

УДК 541.64:542.952

**О МЕХАНИЗМЕ ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Зубов В. П.,
Лачинов М. Е.*

Предложен способ описания гель-эффекта, основанный на представлении об изменении характера диффузии макромолекул в умеренно концентрированном растворе с ростом конверсии при учете неравнopravnosti контактов макромолекул разной длины. Основное внимание уделяется порогу гель-эффекта, наступление которого удается проанализировать отдельно от других стадий. Рассматривается зависимость порога от молекулярно-массового распределения полимера, образующегося до наступления гель-эффекта. Оцененные из предложенной модели условия наступления гель-эффекта при полимеризации метилметакрилата соответствуют эксперименту. На основании предложенной модели обсуждаются выводы о наступлении автоускорения в системах, содержащих полимер с бимодальным распределением, которые могут быть использованы для экспериментальной проверки и уточнения модели.

Явление автоускорения при радикальной полимеризации (гель-эффект) играет важную роль в процессах радикального синтеза полимеров и в течение ряда лет является предметом интенсивных исследований [1–10]. Автоускорение обычно наступает в узкой области конверсий, так что можно говорить об объемной доле полимера Φ^* , при которой начинается гель-эффект. Конверсия не единственный параметр, определяющий наступление и протекание этого явления. Так, установлено [2–5], что значение Φ^* , при котором наступает автоускорение, подчиняется эмпирическому соотношению

$$\bar{X}_n^\beta \Phi^* = K, \quad (1)$$

где $\Phi^* = [(1+\varepsilon)q]/(1+\varepsilon q)$ и \bar{X}_n – среднечисленная степень полимеризации, ε – фактор контракции, q – конверсия, β и K – константы, определяемые для каждого полимера из опыта. Хотя в настоящее время хорошо установлено, что кинетической причиной гель-эффекта является уменьшение константы скорости обрыва, вопрос о физической природе явлений, ответственных за резкое изменение этой диффузионно-контролируемой величины, остается дискуссионным. Наиболее общепринятыми в последнее время являются представления, связывающие наступление гель-эффекта со структурными изменениями в растворе полимера [2–7]. Считают, что таким изменением является образование в системе полимер – мономер «плотнейшей упаковки» полимерных клубков [4, 5] или возникновение сетки зацепления [2, 6, 7, 9, 10]. В последние годы появились теоретические и экспериментальные работы (см., например, [11–16]), позволяющие глубже понять структуру умеренно концентрированных растворов полимеров и дающие представление о характере диффузионных процессов в них. Согласно этим представлениям, развитым для растворов монодис-

персных полимеров, движение каждой макромолекулы при достаточно большой концентрации полимера оказывается топологически ограниченным присутствием других цепей, что существенно меняет характер диффузии макромолекул, причем эти изменения могут происходить в узком интервале концентраций полимера [12–14].

Отождествляя наступление гель-эффекта с таким изменением диффузии макромолекул, можно попытаться построить модели гель-эффекта, учитывающие роль ММР полимера. Это и является целью настоящей работы.

Согласно работе [11] при плотности ρ полимерных звеньев в растворе

$$\rho > \frac{N}{4/3\pi R_s^3}, \quad (2)$$

где N – число звеньев в макромолекуле, R_s – ее радиус инерции в разбавленном растворе, каждую полимерную молекулу можно разбить на области («блобы»), имеющие характерную длину ξ , в пределах которой вероятность обнаружить звено данной макромолекулы больше вероятности обнаружить звено, принадлежащее другой цепи. Длина ξ определяется общей плотностью полимерных звеньев и не зависит (при выполнении условия (2)) от длины молекул. При этом ξ число звеньев n в «блобе» и плотность полимерных звеньев ρ связаны соотношениями [11]

$$\xi \sim n^v, \xi \sim \rho^{-\frac{1}{3-v}}, n \sim \rho^{-\frac{1}{3v-1}}, \quad (3)$$

где v – степенной показатель исключенного объема.

