  $y_1 = \operatorname{th} \operatorname{arch} \exp(k_o \Delta M_1 / k_p M_0)$ .

Оценим максимальное значение глубины гелеобразования ( $\Delta M_2$ ), соответствующее минимуму концентрации полимерных цепей. Минимально возможное число макроцепей, которого можно достичь в результате трехмерной полимеризации, естественно, равно единице. Однако из выражения (9) вытекает, что существование в полимеризате в любой момент времени реакции одной растущей супермакромолекулы возможно лишь при полном расходовании молекул мономера ( $[M_c] = 0$ ), т. е. на глубинах превращения, существенно превышающих экспериментально найденные значения гель-точки. При  $[M_c] > 0$  и при условии, что распад инициатора приводит к образованию двух радикалов  $R'$ , минимально возможное число макроцепей в любой момент полимеризации может быть равно 1, 2 или 3. В первом случае линейные цепи отсутствуют, растет только полирадикальная супермакромолекула. Во втором, наряду с супермакромолекулой в системе растет еще и линейная цепь; в третьем – две. Если все ситуации равновероятны, то среднее минимальное число макроцепей равно двум. Это число и принято нами в качестве минимально возможного количества макроцепей для завершающей стадии гелеобразования. Подставляя его в уравнение (11) и учитывая (20) и (24) и то обстоятельство, что всегда справедливо  $0 \leq \operatorname{th} X < 1$ , для конечной глубины гелеобразования, аналогично выражениям (22) и (25) получаем

$$\begin{aligned} \Delta M_2 &= \frac{2k_m [M_0]}{[(n-1)k_p' + 2nk_m]} + \frac{2[(1-0.25X_2^2)k_{oc} + k_{od}]w_n^{\frac{1}{2}}}{k_o^{\frac{1}{2}}[(n-1)k_p' + 2nk_m]X_2} \approx \\ &\approx \frac{2k_m [M_0]}{(n-1)k_p'} + \frac{2(k_o w_n)^{\frac{1}{2}}}{(n-1)k_p' X_2} \end{aligned} \quad (26)$$

или

$$\begin{aligned} \Delta M_2 &= \frac{2k_m [M_0]}{[(n-1)k_p' + 2nk_m]} + \frac{2[(1-0.25y_2^2)k_{oc} + k_{od}]w_n^{\frac{1}{2}}}{k_o^{\frac{1}{2}}[(n-1)k_p' + 2nk_m]y_2} \approx \\ &\approx \frac{2k_m [M_0]}{(n-1)k_p'} + \frac{2(k_o w_n)^{\frac{1}{2}}}{(n-1)k_p' y_2}, \end{aligned} \quad (27)$$

где  $X_2 = \operatorname{th}(t_2 \sqrt{w_n k_o})$ ;  $y_2 = \operatorname{th} \operatorname{arch} \exp(k_o \Delta M_2 / k_p M_0)$ ;  $t_2$  – время, в течение которого достигается глубина превращения  $\Delta M_2$ .

Подставляя значение (22) или (26) в (24), легко оценить и время полимеризации, необходимое для достижения минимальной и максимальной глубин превращения, ограничивающих область формирования геля

$$t_1 = (w_n k_o)^{-\frac{1}{2}} \operatorname{arch} \exp \left\{ \frac{k_m k_o}{k_p [(n-1)k_p' - nk_m]} + \frac{k_o^{\frac{1}{2}} [(1-0.5X_1^2)k_{oc} + k_{od}]w_n^{\frac{1}{2}}}{k_p [M_0][(n-1)k_p' + nk_m]X_1} \right\} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} t_2 &= (w_n k_o)^{-\frac{1}{2}} \operatorname{arch} \exp \left\{ \frac{2k_m k_o}{k_p [(n-1)k_p' + 2nk_m]} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2k_o^{\frac{1}{2}} [(1-0.25X_2^2)k_{oc} + k_{od}]w_n^{\frac{1}{2}}}{k_p [M_0][(n-1)k_p' + 2nk_m]X_2} \right\} \end{aligned} \quad (29)$$

Нетрудно показать, что если реализуются условия (15), (17), то при сравнительно низких скоростях инициирования, когда выполняется условие

$$w_n^{\frac{1}{n}} \leq 0,06 [M_0] (n-1) k_p k_p' / k_o^{\frac{1}{n}}, \quad (30)$$

$t_r < 0,7\tau$ , а  $\Delta M_1 < 0,22\Delta M_{np}$ . В этом случае  $\text{th}(t_r/w_n k_o) \approx t_r \sqrt{w_n k_o}$ , а  $\text{th} \approx \exp(k_o \Delta M_r / k_p M_0) \approx \text{arch} \exp(k_o \Delta M_r / k_p M_0) \approx 1,4 (k_o \Delta M_r / k_p M_0)^{\frac{1}{n}}$  (31)

