

УДК 541(64+127+64)

**ВЛИЯНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ
МЕРКАПТАНОВ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА
И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ**

***Подосенова Н. Г., Лачинов М. Б., Ревнов Б. В., Череп Е. И.,
Зубов В. П., Буётэв В. П.***

Описана оригинальная методика определения констант скоростей расхода и передачи цепи для регуляторов ММ в процессе полимеризации виниловых мономеров. Приведены значения этих величин для меркаптанов различного строения. Изучено влияние реакционной способности меркаптанов и мономеров на характер изменения скорости процесса и ММР продуктов полимеризации. Предложены координаты для описания изменения скорости процесса с конверсией мономера, инвариантные к температурно-временным параметрам процесса.

Меркаптаны приобрели практическую ценность в процессах полимеризации в качестве регуляторов длины цепи (или «агентов» передачи цепи). Практически ни один технологический процесс не обходится без введения в полимеризационную систему меркаптанов. Исследование влияния этих веществ на кинетику процесса и ММР продукта посвящены работы [1–5].

В настоящей работе проведен анализ влияния концентрации и кинетических параметров меркаптанов на скорость процесса и ММР продуктов полимеризации метилметакрилата (ММА) и стирола. Также проведено определение константы передачи цепи на регулятор C_s и константы скорости расхода регулятора $k_{\text{расх}} s$ с использованием метода разностных хроматограмм. Подобные исследования отсутствуют в литературе. Предпосылкой для решения поставленной задачи являются ранее развитые авторами методы анализа ММР в терминах констант скоростей элементарных реакций [6].

Исследования выполнены на примере термической (120°) и инициированной полимеризации стирола в присутствии *n*-бутилмеркаптана (БМ), *трет*-октилмеркаптана (ОМ), *n*-лаурилмеркаптана (ЛМ), *трет*-декилмеркаптана (ДМ), дифенилпентатиола (ДФПТ), *трет*-додецилмеркаптана (ДДМ) и *трет*-пентадецилмеркаптана (ПДМ) при 75° в присутствии перекиси бензоила (ПБ).

Исследованы также продукты инициированной полимеризации MMA при 60° в присутствии ЛМ, перекиси лаурила (ПЛ).

Детальное описание методики очистки мономеров, проведения полимеризации и определения конверсии дано в работах [7–9]. Анализ ММР выполнен методом ГПХ с использованием методик, описанных в работах [10, 11].

Для расчета значений C_s и $k_{\text{расх}} s$ в настоящей работе была разработана следующая методика, в основе которой лежит анализ зависимости доли реакции передачи цепи на регулятор W_s от времени протекания процесса τ . Величина W_s вычисляется по соотношению

$$W_s = 1 - \frac{1/P_{nX_0}}{1/P_{nXS}}, \quad (1)$$

где P_{nX_0} , P_{nXS} – значения «мгновенной» среднечисленной степени полимеризации продукта, образующегося в заданном инкременте конверсий в отсутствие (0) и присутствии меркаптана (S). С другой стороны, величина W_s определяется кинетическими параметрами реакции передачи цепи, согласно [12], по следующему соотношению:

$$W_s = P_{nXS} \cdot C_s \frac{[S]_0}{[M]_0} \frac{e^{-k_{\text{расх}} S t}}{1 - X} \\ k_{\text{расх}} S = k_s y_0, \quad (2)$$