При анализе динамических свойств растворов ξ можно считать характерным расстояние между контактами различных цепей [13]. Эти контакты приводят к топологическим затруднениям в движении макромолекул, связанным с невозможностью пересечения цепей. В достаточно концентрированном растворе при $N/n \gg 1$ движение макромолекул может быть представлено [12–14] в виде двух составляющих: одномерной диффузии «рептации» вдоль трубы, образованной окружающими цепями, и реорганизации стенок трубы. При этом подвижность стенок трубы, т. е. существенность препятствий для движения данной молекулы, создаваемых соседними, зависит от подвижности составляющих ее молекул. Гель-эффект далее будем связывать с переходом движения макромолекул к «рептационному». Для случая монодисперсных систем показано [14], что для изменения характера движения необходима такая концентрация раствора, чтобы число контактов каждой макромолекулы с соседями достигло определенной величины ($\sqrt{18}\pi^2$ согласно работе [14]). При этом условие такого перехода («зажелания» [14]) принимает вид

$$N^{3v-1}\rho = \text{const}, \quad (4)$$

что совпадает с уравнением (1) при $\beta = 3v - 1$.

В полидисперсных системах, с которыми приходится иметь дело при исследовании гель-эффекта, очевидно, будут существовать достаточно короткие молекулы, которые в силу своей подвижности не будут создавать существенных топологических затруднений для движения других цепей. Такие затруднения будут создаваться лишь длинными молекулами. Для учета этого мы воспользуемся представлением о двух типах макромолекул (в том числе и макрорадикалов) [2, 9, 17, 18], использовав его при написании условия «зажелания» данной молекулы, принимая во внимание контакты только с достаточно длинными «зажеланными» молекулами.

Итак, разобьем полимерные цепи на две группы: молекулы со степенью полимеризации больше, чем некоторое n_c («зажеланные»), и «незажеланные», со степенью полимеризации $n < n_c$. Для самосогласования потребуем, чтобы цепи длиной n_c имели определенное число D контактов с це-

пами, которые длиннее, чем n_c ; т. е. если ξ' – расстояние между контактами с длинными молекулами, n' – число полимерных звеньев между этими контактами, то условие самосогласования, из которого можно найти n_c

$$n_c/n' = D \quad (5)$$

Для того чтобы определить число контактов длинной молекулы с длинными молекулами, рассмотрим два предельных случая. В первом случае будем рассматривать молекулы низкомолекулярной фракции в качестве растворителя и для определения числа звеньев данной молекулы между контактами с длинными молекулами воспользуемся формулами (3), где ρ имеет смысл плотности полимерных звеньев, входящих в длинные цепи ρ_{dl} . Условие самосогласования (5) запишется в виде

$$n_c^\beta \rho_{dl} = K_c, \quad (6)$$

где $\beta = 3v - 1$ в обозначениях работы [11], K_c – константа. Вводя функцию ММР $f(x)$, условие (6) можно записать в виде

$$\frac{n_c^\beta \int_{n_c}^{\infty} f(x) x dx}{\int_0^{\infty} f(x) x dx} = \frac{K_c}{\Phi} \quad (7)$$

В другом предельном случае, когда молекулы низкомолекулярной фракции близки по длинам к n_c , расстояние между контактами данной молекулы с длинными молекулами

$$\xi' \sim \frac{\rho}{\rho_{dl}} \xi$$

и соответственно число звеньев n' данной молекулы между контактами с длинными же молекулами

$$n' \sim \frac{\rho}{\rho_{dl}} n$$

Условие самосогласования запишется в виде

$$\left(\frac{n_c^\beta \int_{n_c}^{\infty} f(x) x dx}{\int_0^{\infty} f(x) x dx} \right) = \frac{K_c}{\Phi} \quad (8)$$

Если в уравнении (7) вклад коротких макромолекул по существу опущен, то в уравнении (8), видимо, несколько завышено влияние коротких цепей на n' . Учет этого влияния приведет к уравнению, промежуточному между (7) и (8).

