

УДК 541(127+64):542.952

**КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ СЛУЧАЯ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ
ПЕРЕДАТЧИКА ЦЕПЕЙ. ОЦЕНКА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ
ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ РЕАКЦИИ ПО ГЕЛЬ-ТОЧКЕ**

Творогов Н.Н., Кондрат'ева А.Г.

Даются уравнения для оценки граничных значений глубины и времени формирования геля в присутствии передатчика кинетических цепей. Приводятся результаты изучения гелеобразования при полимеризации поли-(окситетраметилен)- α,ω -метакрилата с молекулярной массой 700 (МТМГ-700). Проанализировано соответствие кинетической теории гелеобразования экспериментально получаемым результатам. Оценены значения констант скоростей отдельных стадий полимеризации.

Известно, что молекулы инициатора, перекиси и гидроперекиси участвуют в передаче кинетических цепей по реакции



или



вызывая индуцированный распад инициатора [1, 2]. Кроме того, в исходном мономере или олигомере могут присутствовать неконтролируемые или специально введенные примеси, практически не влияющие на кинетику полимеризации, однако способные к передаче цепи и таким образом влияющие на молекулярную массу получаемого полимера. Рассмотрим, как эти ингредиенты влияют на процесс гелеобразования.

Обозначим любой передатчик цепей через S , константу скорости передачи через k_s . Пусть до точки геля $[S] = \text{const}$. Тогда, согласно определению области формирования геля [3], в этом случае граничные значения глубины ΔM_1 , ΔM_2 (моль/л) и времени t_1 , t_2 (сек.) гелеобразования в общем виде могут быть записаны так

$$\Delta M_1 = \frac{k_m[M]_0 + k_s[S]}{(n-1)k_p' + nk_m} + \frac{[(1-0,5X_1^2)k_{oc} + k_{od}]v_n^{-\frac{1}{2}}}{k_o^{-\frac{1}{2}}[(n-1)k_p' + nk_m]X_1} \quad (3)$$

$$\Delta M_2 = 2 \left\{ \frac{k_m[M]_0 + k_s[S]}{(n-1)k_p' + 2nk_m} + \frac{[(1-0,25X_2^2)k_{oc} + k_{od}]v_n^{-\frac{1}{2}}}{k_o^{-\frac{1}{2}}[(n-1)k_p' + 2nk_m]X_2} \right\} \quad (4)$$

$$t_1 = (v_n k_o)^{-\frac{1}{2}} \operatorname{arch} \exp \left\{ \frac{k_o(k_m + k_s[S]/[M]_0)}{k_p[(n-1)k_p' + nk_m]} + \frac{[(1-0,5X_1^2)k_{oc} + k_{od}](v_n k_o)^{\frac{1}{2}}}{k_p X_1 [(n-1)k_p' + nk_m][M]_0} \right\} \quad (5)$$

$$t_2 = (v_n k_o)^{-\frac{1}{2}} \operatorname{arch} \exp 2 \left[\frac{k_o(k_m + k_s[S]/[M]_0)}{k_p[(n-1)k_p' + 2nk_m]} + \frac{[(1-0,25X_2^2)k_{oc} + k_{od}](v_n k_o)^{\frac{1}{2}}}{k_p[(n-1)k_p' + 2nk_m][M]_0 X_2} \right], \quad (6)$$

где $[M]_0$ – начальная концентрация мономера (двойных связей); n – функциональность (число двойных связей) мономера, k_{oc} , k_{od} – константы скорости гибели активных центров по механизму соединения (рекомбинации) и диспропорционирования, k_p , k_p' – константы скорости роста цепей с участием растущего линейного радикала с молекулами мономера и фиксированными к макроцепи двойными связями соответственно, k_m – константа скорости передачи цепей на мономер, $k_o = k_{oc} + k_{od}$; $X_1 = \text{th } t_1 (v_n \cdot k_o)^{1/2}$; $X_2 = \text{th } t_2 (v_n k_o)^{1/2}$; t_1 , t_2 – время, в течение которого достигается начальная ΔM_1 и конечная ΔM_2 глубина гелеобразования.

Можно показать, что если реализуется условие

$$k_m [M]_0 + k_s [S]_0 + 0,5 k_s [R]_0 > k_p [(n-1) k_p' + n k_m] [M]_0 / k_o, \quad (7)$$