$$y_0 = (2fk_{\text{расх}} [I]_0/k_0)^{0.5},$$

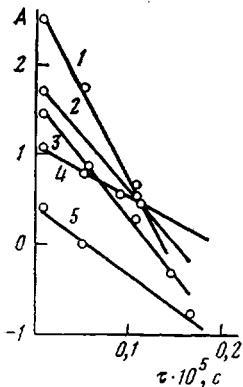


Рис. 1

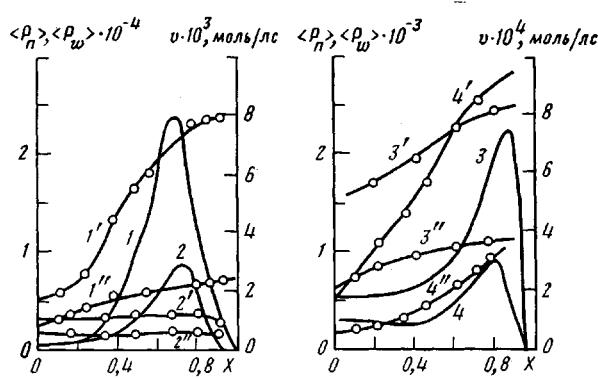


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $A = \ln\left(\frac{W_s[M]_0(1-X)}{P_n x [S]_0}\right)$ от τ при полимеризации стирола

при 75° в присутствии ПБ ($1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и меркаптана ($6 \cdot 10^{-3}$ моль/л): 1 – БМ, 2 – ОМ, 3 – ДФПТ, 4 – ПДМ, 5 – ДМ

Рис. 2. Зависимость v (1–4), $\langle P_w \rangle$ (1'–4') и $\langle P_n \rangle$ (1''–4'') от X при инициированной полимеризации MMA (1, 2) при 60° в присутствии ПЛ ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и стирола (3, 4) при 75° в присутствии ПБ ($1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л). $[I]_M = 0$ (1, 3), 10^{-2} (2), $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л (4)

где $[S]_0$, $[M]_0$, $[I]_0$ – начальные концентрации меркаптана, мономера и инициатора; k_p , k_S , k_o – константы скорости роста, передачи на S-агент и обрыва; $k_{\text{расп}}$ – константа распада инициатора; f – его эффективность; X – конверсия. Из уравнения (2) следует, что зависимость W_s от τ в координатах

$$\ln\left(\frac{W_s[M]_0(1-X)}{P_n x [S]_0}\right) - \tau$$

является линейной функцией τ (рис. 1), параметры которой (a и b) связаны со значениями C_S и $k_{\text{расп}} S$ следующим образом:

$$a = \ln C_S; \quad b = -k_{\text{расп}} S,$$

где a – отрезок, отсекаемый на оси ординат при $\tau=0$; b – тангенс угла наклона этой зависимости. Для определения C_S и $k_{\text{расп}} S$ описанным методом необходимо и достаточно провести анализ ММР двух серий образцов, различающихся по степени конверсий и содержанию агента передачи цепи. Данная методика была использована для определения C_S и $k_{\text{расп}} S$ для ряда меркаптанов при полимеризации стирола и MMA (таблица). Корректность методики следует из хорошего совпадения значений для ЛМ при полимеризации стирола и метилметакрилата, определенных в этой

Значения C_S и $k_{\text{расп}} S$ при радикальной полимеризации MMA и стирола

Мономер	Меркаптан	T°	Инициатор	C_S	k_{pS}
MMA	ЛМ	60	ПЛ	$0,4 \pm 0,06$	–
Стирол	ЛМ	75	ПБ	$11 \pm 1,6$ (15 [8])	1,3
	БМ	75	ПБ	$11 \pm 1,6$	1,3
	ОМ	75	ПБ	$5,4 \pm 0,8$	0,76
	ДФПТ	75	ПБ	$6 \pm 0,9$	0,6
	ПДМ	75	ПБ	$1,5 \pm 0,3$	0,2
	ДМ	75	ПБ	$2,4 \pm 0,4$	–
	ДДМ	75	ПБ	$2,9 \pm 0,4$	0,52
	ЛМ	120	–	$10 \pm 1,5$ (11,4 [7])	1,24
	БМ	120	–	13 ± 2 (22 [7])	1,34
	ОМ	120	–	$4,5 \pm 0,7$ (4,3 [7])	0,96
	ДДМ	120	–	$2,3 \pm 0,4$	0,66

работе с имеющимися в литературе [7, 8]. Методика расчета $k_{\text{расп}}$ справедлива в области конверсий, где выполняется принцип квазистационарности по числу радикалов y_0 . Ошибка определения C_s оцененная из анализа ошибок экспериментальных данных, используемых для ее расчета, составляет 15%.