Рассмотрим особенности моделей, описываемых уравнениями (7) и (8). Для конкретности возьмем первую из них. При данном $f(x)$ левая часть уравнения (7) будет функцией только от n_c , обозначим ее $\varphi(n_c)$. На низких степенях конверсии ($\Phi \rightarrow 0$) $f(x)$ не зависит от степени конверсии и экспоненциально спадает при $x \rightarrow \infty$. Поэтому $\varphi(n_c) \rightarrow 0$ при $n_c \rightarrow \infty$, но при $n_c = 0$ $\varphi(n_c) = 0$; таким образом, $\varphi(n_c)$ ограничена и имеет максимум при некотором значении n_c^* (обозначим его $\varphi_{max}(n_c)$). Правая часть уравнения (7) зависит только от Φ и изменяется с ростом Φ от ∞ до K_c ;

таким образом, уравнение (7) не имеет решения при $\Phi \rightarrow 0$. Если $\Phi_{\max}(n_c) > K_c$, то решение уравнения (7) появляется при

$$\Phi^* = K_c / \Phi_{\max}(n_c) \quad (9)$$

Это условие (рис. 1) соответствует «зацеплению» «длинных» молекул с «длинными». В момент наступления гель-эффекта длинными будут являться цепи с $n > n_c$. Отметим, что аналогичный анализ применим и к уравнению (8). Таким образом, особенностью предложенного подхода является то, что наступление гель-эффекта и дальнейший ход полимеризации рассматриваются независимо.

ММР продукта радикальной полимеризации, протекающей в стационарных условиях, когда реакция обрыва (константа k_0) происходит как

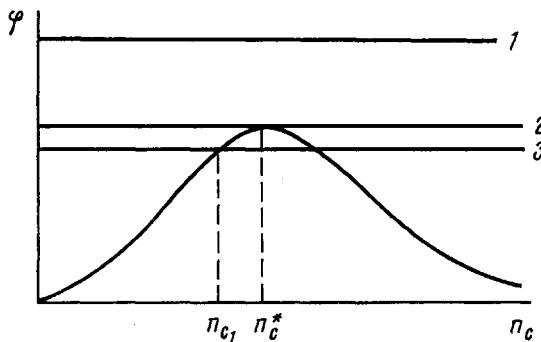


Рис. 1. Графическое решение уравнения (7) или (8). Прямая – правая часть уравнения, кривая – левая часть уравнения как функция от n_c . 1 – $\Phi < \Phi^*$, уравнение не имеет решения; 2 – $\Phi = \Phi^*$, появляется решение уравнения (7) или (8), соответствует условию «зашепления» и началу гель-эффекта; 3 – $\Phi > \Phi^*$, существует уменьшающийся с ростом Φ корень уравнения (7) или (8) n_c^* , что позволяет говорить о «движущейся ступеньке» в зависимости k_0 от длины цепи

посредством диспропорционирования (k_{op}), так и рекомбинации (k_{op}) (в пренебрежении изменением концентрации передатчика цепи, инициатора и мономера), имеет вид

$$f(x) = \frac{4}{\bar{X}_n(1+\lambda)^2} \left[\lambda + \frac{(1-\lambda)}{(1+\lambda)} \cdot \frac{x}{\bar{X}_n} \right] \exp \left\{ -\frac{2x}{\bar{X}_n} \cdot \frac{1}{1+\lambda} \right\}, \quad (10)$$

где $\lambda = k_{op}/k_0$.