Следовательно, уравнения (22), (25)–(29) с ошибкой, не превышающей 10%, можно записать в более удобной для получения кинетической информации форме

$$\Delta M_1 \approx \frac{k_m[M_0]}{(n-1)k_p'} + \frac{1}{(n-1)k_p't_1} \quad \text{и} \quad \Delta M_2 \approx \frac{2k_m[M_0]}{(n-1)k_p'} + \frac{2}{(n-1)k_p't_2} \quad (32)$$

или

$$\Delta M_1 \approx \frac{k_m[M_0]}{(n-1)k_p'} + \frac{(k_p[M_0]w_n)^{\frac{1}{n}}}{1,4(n-1)k_p'\Delta M_1^{\frac{1}{n}}};$$

$$\Delta M_2 \approx \frac{2k_m[M_0]}{(n-1)k_p'} + \frac{1,4(k_p[M_0]w_n)^{\frac{1}{n}}}{(n-1)k_p'\Delta M_2^{\frac{1}{n}}}; \quad (33)$$

$$t_1^2 \approx \frac{2(k_m[M_0]+1/t_1)}{k_p[M_0]w_n(n-1)k_p'} \quad (34)$$

$$t_2^2 \approx \frac{4(k_m[M_0]+1/t_2)}{(n-1)[M_0]k_p k_p' w_n} \quad (35)$$

Так как в этом случае легко реализуется ситуация  $k_m[M_0] > 1/t_r$ , выражения (34) и (35) можно записать без большой ошибки и в виде

$$t_1 \approx 1,4 [k_m/(n-1)k_p k_p' w_n]^{\frac{1}{n}} \quad \text{и} \quad t_2 \approx 2 [k_m/(n-1)k_p k_p' w_n]^{\frac{1}{n}} \quad (36)$$

Следует отметить, что уравнение (32), выражающее в явной форме (через  $t_r$ ) зависимость  $\Delta M_r = f(w_n)^{\frac{1}{n}}$ , является в практическом отношении более удобным, чем уравнение (33); в этом случае точность фиксации аргумента  $1/t_r$  выше, чем точность фиксации аргумента  $(w_n/\Delta M_r)^{\frac{1}{n}}$ . В том случае, когда  $0,7\tau \leq t_r \leq 1,65\tau$  и, соответственно,  $0,2\Delta M_{np} \leq \Delta M_r \leq \Delta M_{np}$ , что легко реализуется при некоторых средних скоростях инициирования:

$$0,06(n-1)[M_0]k_p k_p' / k_o^{\frac{1}{n}} \leq w_n^{\frac{1}{n}} \leq 2(n-1)[M_0]k_p k_p' / k_o^{\frac{1}{n}}$$

и при выполнении условия (15) уравнения (22), (25)–(29) вряд ли можно представить в простой и одновременно точной форме. Уравнения же (32)–(36) в этом диапазоне  $w_n$  позволяют оценить значения  $\Delta M_r$  и  $t_r$  лишь с точностью до множителя  $1 < \alpha < 1,6$ , причем с ростом  $w_n \alpha \rightarrow 1,6$ .

Необходимо отметить, что при условии образования геля на небольших глубинах превращения уравнения (22), (25)–(29) описывают общий случай зависимости глубины и времени гелеобразования от концентрации мономера, скорости инициирования и значений констант скоростей элементарных стадий реакции полимеризации. Полученные из общих уравнений (11) и (21) они одинаково справедливы как для случая образования геля в течение преэффекта, так и для случая, когда формирование геля происходит после установления стационарной концентрации активных центров. Если реализуются условия (15) и (17) и, следовательно, гелеобразование протекает в течение преэффекта, зависимости  $\Delta M_r = f(w_n)^{\frac{1}{n}}$  и  $t_r = f(1/w_n)^{\frac{1}{n}}$ , полученные в широком интервале скоростей инициирования, должны выглядеть в виде слабовыпуклых кривых, постепенно спрямляющихся при высоких и низких значениях  $w_n$ . Если же глубина гелеобразования больше преэффекта (случай, рассмотренный ниже), уравнения (21), (25)–(29) переходят в уравнения прямой.