где $k_z = k_{oc} + 2k_{od}$, то гелеобразование начинается после установления стационарной концентрации активных центров и, следовательно, $\Delta M_2 > \Delta M_{np}$ (ΔM_{np} – величина преэффекта, моль/л). В этом случае $X_1 = X_2 = 1$ и уравнения (3) – (6) можно представить в более простой форме

$$\Delta M_1 = \frac{k_m [M]_0 + k_s [S]_0}{[(n-1) k_p' + n k_m]} + \frac{(k_{oc} + 2k_{od}) v_n^{1/2}}{2[(n-1) k_p' + n k_m] k_o^{1/2}} \quad (8)$$

$$\Delta M_2 = \frac{2(k_m [M]_0 + k_s [S]_0)}{[(n-1) k_p' + 2n k_m]} + \frac{(1,5 k_{oc} + 2k_{od}) v_n^{1/2}}{[(n-1) k_p' + 2n k_m] k_o^{1/2}} \quad (9)$$

$$t_1 = \frac{(k_{oc} + 2k_{od})}{2k_p [(n-1) k_p' + n k_m] [M]_0} + \\ + \left\{ \frac{(k_m + k_s [S]/[M]_0) k_o^{1/2}}{[(n-1) k_p' + n k_m] k_p} + \frac{0,69}{k_o^{1/2}} \right\} \frac{1}{v_n^{1/2}} \quad (10)$$

$$t_2 = \frac{(1,5 k_{oc} + 2k_{od})}{k_p [(n-1) k_p' + 2n k_m] [M]_0} + \\ + \left\{ \frac{2(k_m + k_s [S]/[M]_0) k_o^{1/2}}{[(n-1) k_p' + 2n k_m] k_p} + \frac{0,69}{k_o^{1/2}} \right\} \frac{1}{v_n^{1/2}} \quad (11)$$

Принимая во внимание, что для стационарной скорости полимеризации v_n при небольших глубинах превращения независимо от величины k_p' справедливо обычное выражение

$$v_n = k_p [M] (v_n/k_o)^{1/2} \quad (12)$$

вторые члены уравнения (8) – (11) могут быть представлены соответственно как

$$\frac{(k_{oc} + 2k_{od})}{2[(n-1) k_p' + n k_m] k_p} \cdot \frac{v_n}{[M]} \quad (8')$$

$$\frac{(1,5 k_{oc} + 2k_{od})}{[(n-1) k_p' + 2n k_m] k_p} \cdot \frac{v_n}{[M]} \quad (9')$$

$$\left\{ \frac{(k_m + k_s [S]/[M]_0)}{[(n-1) k_p' + n k_m]} + \frac{0,69 k_p}{k_o} \right\} \frac{[M]}{v_n} \quad (10')$$

$$\left\{ \frac{2(k_m + k_s [S]/[M]_0)}{[(n-1) k_p' + 2n k_m]} + \frac{0,69 k_p}{k_o} \right\} \frac{[M]}{v_n} \quad (11')$$

Отметим, что при соотношении констант

$$\left(k_m + k_s \frac{[S]}{[M]_0} \right) \frac{k_o}{(n-1) k_p} - \frac{n k_m}{(n-1)} = a > k_p' \quad (13)$$

условие (7) выполняется при любых скоростях инициирования. Если же

$$a < k_p', \quad (14)$$

то условие (7) выполняется только при

$$\frac{2[M]_0}{k_z k_o^{\nu_2}} \{k_p[(n-1)k_p' + nk_m] - k_o(k_m + k_s[S]/[M]_0)\} = b \quad (15)$$

Если же

$$v_n^{\nu_2} < b \quad (16)$$

и выполняется условие (14), то реализуется неравенство

$$k_m[M]_0 + k_s[S]_0 + 0,5k_z[R]_0 < k_p[(n-1)k_p' + nk_m][M]_0/k_o \quad (17)$$

В этом случае значение ΔM_1 , соответствующее началу формирования геля, меньше преэффекта. Если же при этом $t_1 < 0,7\tau$ (τ – время жизни радикалов, сек.), то, принимая во внимание, что $k_p' \gg nk_m$ [3], уравнения (3)–(6) можно представить в простом, хотя и несколько приближенном виде

$$\begin{aligned} \Delta M_1 &\simeq \frac{k_m[M]_0 + k_s[S]}{(n-1)k_p'} + \frac{1}{(n-1)k_p't_1} \simeq \\ &\simeq \frac{k_m[M]_0 + k_s[S]}{(n-1)k_p'} + \frac{(k_p[M]_0)^{\nu_2}}{1,4(n-1)k_p'} \left(\frac{v_n}{\Delta M_1}\right)^{\nu_2} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \Delta M_2 &\simeq \frac{2(k_m[M]_0 + k_s[S])}{(n-1)k_p'} + \frac{2}{(n-1)k_p't_2} \simeq \\ &\simeq \frac{2(k_m[M]_0 + k_s[S])}{(n-1)k_p'} + \frac{1,4(k_p[M]_0 v_n)^{\nu_2}}{(n-1)k_p' \Delta M_2^{\nu_2}} \end{aligned} \quad (19)$$

$$t_1^2 \simeq \frac{2(k_m[M]_0 + k_s[S] + 1/t_1)}{(n-1)k_p' k_p[M]_0 v_n} \quad (20)$$

$$t_2^2 \simeq \frac{4(k_m[M]_0 + k_s[S] + 1/t_2)}{(n-1)k_p' k_p[M]_0 v_n} \quad (21)$$

Так как реализация критерия (17) явилась бы веским аргументом в пользу теории, рассмотрим, как зависит выполнение условий (7) и (17) от природы мономера или олигомера.