В этом случае для обеих моделей

$$\varphi(n_c) = \varphi_1 \left(\frac{n_c}{\bar{X}_n} \right) \bar{X}_n^{\beta}$$

(см. приложение 1) и условие наступления гель-эффекта перепишется в виде

$$\Phi^* \bar{X}_n^{\beta} = \frac{K_c}{\varphi_{1 \max}(n_c)} = K, \quad (11)$$

где $\varphi_{1 \max}(n_c)$ – максимальное значение функции $\varphi_{1 \max}$, очевидно, не зависящих от \bar{X}_n . Таким образом, для распределения типа (10) получается зависимость конверсии в момент наступления гель-эффекта от средней степени полимеризации образующегося полимера в виде соотношения (1). Следует отметить, что численные значения $\varphi_{1 \max}$ мало зависят от λ (приложение 1) и близки для обеих моделей.

Для проверки предложенных моделей проведем оценку значения K для радикальной полимеризации MMA в массе, характеризующейся ярко выраженным гель-эффектом. В этом случае, согласно экспериментальным

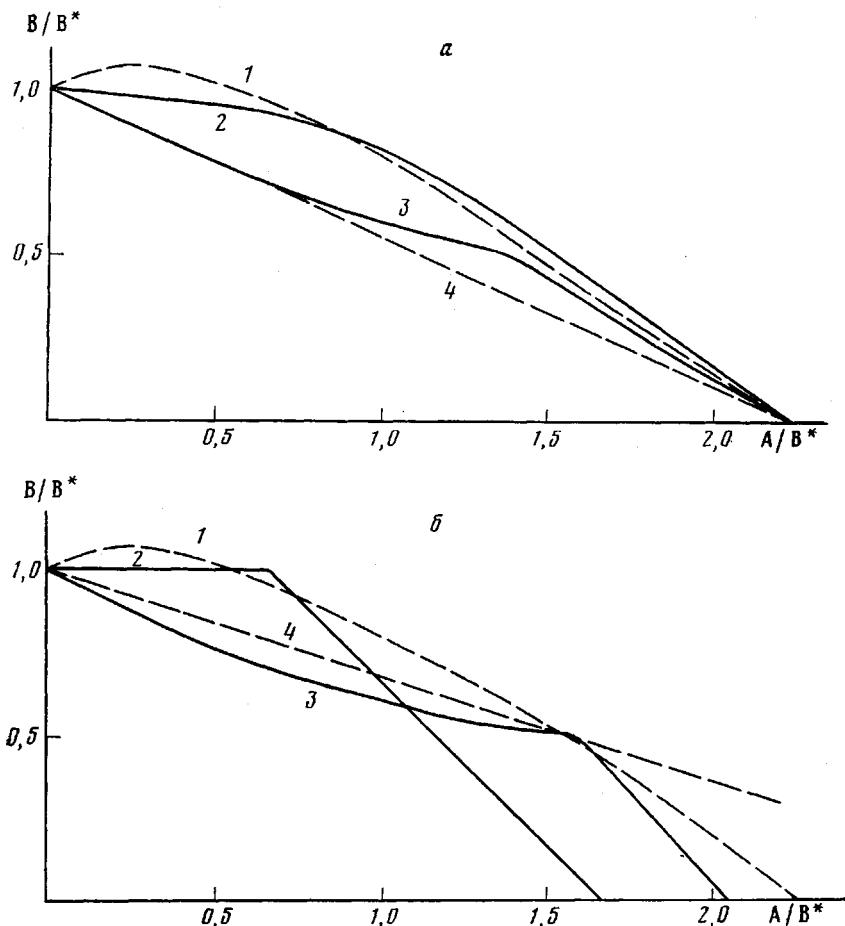


Рис. 2. Доля полимера В, получающегося в ходе реакции, приводящая к гель-эффекту, как функция от доли предварительно растворенного полимера А; $\bar{X}_{nA} / \bar{X}_{nB} = 1/5$, $\beta = 0.5$, В = В* при А = 0; а – форполимер имеет ММР типа Флори, б – монодисперсный форполимер; 1 – расчет по формуле (1); 2, 3 – модели, соответствующие уравнениям (7) и (8) соответственно; 4 – модель «плотнейшей упаковки» [4]

