

8. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П., М.: Химия, 1980, с. 9.
9. Попов В. П., Неткач Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 439.
10. Поддубный В. И., Баранов В. Г., Френкель С. Я., Леоско Е. А. Высокомолек. соед. Б., 1979, т. 21, № 11, с. 818.

Поступила в редакцию  
16.VI.1981

УДК 541.64:542.952

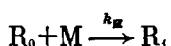
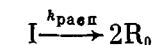
## РЕКОМБИНАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ РАДИКАЛОВ И СИНТЕЗ ПОЛИМЕРА В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОГО ИМПУЛЬСНОГО ИНИЦИРОВАНИЯ

*Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Смирнова И. М.,  
Соколов В. В.*

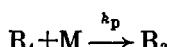
При рассмотрении кинетики радикальной полимеризации чаще всего предполагают, что константы скорости обрыва цепи не зависят от размера радикалов, однако в экспериментах [1] скорость полимеризации растет при увеличении интенсивности инициирования медленнее, чем предсказывает теоретический анализ. Это обстоятельство связано с тем, что реакция обрыва при радикальной полимеризации лимитируется диффузией, и естественно, что для коротких первичных радикалов, вышедших из клетки растворителя, константа скорости обрыва оказывается больше, чем для макрорадикалов. Исследование процессов рекомбинации первичных радикалов при непрерывном инициировании [2] осложнено из-за относительно малой концентрации коротких радикалов, однако выявление этих эффектов можно существенно упростить, если воспользоваться методикой периодического импульсного инициирования, которая разработана [3] для управления ММР полимера. Действительно, при интенсивном периодическом импульсном инициировании непосредственно после подачи импульса в системе находятся практически лишь первичные радикалы, которые растут в периоды между импульсами, причем по мере роста длины радикалов уменьшается их концентрация за счет процессов обрыва [4]. В связи с этим в силу большей концентрации коротких радикалов вклад процессов их рекомбинации в кинетику полимеризации здесь оказывается более существенным.

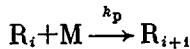
Цель настоящей работы — анализ кинетики полимеризации в условиях периодического импульсного инициирования при учете эффектов рекомбинации первичных радикалов, а также экспериментальное определение некоторых количественных характеристик первичной рекомбинации при полимеризации метилметакрилата (ММА).

Анализ эффектов первичной рекомбинации проведен в рамках кинетической схемы процесса, предложенной в работе [2]  
инициирование

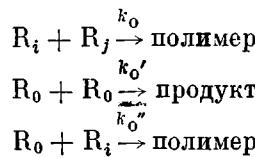


рост цепи





обрыв цепи



Здесь I — инициатор, M — мономер,  $R_0$  — первичный радикал,  $R_i$  — радикал, содержащий  $i$  звеньев мономера,  $k$  — константы скорости процессов распада, инициирования, роста и обрыва.

Уравнения, описывающие такой процесс, имеют вид

$$\frac{dr}{dt} = -k_u r m - k_o'' r R - k_o' r^2 + f(t) \quad (1)$$

$$\frac{dR}{dt} = -k_o R^2 - k_o'' r R + k_u r m \quad (2)$$

Здесь  $r = [R_0]$ ;  $m = [M]$ ;  $R = \sum_{i=1}^{\infty} [R_i]$ ,  $f(t)$  — скорость инициирования,

зависящая от времени. Концентрация мономера  $m$  предполагается постоянной при низких степенях конверсии, точнее величиной, изменяющейся во времени медленнее по сравнению с  $R$  и  $r$ .

Система (1), (2) решена в работе [3] для случая стационарного инициирования ( $f = \text{const}$ ) при относительно низкой скорости инициирования ( $r \ll R$ ), что позволило пренебречь авторам этой работы слагаемым  $k_o' r^2$  по сравнению с  $k_o'' R r$  в уравнении (1). Сопоставление теории и эксперимента для MMA в работе [3] приводит к значению  $k_o'' \approx 10^{10}$  л/моль·с, много большему обычно наблюдаемого значения  $k_o \approx 10^7$  л/моль·с, и близкому к максимальным значениям для реакций, контролируемых трансляционной диффузией.