Анализ параметров, определяющих изменение скорости и среднечисленной степени полимеризации с глубиной превращения мономера. На рис. 2 приведена зависимость скорости процесса v , $\langle P_w \rangle$ и $\langle P_n \rangle$ ¹ продуктов инициированной полимеризации MMA в присутствии ЛМ от конверсии. Видно, что v сложным образом зависит от X и концентрации ЛМ. На начальных стадиях процесса, до наступления гель-эффекта присутствие ЛМ не влияет на величину v , что указывает на отсутствие ингибирующего эффекта ЛМ. В области конверсий, где наблюдается гель-эффект, присутствие ЛМ понижает величину v в 2,5–3 раза, но тем не менее полностью не уничтожает гель-эффект. Также из рис. 2 видно, что $\langle P_w \rangle$ и $\langle P_n \rangle$ в присутствии ЛМ уменьшаются во всем интервале X , при этом в области гель-эффекта ($X > 0,2$) отсутствует резкий рост $\langle P_w \rangle$, наблюдаемый при полимеризации в отсутствие ЛМ (кривые I' , I''). Однако в отличие от описанного характера зависимости $\langle P_n \rangle$, $\langle P_w \rangle$ от X при полимеризации стирола в условиях, идентичных полимеризации MMA, наблюдается рост $\langle P_n \rangle$ и $\langle P_w \rangle$ с X при $X > 0,1$. Также отличается и характер зависимости $v-X$: как видно из рис. 2, скорость полимеризации стирола в присутствии ЛМ понижается уже в начальный момент процесса.

Для анализа наблюдаемого различия были использованы известные из теории радикальной полимеризации соотношения для v и P_n в терминах констант скоростей элементарных реакций, справедливых в области малых X , когда можно пренебречь изменением концентраций реагентов и констант скоростей

$$v = k_p [M]_0 (2f k_{\text{расп}} [I]_0 / k_o)^{0,5} \quad (3)$$

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_o^{0,5}}{k_p} \frac{\sqrt{2f k_{\text{расп}} [I]_0}}{[M]_0} + C_m + C_n \frac{[I]_0}{[M]_0} + C_s \frac{[S]_0}{[M]_0} \quad (4)$$

$$\left\langle \frac{1}{P_n} \right\rangle = \frac{1}{X} \int_0^X \frac{dx}{P_n}, \quad (5)$$

где C_m , C_n – отношения константы скорости передачи цепи на мономер и инициатор к константе скорости роста.

При использовании этих соотношений для анализа изменения v и $\langle P_n \rangle$ в области больших X необходимо провести учет изменений всех констант скоростей и концентрации реагентов, входящих в уравнения (3) и (4). Тогда, как было показано в работе [13], соотношения (3), (4) переходят в

$$v(X) = v_0 \varphi_1^{-1}(X) \varphi_2^{0,5}(X) (1-X) e^{-\frac{k_{\text{расп}} \tau}{2}} \quad (1') \quad (2') \quad (3') \quad (4')$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\langle P_n \rangle} = & C_m \left(1 - \frac{a' X}{2} \right) + C_s \frac{[S]_0}{[M]_0} \frac{1}{X} \int_0^X \frac{1-a' X'}{1-X'} \cdot e^{-k_s \tau} dX' + \\ & + \frac{1+\lambda}{2} \cdot \frac{\sqrt{f k_{\text{расп}} [I]_0}}{[M]_0} \frac{\sqrt{k_o}}{k_p} \frac{1}{X} \cdot \int_0^X \frac{e^{-\frac{k_{\text{расп}} \tau}{2}}}{1-X'} \cdot \varphi_2(X') \varphi_1(X') dX', \end{aligned} \quad (7)$$

где X' – текущее значение конверсии; $\varphi_1(X)$, $\varphi_2(X)$ – убывающие функции, описывающие уменьшение $k_o^{0,5}/k_p$ и $f k_{\text{расп}}$ с X , параметры которых зависят от условий процесса и ММ образующихся продуктов.