данным, $\beta \approx 0.5$ [3, 5, 6], что соответствует $v \approx 0.5$ ¹. Применив к «блобу» формулы, описывающие размеры клубков в разбавленном растворе в θ -условиях, и находя ξ из условия, что средняя плотность полимерных сегментов в «блобе» соответствует средней плотности в растворе, легко получить следующую оценочную формулу

$$K \cong \frac{1+\varepsilon}{M_0} \frac{D^{3v-1} 6^{\frac{v}{2}} S^{3v}}{(a_0 S)^{\frac{3}{2}} 4 / 3 \pi \varphi_{\max}^2}, \quad (12)$$

где M_0 – плотность мономера, S – число мономерных звеньев в статистическом сегменте, a_0 – размер звена мономера, $v = 0.5$. Подставляя в выражение (12) значения φ_{\max} , S , ε , a_0 , для MMA при $D \cong 10$ ($\sqrt{18\pi^2}$, согласно работе [14]), получаем для первой и второй моделей значение $K \cong 10$, что примерно соответствует экспериментально полученной величине $K = 8.7$ [5]. При этом, однако, обе модели (7) и (8) приводят к близким значениям K , что не позволяет сделать выбор между этими моделями².

¹ Это может означать, что гель-эффект в данном случае наступает в области IV на диаграмме состояний полимерных растворов по классификации работы [15] или, согласно работе [16], в области III.

² $K = 9.5$ для первой модели при $\lambda = 1$, $K = 7.7$ для второй модели при $\lambda = 1$.

Интересно рассмотреть такие условия полимеризации, когда должны проявиться существенные особенности, присущие тем или иным моделям, описывающим наступление гель-эффекта, и где может нарушаться соотношение (1). Примером такой ситуации, по-видимому, является эксперимент в системах с бимодальным ММР полимера, которое может быть реализовано, например, путем предварительного введения в мономер форполимера. Предполагая, что форполимер монодисперсный или имеет ММР типа Флори, можно получить условия наступления гель-эффекта в ходе полимеризации как в модели (7), так и в модели (8). Соответствующие выкладки даны в приложении 2, на рис. 2 приведены зависимости доли полимера B , образовавшейся в ходе полимеризации к моменту наступления гель-эффекта, от доли растворенного полимера A при $\bar{X}_{nB}/\bar{X}_{nA}=5$ (рис. 2). За единицу принята доля полимеров, приводящая к гель-эффекту

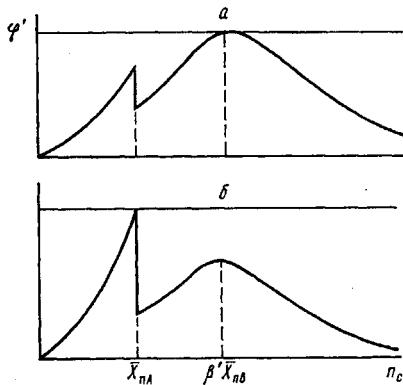


Рис. 3. Появление решения уравнения (7) для случая, когда предварительно растворенный полимер является монодисперсным: $a - A < A^*$; $b - A > A^*$.

при $A=0$. Здесь же для сравнения приведены соответствующие зависимости, полученные, согласно уравнению (1), и в модели плотнейшей упаковки [4] (везде $\beta=0,5$). Анализ полученных зависимостей показывает, что для модели, описываемой соотношением (1), введение форполимера в небольших концентрациях должно приводить к смещению начала автоускорения в области больших конверсий, чем в отсутствие форполимера, что, по-видимому, нереально.

Постановка эксперимента по наступлению автоускорения в системах с полимером, ММР которого отличается от обычных, с целью выбора и уточнения модели гель-эффекта является предметом дальнейших исследований.