Хорошо известна связь между особенностями трехмерной полимеризации олигоэфиракрилатов и их химической и физической природой [4–9]. Эта связь реализуется через особенности диффузионной кинетики реакций роста и обрыва цепей, закономерности протекания которых непосредственно связаны с природой олигомера. Например, известно, что реакция обрыва цепей с самого начала полимеризации протекает в диффузионно-контролируемой области. Чем больше длина молекул олигомера, тем меньше константа скорости обрыва цепей на начальных глубинах превращения и тем больше на больших, тем позднее реакция роста цепи начинает уменьшаться с глубиной превращения, тем выше полимеризационная способность олигомера [5–9]. Таким образом, можно ожидать, что чем больше длина и гибкость молекул олигомера и, следовательно, боковых блоков макроцепей, тем в меньшей степени «помнит» фиксированная двойная связь свою фиксацию к макромолекуле. Если предположить, что реакционная способность фиксированных двойных связей, характерная для трехмерной полимерной матрицы на больших глубинах превращения, в какой-то степени характерна для макроцепи уже с самого начала реакции, то из сказанного выше, с учетом уравнений (7), (13)–(17), можно сделать следующий вывод. Для олигомеров с длинными и гибкими олигомерными

блоками, полимеризация которых протекает практически до 100%-ной глубины превращения, с понижением скорости инициирования могут легко реализоваться условия (14), (16) и (17), при которых формирование геля завершается уже на стадии преэффекта. К таким олигомерам можно отнести высокомолекулярные гомологи ряда поли-(оксиэтилен)- α,ω -диметакрилата, поли-(оксибутилен)- α,ω -диметакрилата, а также теломергомологи α,ω -метакрил(бис-диэтиленгликоль)фталата, условно названные МДФ, и др. Наоборот, для мономеров с короткими блоками между двойными связями легче реализоваться условия, при которых гелеобразование происходит уже после установления стационарной скорости полимеризации. К таким соединениям можно отнести диметакриловые эфиры

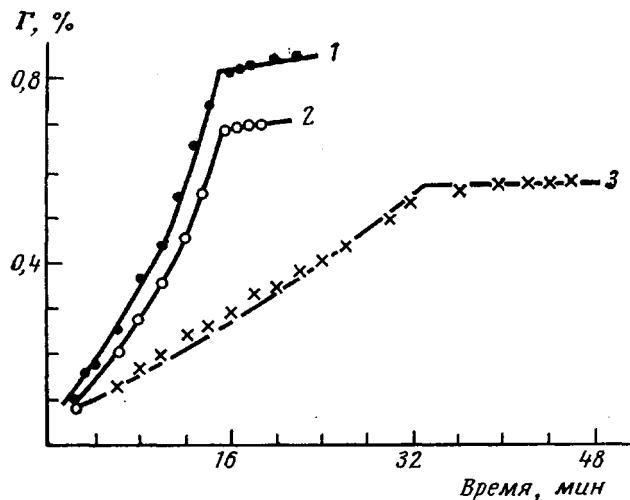


Рис. 1. Полимеризация МТМГ-700 в стеклянных дилатометрах при 20° в присутствии ПБ: 1 – 3,7·10⁻²; 2 – 2,05·10⁻²; 3 – 7·10⁻³ моль/л ПБ

этиленгликоля, триметиленгликоля, бутиленгликоля и другие, предельная глубина превращения которых существенно ниже 100%. Для некоторых из них, например для диметакриловых эфиров этиленгликоля и бутиленгликоля, можно ожидать, что глубина гелеобразования будет больше величины преэффекта при любых скоростях инициирования.

В данной работе изучено гелеобразование при полимеризации поли-(оксибутилен)- α,ω -диметакрилата с молекулярной массой 700 (МТМГ-700).

МТМГ-700 синтезировали, очищали и характеризовали по методикам работы [10]. ДАК использовали после двухкратной перекристаллизации из метанола с последующей сушкой в вакууме. Перекись бензоила (ПБ) перекристаллизовывали из хлороформа. Полимеризацию проводили в стеклянных дилатометрах по методике, описанной в работе [11]. За изменением положения мениска в капилляре следили с помощью катетометра. Глубину превращения Γ определяли по формуле $\Gamma(\%) = \Delta h s \cdot 100 / V_0 K$, где Δh – снижение уровня мениска полимеризата в капилляре за время t , s – площадь капилляра, V_0 – объем олигомера, K – удельная контракция, значения которой, вычисленные по плотности мономера и полимера при разных температурах, равны

$T, ^\circ\text{C}$	20	30	50
K	0,063	0,066	0,067

что хорошо совпадает с оценкой по методу, описанному в работе [12]. Глубину гелеобразования принимали адекватной глубине превращения, при которой полимеризат теряет свою текучесть, и на этом основании определяли по моменту прекращения в процессе полимеризации передвижения мениска в капилляре дилатометра.