Глубина гелеобразования больше преэффекта. В этом случае  $[R'] = [R_0] = (w_n/k_o)^{1/2}$ , а уравнение (23) можно представить в более простом виде

$$\ln \frac{M_0}{M_t} = \frac{k_p w_n^{1/2} t}{k_o^{1/2}} - \frac{0,69 k_p}{k_o^{1/2}} \simeq \frac{\Delta M}{M_0} \quad (37)$$

Тогда из уравнения (11) для минимального  $\Delta M_1'$  и максимального  $\Delta M_2'$  значений глубины гелеобразования, ограничивающих область формирования геля, получаем:

$$\begin{aligned} \Delta M_1' &= \frac{k_m[M_0]}{[(n-1)k_p' + nk_m]} + \frac{(k_{oc} + 2k_{od}) w_n^{1/2}}{2[(n-1)k_p' + nk_m]k_o^{1/2}} \simeq \\ &\simeq \frac{k_m[M_0]}{(n-1)k_p'} + \frac{(k_{oc} + 2k_{od}) w_n^{1/2}}{2(n-1)k_p' k_o^{1/2}} \end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \Delta M_2' &= \frac{2k_m[M_0]}{[(n-1)k_p' + 2nk_m]} + \frac{(1,5k_{oc} + 2k_{od}) w_n^{1/2}}{[(n-1)k_p' + 2nk_m]k_o^{1/2}} \simeq \\ &\simeq \frac{2k_m[M_0]}{(n-1)k_p'} + \frac{(1,5k_{oc} + 2k_{od}) w_n^{1/2}}{(n-1)k_p' k_o^{1/2}} \end{aligned} \quad (39)$$

Принимая во внимание уравнение (37) и то обстоятельство, что в рассматриваемом случае  $t_r > 1,65\tau$  (тем более  $t_r > 0,65\tau$ ), получаем для времени, в течение которого глубина гелеобразования достигнет значений  $\Delta M_1'$  и  $\Delta M_2'$ , соответственно

$$\begin{aligned} t_1' &= \frac{0,69}{(k_o w_n)^{1/2}} + \frac{k_m k_o^{1/2}}{[(n-1)k_p' + nk_m]k_p w_n^{1/2}} + \\ &+ \frac{(k_{oc} + 2k_{od})}{2[(n-1)k_p' + nk_m][M_0]k_p} \simeq \frac{0,69}{(k_o w_n)^{1/2}} + \\ &+ \frac{k_m k_o^{1/2}}{(n-1)k_p k_p' w_n^{1/2}} + \frac{(k_{oc} + 2k_{od})}{2(n-1)k_p k_p' [M_0]} \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned} t_2' &= \frac{0,69}{(k_o w_n)^{1/2}} + \frac{2k_m k_o^{1/2}}{[(n-1)k_p' + 2nk_m]k_p w_n^{1/2}} + \\ &+ \frac{(1,5k_{oc} + 2k_{od})}{k_p[(n-1)k_p' + 2nk_m][M_0]} \simeq \frac{0,69}{(k_o w_n)^{1/2}} + \\ &+ \frac{2k_m k_o^{1/2}}{(n-1)k_p k_p' w_n^{1/2}} + \frac{(1,5k_{oc} + 2k_{od})}{(n-1)k_p k_p' [M_0]} \end{aligned} \quad (41)$$

Полученные уравнения характеризуют зависимость глубины и времени гелеобразования от скорости инициирования, концентрации мономера и его природы (коэффициент скоростей элементарных стадий трехмерной полимеризации  $k_m$ ,  $k_p$ ,  $k_p'$  и  $k_o$ ). С увеличением скорости инициирования глубина гелеобразования возрастает, а область формирования геля во времени сужается. При выполнении условия

$$(k_o w_n)^{1/2} / \text{tharch} \exp(k_o \Delta M_i / k_p [M_0]) > k_m [M_0], \quad (42)$$

которое всегда реализуется при

$$(k_o w_n)^{1/2} > k_m [M_0], \quad (43)$$

величина гель-точки ( $\text{моль}/\text{л}$ ) определяется в основном скоростью инициирования, пропорциональна  $w_i^{1/4}$  и, практически, не зависит от  $[M_0]$ . Время гелеобразования при этом, наоборот, в большей степени зависит от  $[M_0]$  и слабо меняется с изменением  $w_i$ , стремясь к предельному значению

$$t_1 \rightarrow \frac{(k_{oc} + 2k_{od})}{2[(n-1)k_p' + nk_m][M_0]k_p};$$

$$t_2 \rightarrow \frac{(1,5k_{oc} + 2k_{od})}{[(n-1)k_p' + 2nk_m][M_0]k_p} \quad (44)$$