Приложение 1

Характерной особенностью уравнения (10) является то, что $f(x)$ можно представить в виде

$$f(x) = \frac{1}{\bar{X}_n} \chi \left(\frac{x}{\bar{X}_n} \right) \quad (1.1)$$

Для модели, соответствующей уравнению (7), можно записать

$$\bar{X}_n^{\beta} \Phi_1 \left(\frac{n_c}{\bar{X}_n} \right) = \frac{K}{\Phi}, \quad (1.2)$$

где

$$\Phi_1(z) = z^{\beta} \int_z^{\infty} \chi(z') z' dz' = z^{\beta} \exp \left(-\frac{2z}{\lambda+1} \right) \left[1 + \frac{2z}{1+\lambda} + \frac{2z^2(1-\lambda)}{(1+\lambda)^2} \right] \quad (1.3)$$

Из (1.3) легко получить зависимость Φ_1 макс и n_c^* от λ . В частности, для $\lambda=1$ $f(x)$ переходит в распределение Флори

$$f(x) = \frac{1}{\bar{X}_n} \exp \left\{ -\frac{x}{\bar{X}_n} \right\} \quad (1.4)$$

Для распределения (1.4)

$$n_c^* = \frac{\beta}{2} (1 + \sqrt{1+4/\beta}) \bar{X}_n = \beta' \bar{X}_n \quad (1.5)$$

$$\varphi_1 \text{ макс} = (\beta')^\beta e^{-\beta'} (1+\beta') \quad (1.6)$$

В частности, для $\beta=0,5$ (1.5), (1.6) переходит в

$$n_c^* = \bar{X}_n \quad (\beta'=1), \quad (1.7)$$

$$\varphi_1 \text{ макс} = \frac{2}{e} \approx 0,736$$

Для распределения Шульца ($\lambda=0$)

$$f(x) = \frac{4}{\bar{X}_n} \left[\frac{x}{\bar{X}_n} \exp \left(-\frac{2x}{\bar{X}_n} \right) \right]$$

при $\beta=0,5$ имеем $n_c^* = 0,778 \bar{X}_n$; $\varphi_1 \text{ макс} = 0,7$. Следует отметить, что зависимость $\varphi_1 \text{ макс}(\lambda)$ является монотонной при значениях λ , меняющихся от 0 до 1. Так, например, для $\lambda=0,2$ имеем $\varphi_1 \text{ макс} = 0,720$; для $\lambda=0,5$ $\varphi_1 \text{ макс} = 0,733$, для $\lambda=0,8$ $\varphi_1 \text{ макс} = 0,736$ (всегда $\beta=0,5$).

Аналогичные выкладки можно проделать для модели, описываемой уравнением (8). Зависимость $\varphi_1 \text{ макс}(\lambda)$ также оказывается монотонной. Для $\lambda=0$ имеем $\varphi_1 \text{ макс} = 0,826$, для $\lambda=0,2$ $\varphi_1 \text{ макс} = 0,867$; для $\lambda=0,5$ $\varphi_1 \text{ макс} = 0,901$, для $\lambda=1$ $\varphi_1 \text{ макс} = 0,918$.

Приложение 2

Рассмотрим задачу о наступлении гель-эффекта в рамках модели, описываемой уравнением (7), при проведении полимеризации в присутствии предварительно растворенного монодисперсного полимера, со степенью полимеризации \bar{X}_{nA} и имеющего весовую долю A. В результате реакции получается полимер, ММР которого до гель-эффекта будем считать соответствующим распределению по Флори и имеющего среднюю степень полимеризации \bar{X}_{nB} и текущую весовую долю B. Найдем весовую долю B_{kp} , приводящую к гель-эффекту. Мы считаем, что $\bar{X}_{nA} < \bar{X}_{nB}$ и что $B_{kp} = B^*$ при $A=0$. Функцию распределения можно записать в виде

$$f(x) = \frac{A}{\bar{X}_{nA}} \delta(x - \bar{X}_{nA}) + \frac{B}{\bar{X}_{nB}^2} \exp \left(-\frac{x}{\bar{X}_{nB}} \right) \quad (2.1)$$