Типичные кинетические результаты для оценки приведенной скорости полимеризации $v_n/[M]$, глубины и времени гелеобразования ΔM_r , t_r при 20° представлены на рис. 1. Полученные при этом результаты, а также значения продолжительности нестационарной кинетики t_{nc} и времени жизни радикалов τ для различных концентраций инициатора представлены в табл. 1. Значения скорости инициирования v_n , приведенные в таблице, оценивались с учетом значений эффективности инициирования f , полученных в работе [13], и значений констант скорости распада инициатора k_d , рассчитанных по уравнениям работы [14]. При 20° для ПБ принято: $f=0,16$, $k_d=6,9 \cdot 10^{-9}$ сек $^{-1}$; для ДАК $f=0,066$, $k_d=2,4 \cdot 10^{-8}$ сек $^{-1}$.

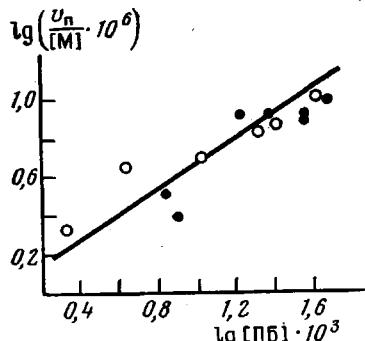


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg v_n/[M]$ для полимеризации МТМГ-700, предшествующей гельточке, от концентрации ПБ при 20°

Рис. 3. Нестационарно-кинетические кривые на начальных глубинах превращения при фотополимеризации МТМГ-700 (1, 2) и изменение обратной величины скорости полимеризации $1/v_n$ в период постэффекта (1', 2') при 14° (1, 1') и 25° (2, 2'). Фотоинициатор — дibenзил (0,2%) (стрелкой показан момент выключения света)

Использованный в эксперименте олигомер МТМГ-700 представлял собой кинетически чистый продукт. Это подтверждается характером зависимости $\lg (v_n/[M]) = f(\lg I)$ (рис. 2). Порядок реакции по инициатору n_i , оцененный методом наименьших квадратов, равен 0,65. Несколько завышенное значение n_i , по сравнению с 0,5 связано не с примесью слабого ингибитора, а с тем, что при низких скоростях инициирования гелеобразование при полимеризации МТМГ-700 протекает, как будет показано ниже, уже на стадии преэффекта. В этом случае скорость реакции еще не достигает стационарного значения. При более высоких концентрациях инициатора глубина гелеобразования несколько выше величины преэффекта и значения $v_n/[M]$, приведенные в табл. 1 и на рис. 2, лучше соответствуют стационарной скорости. Отметим, что при $n_i=0,65$ текущая скорость полимеризации всего лишь на 10% ниже стационарной.

Очевидно, что экспериментальные данные, представленные на рис. 1, из-за тепловой релаксации дилатометра и инерционности скорости инициирования термоинициатором не точно отражают нестационарный период полимеризации. Поэтому, для выяснения, формируется ли гель при полимеризации МТМГ-700 на стадии преэффекта или на больших глубинах превращения, на высокочувствительной установке, описанной в работе [12], проведено специальное измерение нестационарной кинетики в условиях фотоинициирования. Типичные кинетические результаты представ-

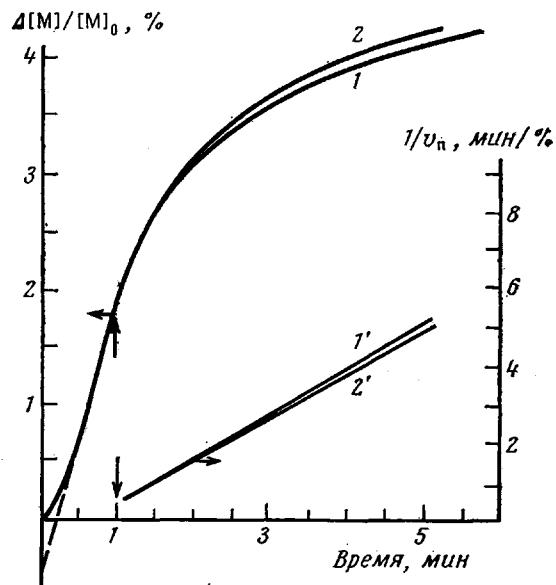


Рис. 3

лены на рис. 3. Согласно полученным данным, $\Delta M_{\text{пр}} = 0,015 \text{ моль/л}$. Отношение k_o/k_p , вычисленное из этой величины, равно 170. Значение k_o/k_p , рассчитанное по постэффекту и, следовательно, соответствующее несколько большей глубине превращения (~3%), равно 110. Приведенные в табл. 1 значения τ и t_{nc} рассчитаны по формулам $\tau = k_p[M]/k_o v_{\text{п}}$ и $t_{\text{nc}} =$