В нестационарном случае импульсного инициирования, когда  $f(t) = r_i \delta(t-nT)$  [4] ( $r_i$  — концентрация радикалов, создаваемая импульсом света,  $T$  — период следования импульсов,  $n$  — число импульсов за время  $t$ ,  $\delta(x)$  — дельта-функция), можно найти приближенное решение системы (1) и (2). Для этого воспользуемся тем, что спустя время  $\tau \approx (k_u m)^{-1} \ll T$  после воздействия импульса практически все радикалы  $R_0$  либо рекомбинируют, либо вырастают и превратятся в радикалы  $R_i$  (см. схему реакций). Тогда при  $t < \tau$  можно считать  $r \gg R$ , а при  $\tau < t < T$  полагать  $r \ll R$ . Полученные для обоих случаев решения можно «шить», находя постоянную интегрирования из условия равенства этих решений в точке  $t = \tau$ . Тогда из уравнения

$$\frac{dm}{dt} = -k_p m R \quad (3)$$

получается выражение для скорости полимеризации  $v$

$$v = \frac{k_p}{k_o T} \ln \left[ 1 + \frac{k_o T k_u m}{k_o''} \cdot \left( 1 - \frac{1}{\left( 1 + \frac{k_o' r_i}{k_u m} \right)^{k_o'''/k_o'}} \right) \right] \quad (4)$$

При выводе (4) учитывалось, что  $k_o', k_o'' \gg k_o$ , а убыль количества мономера за период между импульсами  $\Delta m \ll m$ .

Легко видеть, что при относительно низких скоростях инициирования, т. е. когда  $k_o'r_i/k_{\text{и}}m \ll 1$ , из выражения (4) получается выражение для скорости полимеризации

$$v = \frac{k_p}{k_o T} \ln(1 + k_o r_i T), \quad (5)$$

найденное в работе [4]. В противоположном случае, когда в момент импульса рождается большое количество радикалов, т. е.  $k_o'r_i/k_{\text{и}}m \gg 1$ , выражение (4) вообще не зависит от  $r_i$

$$v = \frac{k_p}{k_o T} \ln \left( 1 + \frac{k_o T k_{\text{и}} m}{k_o''} \right) \quad (6)$$

Таким образом, из приведенных результатов следует, что эффекты первичной рекомбинации приводят к «насыщению» скорости реакции при увеличении количества первичных радикалов в системе. Изменяя концентрацию радикалов  $r_i$  в широких пределах можно из экспериментальной зависимости  $v(r_i)$  определить значения констант скорости первичной рекомбинации  $k_o'$  и  $k_o''$ , точнее  $k_o'/k_{\text{и}}$  и  $k_o''/k_{\text{и}}$ .

Экспериментально исследовали зависимость скорости полимеризации MMA при низких степенях конверсии от концентрации первичных радикалов в условиях импульсного инициирования с диацетилом в качестве фотонициатора. Для облучения использовали систему оптической накачки

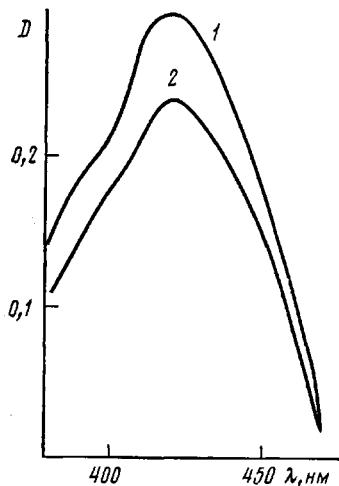


Рис. 1

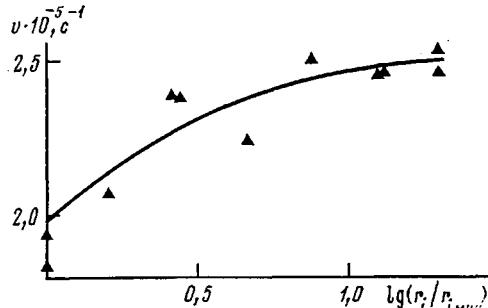


Рис. 2

Рис. 1. Изменение оптической плотности раствора диацетила в MMA в процессе облучения: 1 – исходный раствор,  $2,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л, толщина слоя 0,45 см; 2 – то же через 15 мин облучения