Функция (2.1) нормирована так, что

$$\int_0^\infty f(x) x \, dx = A + B \quad (2.2)$$

В дальнейшем будем пренебрегать контракцией, тогда уравнение (7) с учетом нормировки (2.2) запишется в виде

$$x^B \int_x^\infty f(x) x \, dx = K_c \quad (2.3)$$

Левая часть уравнения (2.3) для (2.1) имеет вид

$$\varphi' = x^B \int_x^\infty f(x) x \, dx = \begin{cases} Bx^B \left[\frac{A}{B} + e^{-\frac{x}{\bar{X}_{nB}}} \left(\frac{x}{\bar{X}_{nB}} + 1 \right) \right] & \text{при } x \leq \bar{X}_{nA} \\ Bx^B e^{-\frac{x}{\bar{X}_{nB}}} \left(\frac{x}{\bar{X}_{nB}} + 1 \right) & \text{при } x > \bar{X}_{nA} \end{cases} \quad (2.4)$$

Функция (2.4) имеет два максимума (рис. 3). Один из них находится при $x = \bar{X}_{nA}$, другой при $x = \beta' \bar{X}_{nB}$ (см. (1.5)), т. е. там же, где находится максимум функции $\varphi_1(n_c)$ для распределения Флори (1.4). Значение функции (2.4) в точках максимумов

$$\varphi^{(1)} = B \bar{X}_{nA}^B \left[\frac{A}{B} + e^{-\frac{\bar{X}_{nA}}{\bar{X}_{nB}}} \left(1 + \frac{\bar{X}_{nA}}{\bar{X}_{nB}} \right) \right] \quad \text{при } x = \bar{X}_{nA} \quad (2.5)$$

$$\varphi^{(2)} = B \bar{X}_{nB}^B (\beta')^\beta e^{-\beta'} (1+\beta') \quad \text{при } x = \beta' \bar{X}_{nB},$$

Соотношение между $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$ зависит как от отношения $\bar{X}_{nA}/\bar{X}_{nB}$, так и от отношения A/B. Таким образом, решение уравнения (2.2) может возникнуть либо при $x=\beta/\bar{X}_{nB}$ (рис. 3, а), либо при $x=\bar{X}_{nA}$ (рис. 3, б). В первом случае (малые A) условие наступления гель-эффекта, как нетрудно увидеть из уравнений (2.5), (2.3) и (1.6)

$$B_{kp}=B^*, \quad (2.6)$$

т. е. предварительно растворенный полимер никакого влияния на начало наступления гель-эффекта не оказывает. График $B_{kp}(A)$ представляет собой прямую, параллельную оси абсцисс. Во втором случае (большие A) имеем

$$\frac{A}{B^*} + \frac{B_{kp}}{B^*} e^{-\frac{\bar{X}_{nA}}{\bar{X}_{nB}}} \left(1 + \frac{\bar{X}_{nA}}{\bar{X}_{nB}} \right) = \left(\frac{\bar{X}_{nB}}{\bar{X}_{nA}} \right)^{\beta} (\beta')^{\beta} e^{-\beta'} (1 + \beta'), \quad (2.7)$$

т. е. получаем линейную зависимость $B_{kp}(A)$, но теперь B_{kp} существенно меняется с ростом A (рис. 3, б).

Переход от (2.6) к (2.7) происходит при $A=A^*$, что соответствует $\varphi^{(1)}=\varphi^{(2)}$. Из (2.5) получаем при A^* выражение

$$\frac{A^*}{B^*} = \frac{2}{e} \left(\frac{\bar{X}_{nB}}{\bar{X}_{nA}} \right)^{\beta} - e^{-\frac{\bar{X}_{nA}}{\bar{X}_{nB}}} \left(\frac{\bar{X}_{nA}}{\bar{X}_{nB}} + 1 \right) \quad (2.8)$$

