

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:542.952

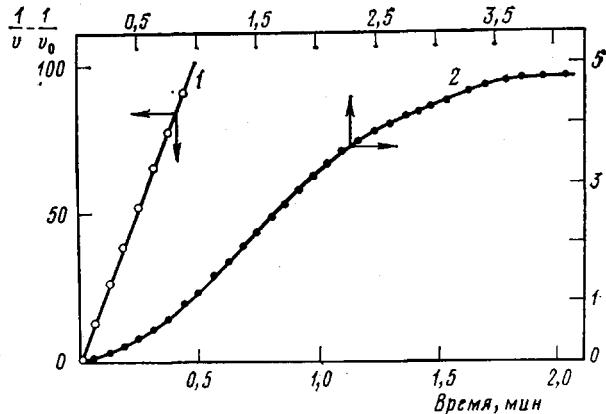
О МЕХАНИЗМЕ БИМОЛЕКУЛЯРНОГО ОБРЫВА ЦЕПЕЙ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ГЛУБОКИХ КОНВЕРСИЯХ

*Ефимов А.Л., Дьячков А.И., Кучанов С.И.,
Зубов В.П., Кабанов В.А.*

При изучении фотоинициированной радикальной полимеризации метилметакрилата в массе обнаружено, что после выключения источника инициирования при конверсиях выше точки начала автоускорения (10–15%) скорость реакции не падает до нуля. В начале послесветового периода она резко снижается и через 15–25 мин достигает практически постоянного значения, которое сохраняется затем почти до предельных степеней превращения (~80% при комнатной температуре). Кинетику полимеризации регистрировали с помощью высокочувствительной фототермографической установки, аналогичной описанной в работе [1], с использованием специальной методики расчета, позволяющей учесть инерционность установки. Измерения молекулярных масс, которые близки к величине 10^6 , и ММР полимера показали, что на стадии постполимеризации образуются макромолекулы со степенью полимеризации, более чем вдвое превышающей ту, которую имеет полимер, образовавшийся в условиях непрерывного освещения к моменту выключения источника инициирования. Существенно, что продукты постполимеризации характеризуются бимодальным ММР, высокомолекулярный максимум которого смешается вправо и одновременно возрастает по интенсивности с увеличением конверсии. Это показывает, что постполимеризация не является результатом фонового инициирования. Стационарная скорость постполимеризации зависит от конверсии, при которой прекращается инициирование, и может достигать одной десятой от скорости, соответствующей моменту выключения источника света. Таким образом, речь идет о явлении незатухающей постполимеризации, протекающей на долгоживущих макрорадикалах в гомогенной системе. Иными словами, после выключения источника инициирования часть радикалов погибает, а остальные продолжают расти по механизму «живых цепей».

Существование негибнущих макрорадикалов в описанной системе не может быть объяснено в рамках классических представлений о механизме бимолекулярного обрыва радикалов в процессе гомофазной полимеризации [2]. Расчет кинетики постполимеризации с использованием имеющихся в литературе значений констант бимолекулярного обрыва показывает, что после выключения источника инициирования скорость процесса по истечении промежутка времени, превышающего 40 мин, должна практически обращаться в ноль. Обнаруженное явление удается объяснить, если

воспользоваться представлениями о зависимости константы скорости квадратичного обрыва цепи от степени полимеризации макрорадикалов. Теоретически показано [3], что решение кинетических уравнений радикальной полимеризации приводит к незатухающему постэффекту в случае, когда коэффициент диффузии макрорадикала убывает с ростом его степени полимеризации P быстрее, чем P^{-1} . Согласно современным представлениям о природе диффузии макромолекул в умеренно разбавленных растворах полимеров коэффициент диффузии макромолекул пропорционален P^{-2} [4], что является достаточным условием для появления незатухающего постэффекта. В области малых конверсий, которая соответ-



Кинетические данные по постполимеризации метилметакрилата при 50° в массе при исходной степени превращения 7 (1) и 35% (2); v и v_0 — текущая скорость и скорость полимеризации в момент выключения источника инициирования (% / мин)

ствует разбавленному раствору полимера, скорость бимолекулярного обрыва определяется сегментальной диффузией макрорадикалов и практически не зависит от их длины [5]. В этой области, согласно экспериментальным данным, незатухающий постэффект не наблюдается, а падение скорости после выключения источника инициирования хорошо описывается кинетическим уравнением второго порядка, соответствующим бимолекулярному обрыву (рисунок, прямая 1). Отношение констант скорости роста и обрыва, полученное из прямой 1 на рисунке, совпадает с лит. данными [2] ($k_p/k_o = 5,2 \cdot 10^{-5}$, 50°). Если, однако, источник инициирования выключается при конверсиях, превышающих начало автоускорения, то в координатах второго порядка спрятываются лишь начальные участки кинетических кривых, а затем устанавливается постоянное значение скорости реакции (рисунок, кривая 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Арулин В. И., Ефимов Л. И. Труды по химии и химич. технология, 1970, № 2, с. 74.
2. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. М.: Наука, 1966.
3. Кучанов С. И., Поволоцкая Е. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 5, с. 1147.
4. De Gennes P. G. Scaling Concepts in Polymer Physics. USA: Cornell, Univ. Press., 1979.
5. Fisher J. P., Mucke J., Schulz G. V. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 1077.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии полимеров им. В. А. Каргина
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило в редакцию
16.VII.1981