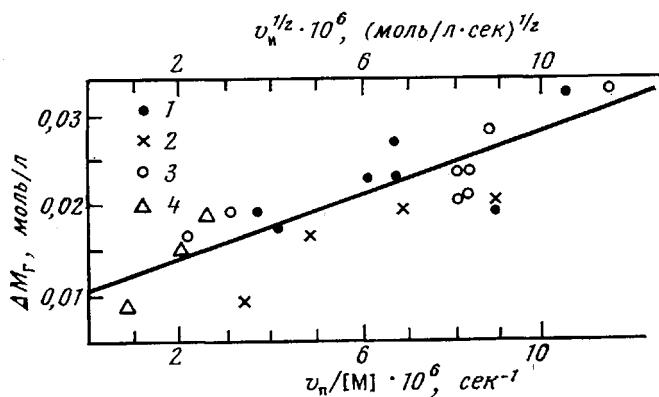


Рис. 4. Зависимость глубины гелеобразования ΔM_g от скорости инициирования v_n и скорости полимеризации

$$v_n/[M], T=20^\circ. \Delta M_g = f(v_n^{1/2}) \quad (1, 2); \quad f\left(\frac{v_n}{[M]}\right) \quad (3, 4);$$

1, 3 — ПБ, 2, 4 — ДАК

$=1,5\tau$ с учетом наиболее вероятного значения k_o/k_p , равного 170. Сопоставление полученных значений $\Delta M_{\text{пр}}$, t_{nc} и τ со значениями ΔM_g и t_g позволяет утверждать, что при низких скоростях инициирования, когда $v_n/[M] <$

Таблица 1

Значения ΔM_g , t_g , $v_n/[M]$, τ и t_{nc} в зависимости от концентрации инициатора при полимеризации МТМГ-700

$[I] \cdot 10^2$, моль/л	$v_n \cdot 10^{12}$, моль/л·сек	ΔM_g , моль/л	$t_g \cdot 10^{-2}$, сек.	$\frac{v_n}{[M]} \cdot 10^6$, сек ⁻¹	$\tau \cdot 10^{-2}$, сек.	$t_{\text{nc}} \cdot 10^{-2}$, сек.
4,8	110,0	0,033	9,0	11,3	5,1	7,6
3,7	81,5	0,026	10,2	8,3	7,2	10,8
3,7	81,5	0,021	9,6	8,3	7,1	10,6
2,05	45,5	0,024	10,2	8,3	7,1	10,6
2,07	45,5	0,028	10,8	8,9	6,6	10,0
1,7	37,3	0,024	10,0	8,3	7,1	10,6
0,8	17,5	0,017	24,0	2,3	25,7	38,4
0,7	15,4	0,019	21,0	3,2	18,5	27,6
1,52*	49,0	0,019	27,0	2,6	22,7	34,0
0,76*	24,5	0,016	33,6	2,1	28,0	42,0
0,38*	12,3	0,009	38,4	0,8	71,0	106,0

* Инициатор — ДАК; в остальных опытах — ПБ.

$<3 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$, формирование геля при полимеризации МТМГ-700 действительно завершается еще до установления стационарной концентрации активных центров*. Особенно наглядно это видно из рис. 4, характеризую-

* Из табл. 1 видно, что при $v_n/[M] \approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ $t_{\text{nc}} \approx \tau$, тогда как $\Delta M_g > \Delta M_{\text{пр}}$. В действительности же, если $\Delta M_g > \Delta M_{\text{пр}}$, то и $t_g > t_{\text{nc}}$. Это несогласование связано с тем, что приведенные в табл. 1 значения t_g из-за тепловой релаксации дилатометра на 1,5–2 мин. ниже истинных. Значения же τ и t_{nc} несколько выше истинных, так как используемые для их расчета значения $v_n/[M]$, судя по величине n_1 , на ~10% выше стационарной скорости полимеризации.

щего зависимость

$$\Delta M_r = f(v_n^{1/2}; v_n/[M]).$$

Если кинетическая теория гелеобразования действительно отражает процесс формирования геля, то из приведенных выше уравнений (3)–(6), (8)–(11) и (18)–(21) следует также, что при небольших скоростях инициирования (полимеризации) между параметрами $\Delta M_r - 1/t_r$; $\Delta M_r - v_n$; $\Delta M_r \cdot t_r - t_r$; $\Delta M_r - v_n/[M]$; $t_r - 1/v_n^{1/2}$ и $t_r - [M]/v_n$ должна выполняться линейная зависимость. Если эффективным передатчиком цепи является