При $A < A^*$ имеем (2.6), при $A > A^*$ получаем выражение (2.7). Аналогично можно получить зависимости $B_{kp}(A)$ для второй модели и для случая, когда полимер A распределен по Флори.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
2. Cardenas J. N., O'Driscoll K. F. High-Conversion Polymerization. I. Theory and Application to Methyl Methacrylate.— J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 4, p. 883.
3. Abuin E., Lizz E. A. Methyl Methacrylate Polymerization at High Conversion. II. Factors Determining the Gel Effect.— J. Macromolec. Sci. Chem., 1977, v. A11, № 2, p. 287.
4. Turner D. T. Autoacceleration of Free-Radical Polymerization. 1. The Critical Concentration.— Macromolecules, 1977, v. 10, № 2, p. 221.
5. Lee H. B., Turner D. T. Autoacceleration of Free-Radical Polymerization. II. Methyl Methacrylate.— Macromolecules, 1977, v. 10, № 2, p. 226.
6. Lachinov M. B., Simonyan R. A., Georgieva T. G., Zubov V. P., Kabanov V. A. Nature of Gel Effect in Radical Polymerization.— J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 2, p. 613.
7. Лачинов М. Б., Древаль В. Е., Касаикин В. А., Симонян В. А., Шипулина Н. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. Взаимосвязь структурообразования и кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии $ZnCl_2$ на глубоких степенях превращения.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 741.
8. Balke S. T., Hamielec A. E. Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate.— J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 3, p. 905.
9. Brooks B. W. Viscosity Effects in the Free-Radical Polymerisation of Methyl Methacrylate.— Proc. Roy. Soc., 1977, v. 357, № 2, p. 183.
10. Dionisio J., Mahabadi H. K., O'Driscoll K. F., Abuin E., Lissi E. A. High-Conversion Polymerisation. IV. A Definition of the Onset of the Gel Effect.— J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 7, p. 1891.
11. Daoud M., Cotton J. P., Farnoux B., Jannink G., Sarma G., Benoit H., Duplessix R., Picot C., de Gennes P. G. Solutions of Flexible Polymers. Neutron Experiments and Interpretation.— Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 804.
12. De Gennes P. G. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles.— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 2, p. 572.
13. De Gennes P. G. Dynamics of Entangled Polymer Solutions. I. The Rouse Model.— Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 587.
14. Klein J. The Onset of Entangled Behavior in Semidilute and Concentrated Polymer Solutions.— Macromolecules, 1978, v. 11, № 5, p. 582.
15. Хохлов А. Р. Диаграмма состояний изотропного раствора полугибкоцепных макромолекул вблизи θ -точки.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2754.
16. Daoud M., Jannink G. Temperature-Concentration Diagram of Polymer Solutions.— J. Phys., 1976, v. 37, № 7–8, p. 973.
17. Кучанов С. И., Половецкая Е. С. К теории радикальной полимеризации на «жизненных» цепях.— Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 5, с. 1147.

18. *Garina E. S., Olenin A. V., Zubov V. P., Kuchanov S. I., Povoloskaya E. S., Kabanov V. A.* Study of Kinetic Regularities and Mechanism of Methyl Methacrylate Radical Polymerization in the Presence of Orthophosphoric Acid.— J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 9, p. 2199.

Институт прикладной
физики АН СССР

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.IV.1980

ON THE GEL-EFFECT MECHANISM IN RADICAL POLYMERIZATION

*Bityurin N. M., Genkin V. N., Zubov V. P.,
Latchinov M. B.*

S u m m a r y

A method of gel-effect description based on the conception about the change of the character of diffusion of macromolecules in moderately concentrated solutions with increasing of conversion is proposed taking the non-equivalence of contacts of macromolecules of various length into account. A threshold of gel-effect is discussed in details, as it can be analyzed separately from other stages. The dependence of the threshold on the MMD of a polymer formed before gel-effect manifestation is considered. The conditions of gel-effect display during polymerization of methyl methacrylate estimated from model proposed correspond to experimental data. On the basis of this model some conclusions about the autoacceleration in systems containing the polymer with bimodal distribution are discussed which can be used for experimental checking and correction of a model.