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации MMA от концентрации первичных радикалов, создаваемых за импульс. Минимальная концентрация радикалов  $r_{i, \text{min}} = 7 \cdot 10^{-7}$  моль/л

импульсного частотного лазера с периодом следования импульсов 1,2 с, плотностью потока световой энергии импульса в полосе поглощения диацетила 0,25 Дж/см<sup>2</sup> и длительностью импульса  $5 \cdot 10^{-4}$  с, что соответствует интенсивности  $1,1 \cdot 10^{20}$  квантов/см<sup>2</sup>·с. Для исключения влияния ультрафиолетовой компоненты излучения, которая может приводить к инициированию через мономер или полимер, свет от лампы отфильтровывался 0,5 см

слоем 20%-ного водного раствора  $\text{NaNO}_2$ . Концентрацию первичных радикалов при неизменной концентрации инициатора варьировали путем уменьшения энергии светового импульса нейтральными светофильтрами различной плотности. Эксперимент проводили при температуре  $20 \pm 0,05^\circ$ .

Концентрацию первичных радикалов, создаваемых за один импульс, рассчитывали из расхода инициатора в процессе облучения по изменению оптической плотности раствора в максимуме поглощения диацетила по формуле  $r_i = 2\Delta C = 2(D_1 - D_2)/\epsilon l n$ , где  $\Delta C$  — изменение концентрации диацетила,  $D_1$  и  $D_2$  — начальное и конечное значения оптической плотности после воздействия  $n$  импульсов,  $l$  — толщина реактора,  $\epsilon = 22,4 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$  — мольный коэффициент поглощения диацетила. На рис. 1 представлены спектры поглощения исходного раствора диацетила в MMA и того же раствора через 15 мин облучения с максимальной интенсивностью. Из этих данных находим, что при максимальной интенсивности  $r_i = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ .

Скорость полимеризации определяли из наклона прямой, выражающей зависимость степени конверсии от времени методом наименьших квадратов. Степень конверсии, определяемая дилатометрически, не превышала в опытах 2%.

На рис. 2 показана зависимость скорости полимеризации от концентрации первичных радикалов, создаваемых за один импульс. Здесь же представлена теоретическая кривая, соответствующая формуле (5). Значения входящих в выражение (5) параметров рассчитывали на ЭВМ методом наименьших квадратов. В результате расчетов оказалось, что минимальное среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от кривой достигается при следующих значениях входящих в выражение (5) констант:  $k_p = 235 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ ,  $k_o = 2,45 \cdot 10^7 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ ,  $k'_o/k_{ii} = k''_o/k_{ii} = 1,24 \cdot 10^7$ . Как видно из рисунка, эксперимент в общем соответствует предсказаниям теории, эффект насыщения скорости полимеризации выражен достаточно четко.

Совпадение значений  $k'_o$  и  $k''_o$  отражает специфику импульсного инициирования в условиях эксперимента. Действительно, с момента воздействия импульса до времен  $t \approx \tau \ll T$  в системе присутствуют только первичные радикалы  $R_o$  и радикалы  $R_i$ , длина которых составляет всего одно или несколько звеньев. Поэтому определяемые трансляционной диффузией скорости рекомбинации радикалов  $R_o$  друг с другом  $k'_o$  и рекомбинации  $R_o$  с  $R_i$  ( $k''_o$ ) должны быть примерно равны, что и подтвердил эксперимент. При  $t > \tau$  в системе остаются только радикалы  $R_i$ , причем в каждый момент времени  $t$  их длина в среднем равна  $t/k_p m$  [4]. Период повторения импульсов в эксперименте был таков, что к моменту прихода следующего импульса основная масса радикалов  $R_i$  успевала рекомбинировать, и вся последовательность повторялась сначала.