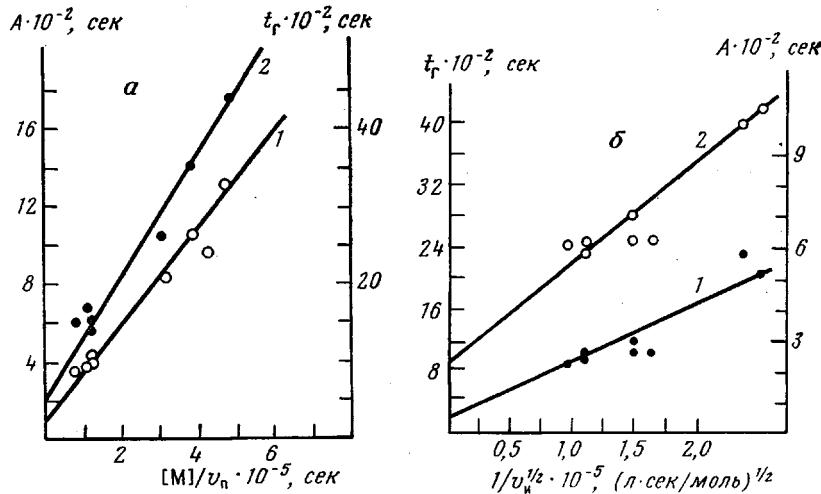


Рис. 5. Зависимость времени гелеобразования t_r (1) и параметра $A = t_r - \frac{2k_m[M]}{(k_p' + 4k_m)v_n}$ (2) от значений $[M]/v_n$ (а) и $1/v_n^{1/2}$ (б); инициатор – ПБ; 20°

инициатор, то с увеличением концентрации последнего линейная зависимость должна нарушаться.

Из-за существенного разброса экспериментальных данных и небольшого интервала концентраций инициатора, в котором проводили определение гель-точки, нам не удалось выявить влияние инициатора, как передатчика цепей. По этой причине функции $\Delta M_r = f(v_n^{1/2}; 1/t_r; v_n/[M])$; $t_r = f(1/v_n^{1/2}; [M]/v_n)$ и $\Delta M_r \cdot t_r = f(t_r)$ аппроксимированы к прямолинейной зависимости (рис. 4–6). Во всех случаях наблюдается ожидаемое отсечение на осах ординат. Таким образом, уравнения (8)–(11) и (18)–(21) качественно согласуются с экспериментальными данными. Однако наиболее убедительным аргументом в пользу теории следует считать согласие полученных на ее основе констант скоростей отдельных стадий полимеризации со значениями, рассчитанными из стационарной и нестационарной кинетики. Примем во внимание, что при низких скоростях инициирования глубина превращения МТМГ-700, при которой полимеризат теряет текучесть, близка к величине преэффекта, а при высоких даже несколько превышает его. Это дает основание считать, что наиболее адекватно экспериментальные результаты должны описываться уравнениями (8)–(11). От того, соответствует ли экспериментальная гель-точка ΔM_1 или ΔM_2 , зависят лишь значения k_p' и k_m . Предположим, что экспериментальное значение гель-точки соответствует завершающей стадии формирования геля (ΔM_2), а реакция передачи цепей на инициатор не имеет существенного значения. Тогда, принимая во внимание, что $n=2$, в соответствии с уравнениями

(9), (11) из рис. 4–6 получаем для 20° значения констант, приведенные в первой строке табл. 2.

Отношение k_o/k_p и величина k_o вычислены из угла наклона прямых 2 (рис. 5), приведенных в координатах уравнения

$$\begin{aligned} \left[t_2 - \frac{2k_m}{(k_p' + 4k_m)} \frac{[M]}{v_n} \right] = \\ = \frac{1,5k_{oc} + 2k_{od}}{k_p(k_p' + 4k_m)[M]_0} + \\ + \frac{0,69}{(k_o v_n)^{1/2}} = \frac{1,5k_{oc} + 2k_{od}}{k_p(k_p' + 4k_m)[M]_0} + \\ + \frac{0,69 [M]}{k_o v_n} \quad (22) \end{aligned}$$

являющегося анаморфозой уравнения (11). Примем $n=2$ и $k_o[S] \ll k_m[M]_0$.

Значение $2k_m/(k_p' + 4k_m) \simeq 2k_m/k_p' \simeq 3,4 \cdot 10^{-3}$ оценивали из величины отрезка, отсекаемого на оси ординат прямой, проведенной в координатах уравнения (9), рис. 4. Значение k_p получено из отношения k_o/k_p и величины k_o . Для сравнения с полученными по гель-точке значениями k_o/k_p , k_o и k_p во второй строке табл. 2 приведены величины, полученные обычным методом — из стационарной скорости полимеризации, скорости инициирования и величины преэффекта. Согласие результатов очевидно. Величина k_o , полученная обоими методами, оказалась существенно

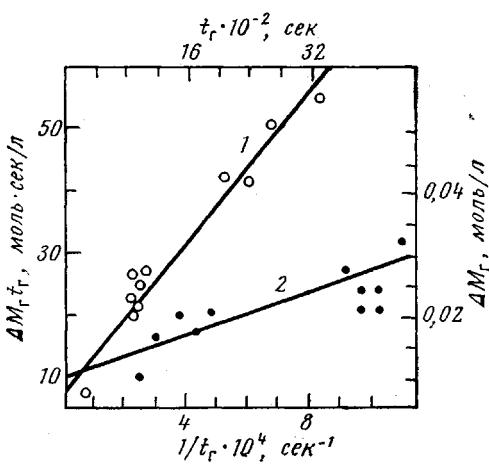


Рис. 6. Зависимость $\Delta M_r t_r = f(t_r)$ (1) и $\Delta M_r = f(1/t_r)$ (2) при полимеризации МТМГ-700 при 20°