Особенно легко такая зависимость должна проявляться при полимеризации полифункциональных мономеров в индеферентном растворителе или при полимеризации олигомеров с высокой молекулярной массой. По мере уменьшения значения  $w_i$  область формирования геля сужается и сдвигается в сторону меньших глубин превращения. В диапазоне скоростей инициирования, когда реализуется  $(k_o w_i)^{1/4} \approx k_m [M_0]$ ,  $\Delta M_r$  и  $\Delta t_r$  определяются как  $w_i$ , так и  $[M_0]$ . При низких скоростях инициирования, когда  $(w_i k_o)^{1/4} < k_m [M_0]$ , глубина гелеобразования и область формирования геля практически не зависят от  $w_i$  и более чувствительны к изменению  $[M_0]$ . Время гелеобразования, наоборот, определяется в этом случае в основном значением  $w_i$  и мало зависит от  $[M_0]$ . Характерно, что при дальнейшем уменьшении  $w_i$  ( $w_i \rightarrow 0$ ), значение глубины превращения, соответствующее началу или завершению формирования геля, стремится к некоторому предельному значению. Это означает, что имеется некоторая критическая глубина превращения, ниже которой невозможно образование геля в виде практически одной растущей полирадикальной супермакромолекулы. Это минимальное значение равно

$$\Delta M_{2_{min}} = \frac{2k_m[M_0]}{[(n-1)k_p' + 2nk_m]} \quad (45)$$

Аналогично, минимальное значение глубины превращения, ниже которой практически не происходит резкого увеличения молекулярной массы образуемых цепей, равно

$$\Delta M_{1_{min}} = \frac{k_m[M_0]}{[(n-1)k_p' + nk_m]} \quad (46)$$

Из предельных граничных значений очевидно, что минимальное значение области формирования геля равно

$$\Delta \Delta M \approx k_m[M_0]/(n-1)k_p' \quad (47)$$

Следует отметить, что максимальное значение глубины и времени гелеобразования практически при любых условиях полимеризации в  $\sim 2$  раза больше глубины и времени превращения, соответствующей началу формирования геля.

Интересным результатом теории является то, что при условии образования геля после установления стационарности в концентрации активных центров глубина и область формирования геля оказались независимыми от значения  $k_p$  с участием молекул мономера. В то же время именно эта реакция является основной реакцией роста цепей при низких глубинах превращения и константа скорости именно этой реакции фигурирует в уравнениях предыдущих теорий гелеобразования. При низких скоростях инициирования, когда  $w_i < \frac{2[M_0]^2 k_m^3}{(n-1)k_p k_p'}$ , значения  $\Delta M_r$ , стремясь к пределу (46), практически не зависят от значения  $k_p$  и в случае формирования геля в течение преэффекта. Это связано с характером гиперболических

функций  $\text{th } x$  и  $\ln x$  и объясняется взаимной компенсацией влияния на глубину гелеобразования скорости и времени полимеризации. Кинетическая теория гелеобразования имеет, как нам кажется, важное значение для изучения механизма трехмерной полимеризации.

Зная глубину и время гелеобразования, полученные уравнения позволяют оценить значения констант скоростей элементарных стадий реакции. Принимая во внимание, что при полимеризации диметакриловых эфиров гелеобразование происходит при  $\sim 1\%$  превращения, можно сделать вывод, что, несмотря на одинаковую природу двойных связей в полифункциональном мономере, реакционная способность фиксированных двойных связей по отношению к растущему радикалу для некоторых мономеров существенно ниже реакционной способности двойных связей свободных молекул мономера. Например, для полимеризации диметакрилового эфира этиленгликоля при  $60^\circ$  по данным о гель-точке [3] рассчитанное на основании приведенных выше уравнений значение  $k_p'$  составляет величину порядка  $0,1\text{--}1 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$ . Это примерно в  $\sim 10^2\text{--}10^3$  раз ниже основной константы скорости роста цепи с участием молекул мономера. Аналогичные данные получены нами и для полимеризации диметакрилового эфира триэтиленгликоля. Эти результаты позволяют по-новому понять кинетические особенности трехмерной полимеризации.

Полученные выше уравнения представляются важными и для практических целей: для выяснения условий синтеза полифункциональных соединений, последующей их очистки, хранения и, наконец, их переработки.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941; Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
2. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 12, 125, 1944.
3. G. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 67, 441, 1945.
4. W. Simpson, T. Holt, R. J. Zetie, J. Polymer Sci., 10, 489, 1953; W. Simpson, T. Holt, J. Polymer Sci., 18, 335, 1955.
5. M. Gordon, R. J. Roe, J. Polymer Sci., 21, 27, 39, 57, 75, 1956.
6. M. Gordon, J. Chem. Phys., 22, 610, 1954.
7. K. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 335.
8. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., A13, 2035, 1971.
9. M. Gordon, H. N. Malcom, Proc. Roy. Soc., 295, 30, 1966.
10. В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 201, 1382, 1971; В. И. Иржак, Высокомолек. соед., A17, 3, 1975.
11. A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A222, 542, 1954.
12. P. A. Small, J. Polymer Sci., 18, 431, 1955.
13. J. Scanlan, Trans. Faraday Soc., 52, 1286, 1956.