Таким образом, в результате исследования особенностей кинетики полимеризации при импульсном инициировании удается измерить константу скорости обрыва коротких радикалов друг с другом  $k_{ok}$ . При стационарной полимеризации в системе всегда присутствуют длинные макрорадикалы, причем  $R \gg r$ , поэтому измеряемая при этом константа скорости первичной рекомбинации определяет скорость обрыва коротких радикалов на длинных  $k_{od}$ . Вообще говоря,  $k_{ok}$  и  $k_{od}$  разные величины.  $k_{od}$  определялось для MMA при инициировании ДАК в работе [3]; полученное значение  $k_{od}/k_{ii} = 7 \cdot 10^7$  несколько больше, чем значение  $k_{ok}/k_{ii}$ , полученное в нашем эксперименте. Исходя из найденной величины  $k_{ok}/k_{ii}$  легко оценить величину  $r_i$ , при которой эффекты первичной рекомбинации существенно сказываются на кинетике реакции. Действительно, как отмечалось выше, при  $k'_o r_i / k_{ii} m > 1$  скорость практически перестает зависеть от концентрации первичных радикалов. Отсюда имеем  $r_i > 8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ .

Итак, первичная рекомбинация ограничивает эффективное значение концентрации радикалов в системе величиной  $k_{im}/k'_o$ . Следовательно, для создания высоких концентраций радикалов, при которых особенно подчеркивается специфика импульсного инициирования, необходимо применять

сравнительно высокомолекулярные инициаторы, в случае которых скорость диффузии первичных радикалов понижена.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnston R. Trans. Faraday Soc., 1959, v. 55, № 440, p. 1415.
2. Mähabadi H. Kh., Meyerhoff G. Europ. Polymer J., 1979, v. 55, p. 607.
3. Александров А. П., Генкин В. Н., Китай М. С., Смирнова И. М., Соколов В. В. Квантовая электроника, 1977, т. 4, № 5, с. 876.
4. Генкин В. Н., Соколов В. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 1, с. 94.

Институт прикладной физики АН СССР

Поступила в редакцию  
24.VII.1984

УДК 541(64+24)

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПРИБЛИЖЕНИЯ К РАВНОВЕСИЮ В УЛЬТРАЦЕНТРИФУГЕ

Уразов Н. И., Ковтуненко Л. В., Сигов О. В.

Возможность применения метода приближения к равновесию в ультрацентрифуге (метод Арчибальда) для определения ММ гомополимеров показана в ряде работ [1–3]. Метод приближения к равновесию дает ту же самую информацию о растворах полимеров, что и метод светорассеяния: средневесовую ММ и второй вириальный коэффициент. Применение метода приближения к равновесию к растворам сополимеров описано в литературе недостаточно [4]. Цель данной работы — проверить применимость метода приближения к равновесию в растворах статистических бутадиен-стирольных сополимеров (СКС).

Значения ММ пропорциональны частному от деления градиента концентрации на концентрацию у мениска или дна ячейки соответственно. Величина ММ, рассчитанная по этому методу, зависит еще от продолжительности опыта и концентрации раствора. Сначала определяли величину кажущейся молекулярной массы  $M_{\text{каж}}$  от времени. Из серии зависимости  $M_{\text{каж}} - t$ , взятых за различный промежуток времени  $t$ , можно определить  $M_{\text{каж}}$ , экстраполируя их к  $t \rightarrow 0$ . Концентрационная зависимость  $M_{\text{каж}}$ , согласно теории Фудзиты [3], выражается при помощи уравнения

$$\frac{1}{M_{\text{каж}}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c + \dots,$$

где  $M_w$  — средневесовая ММ и  $A_2$  — второй вириальный коэффициент.

При расчетах по методу приближения к равновесию наиболее важный момент — определение ординаты на линии мениска. Ординату определяли путем нахождения места пересечения кривой градиентов с линией мениска. Эта линия часто вблизи мениска поднимается круто вверх и трудно бывает точно установить место пересечения. Для нахождения места пересечения можно величины, равные  $\frac{1}{r} \cdot \frac{dc}{dr}$ , отложить на графике в зависимости от  $r^2$  и проэкстраполировать к  $r$ , соответствующему значениям  $r$  на линии мениска, как было показано в работе [5].