Таблица 2

Значения констант скоростей отдельных стадий при полимеризации МТМГ-700

k_p^2/k_o л/моль·сек	k_o/k_p	$k_m/k_p' \cdot 10^8$	$k_o \cdot 10^{-4}$	k_p	k'_p	$k_m \cdot 10^4$, л/моль·сек *	рассчитано по литерату- ральным данным
			л/моль·сек	л/моль·сек	л/моль·сек		
4	230	1,7	5,3	230	0,22–0,3 2–12	3,7–5	38 [8, 16] 160 [47, 18] 190 [20]
1	170	—	3,4	185	—	—	

* Значения k_m/k_p и k_m оценены в расчете на одну двойную связь и, следовательно, занижены в 2 раза.

венно ниже (на 2,5–3 порядка) соответствующего значения k_o для метилметакрилата (ММА). Это указывает на то, что в данном случае, как и в случае других дифункциональных акриловых олигомеров [6–8], гибель растущих радикалов с самого начала полимеризации происходит в диффузационно-контролируемой области. Зная величины k_o и k_p , легко оценить k_p' и k_m . Значения $k_p' = 0,22–0,3$ и $k_m = (3,7–5) \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек получаются из наклона и отсечения прямой $\Delta M_2 = f(v_n^{1/2}; v_n/[M])$ (рис. 4) или же из отсечения и наклона прямых, проведенных в координатах уравнения (11) (рис. 5, а, б, прямые 1). Отметим, что минимальные значения k_p' и k_m ($k_{p,\min} = 0,22$ и $k_{m,\min} = 3,7 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек) получены при пред-

положении обрыва кинетических цепей по механизму соединения радикалов, максимальные ($k'_{p,\max}=0,3$ и $k_{m,\max}=5 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек) — диспропорционирования. При этом, как следует из уравнений (9), (11), всегда $k'_{p,\max}/k'_{p,\min}=k_{m,\max}/k_{m,\min}=1,34$. Если же для определения констант скоростей использовать систему уравнений (8), (10), то $k'_p=0,075-0,15$, $k_m=(2,5-5) \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек, причем $k'_{p,\max}/k_{p,\min}=k_{m,\max}/k_{m,\min}=2$.

Легко показать, что $k'_{p2,\min}/k'_{p1,\min}=3$; $k'_{p2,\max}/k'_{p1,\max}=2$; $k_{m2,\min}/k_{m1,\min}=1,5$ и $k_{m2,\max}/k_{m1,\max}=1$ *. Близкие значения k'_p и k_m (~0,3 и $7 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек соответственно) получаются и из зависимости, представленной в координатах уравнения (19) или его анаморфозы (при $k_s[S] \ll k_m[M]_0$)

$$\Delta M_2 t_2 \simeq \frac{2}{(n-1)k_p} + \frac{k_m[M]_0 + k_s[S]}{(n-1)k_p'} \cdot t_2 \text{ (рис. 6)} \quad (23)$$

В данном случае, однако, значение k_p получается в ~4 раза выше, чем из уравнений (9), (11). Это связано с тем, что уравнения (18)–(21) справедливы лишь для случая, когда $\Delta M_2 \leq 0,2\Delta M_{np}$ [3], тогда как в исследуемом диапазоне значений $v_n \Delta M_2 \geq \Delta M_{np}$.

Таким образом, можно считать, что из-за неопределенности в использовании уравнений, значения k'_p и k_m оценены с точностью до множителя, равного двум.

Кинетика и механизм формирования спицовых полимеров при радикально-цепной полимеризации практически не изучены. Поэтому трудно оценить, насколько точно значение $k'_p \approx 0,22-0,3$ отражает кажущуюся реакционную способность фиксированных двойных связей по отношению к растущему линейному радикалу. Вероятно, значения $k'_p=0,22-0,3$ и $k_m=(3,7-5) \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек несколько занижены. Прежде всего это может быть связано со значительным разбросом данных, обычным для полимеризации при столь низких скоростях инициирования. По этой же причине при оценке k'_p и k_m не учитывалась и реакция передачи цепи через молекулы инициатора. Последняя, если учесть результаты работ [1, 2], при высоких концентрациях $[ПБ] \geq 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л может быть уже сопоставимой с передачей цепи на молекулы мономера.

Более точно оценено отношение $k_m/k'_p \approx 1,7 \cdot 10^{-3}$, полученное экстраполяцией прямых $\Delta M_r = f(v_n^{1/2} \cdot v_n/[M])$ в сторону низких значений аргумента. В этом случае вклад в формирование геля реакций передачи цепи через молекулы инициатора становится пренебрежимо малым. Поэтому оценим величину k'_p из отношения k_m/k'_p и тех немногочисленных данных о значении k_m , которые имеются в литературе. Для MMA при 60° k_m равно $(4-6) \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек [1, 15]. Согласно другим работам, k_m несколько выше ($2 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек) [16, 17]. Энергия активации реакции передачи цепей радикалами винилового типа через молекулы мономера E_m находится в диапазоне 10–18 ккал/моль [18]. Примем $E_m=12$ ккал/моль, что близко к значению, полученному в работе [17]. Тогда при 20° k_m имеет величину порядка $(4-20) \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек. Пусть константа скорости передачи цепи через α -водород в звене тетраметиленоксида МТМГ-700 такая же, как и в MMA [19]. Тогда для МТМГ-700 при 20° $k_m=(3-16) \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек (в расчете на каждую двойную связь). Приняв во внимание, что $2k_m[M]_0/k'_p=0,01$, получаем k'_p (2–10) л/моль·сек. Величина такого же порядка ($k'_p=12$) получается и из значения $k_m/k'_p=0,0029$, найденного при 60° для гидрированного аналога МТМГ с молекулярной массой 3000 [19]. Таким образом, даже при самой жесткой оценке (мини-

* Индекс 1 при k'_p и k_m означает, что значения k'_p и k_m рассчитаны из системы уравнений (8), (10); индекс 2 — из системы уравнений (9), (11).

мальная энергия активации $E_a = 12$ ккал/моль, максимальное значение k_m , принятное для МТМГ-700 при 20°, равно 0,02) сказалось, что эффективная константа скорости реакции линейно растущего радикала с фиксированными двойными связями, протекающей подобно гибели радикалов с участием двух полимерных частиц, как минимум на порядок ниже константы скорости роста цепей за счет молекул мономера. Последняя, как видно из табл. 2, равна 180–230 л/моль·сек., что хорошо совпадает со значением k_p для MMA [14]. Отметим, что низкая реакционная способность фиксированных двойных связей по отношению к линейно растущему радикалу наблюдалась и при изучении сополимеризации MMA со слабо спищим полимером на основе диметакрилатэтиленгликоля [20].

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. Baysal, A. V. Tobolsky*, J. Polym. Sci., 8, 529, 1952.
2. *Дж. Оудиан*, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 190.
3. *Н. Н. Творогов*, Высокомолек. соед., А18, 1919, 1976; *Н. Н. Творогов, А. А. Берлин*, Высокомолек. соед., А19, 1274, 1977.
4. *Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели*, Высокомолек. соед., 4, 1520, 1962.
5. *Г. В. Королев, А. А. Берлин*, Высокомолек. соед., 4, 1654, 1962.
6. *Г. В. Королев, Н. Н. Творогов*, Высокомолек. соед., 6, 1006, 1964.
7. *А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев*, Полизифирокрилаты, «Наука», 1967.
8. *Н. Н. Творогов*, Высокомолек. соед., А10, 2290, 1968.
9. *Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Н. Н. Творогов*, Высокомолекулярные соединения (об. препрントв), ИХФ АН СССР, 1970, стр. 333.
10. *Э. С. Панкова*, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1968.
11. *Н. Н. Творогов, А. А. Берлин, Л. Г. Балицкая*, Высокомолек. соед., А16, 840, 1974.
12. *Н. Н. Творогов*, Пласт. массы, 1968, № 7, 64.
13. *А. Г. Кондратьева, Н. Н. Творогов, А. А. Берлин*, Высокомолек. соед., А17, 593, 1975.
14. *Х. С. Багдасарьян*, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 44, 45, 51.
15. *J. L. O'Brien, F. Gornick*, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4757, 1955.
16. *E. P. Bousall, L. Valentine, H. W. Melville*, Trans. Faraday Soc., 48, 763, 1952.
17. *M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart*, J. Amer. Chem. Soc., 71, 497, 1949.
18. *Е. Т. Денисов*, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971, стр. 306.
19. *А. А. Берлин, А. Г. Кондратьева, Н. Н. Творогов*, Высокомолек. соед., А16, 1859, 1974.
20. *C. Aco*, J. Polymer Sci., 39, 475, 1959.

KINETIC THEORY OF GEL FORMATION FOR THE CASE
OF RADICAL POLYMERIZATION OF POLYFUNCTIONAL
UNSATURATED COMPOUNDS IN THE PRESENCE
OF A CHAIN-TRANSFER AGENT. ESTIMATION
OF THE RATE CONSTANTS OF SEPARATE
REACTION STEPS FROM THE GEL POINT

Tvorogov N. N., Kondrat'eva A. G.

Summary

The equations are given for evaluation of the boundary values of the depth and time of gel formation in the presence of a transfer agent of kinetic chains. The results are presented of the investigation of gel formation during polymerization of poly-(oxytetramethylene)- α , ω -dimethacrylate with molecular mass 700. The agreement between the kinetic gel formation theory and the experimental data has been analyzed and the values of the rate constants of separate polymerization steps have been found.