¹ Знак $\langle \rangle$ означает «накопленную» ММ к данному значению X .

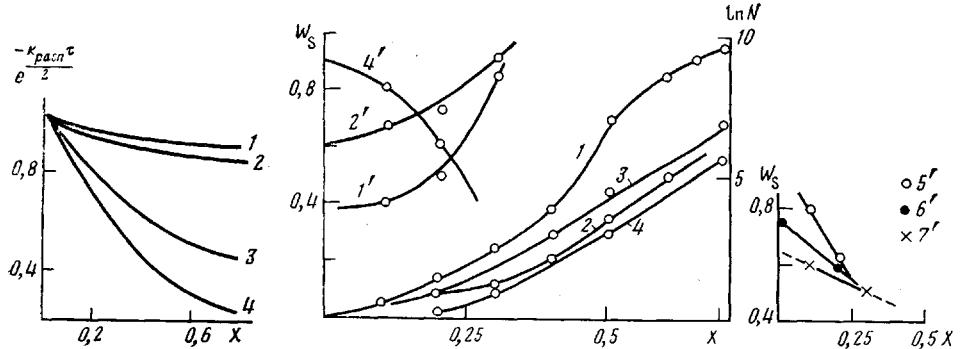


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $e^{-\frac{k_{\text{расп}} \tau}{2}}$ от X при полимеризации ММА (1, 2) и стирола (3, 4). Условия реакции те же, что и на рис. 2

Рис. 4. Зависимость W_s ($1', 2', 4'-7'$) и $(N = [(k_o/k_p^2)_o/(k_o/k_p^2)_x])$ (1-4) от X при инициированной полимеризации ММА (1, 2) и стирола (3, 4, 4'-7') в присутствии ЛМ ($4'$), БМ ($5'$), ОМ ($6'$), ДДМ ($7'$)

Для описания зависимости C_s и C_m от X использованы эмпирические соотношения, полученные нами ранее для процесса полимеризации стирола [14]:

$$C_m = C_{m_0} (1 - a'X); \quad C_s = C_{s_0} (1 - a'X); \quad a' = 0,45$$

В соотношении (6) сомножители $2'$ и $4'$ убывают с X , при этом степень убывания четвертого зависит от времени процесса τ (рис. 3), а второго – от вязкости полимеризационной системы [15], т. е. ММ образующегося продукта в рассматриваемом интервале конверсий. Первый сомножитель, как известно [15], возрастает с X , при этом степень его возрастания зависит от тех же параметров, что и второго сомножителя, но в еще большей мере. В результате характер изменения v с X зависит от соотношения скорости убывания и возрастания сомножителей.

Для инициированной полимеризации виниловых мономеров в отсутствие агентов передачи цепи характер изменения $\langle P_n \rangle$ с X при $X \leq 0,5$ в основном определяется третьим слагаемым. В области глубоких степеней превращения мономера, когда значение константы скорости обрыва достигает значений близких нулю, основную роль будут играть слагаемые, описывающие вклад реакций передачи цепи на мономер и инициатор.

Учитывая сложный характер зависимостей подынтегральных множителей уравнения (7) от времени и конверсии, не представляется возможным взять интеграл в общем виде. Тем не менее изменение третьего слагаемого достаточно легко проследить, изучая изменение подынтегрального выражения от X . Множители подынтегрального выражения убывают с X , поэтому интеграл будет меняться подобно подынтегральному выражению.

При этом множитель $(e^{-\frac{k_{\text{расп}} \tau}{2}})/(1 - X)$ возрастает с X , так как концентрация мономера уменьшается. Другой множитель в третьем слагаемом пропорционален $k_o^{0,5}$ (или $\varphi_1(X)$) и уменьшается с ростом X . Таким образом, так же как и в случае $v(X)$, изменение третьего слагаемого с X зависит от соотношения скорости увеличения $(e^{-\frac{k_{\text{расп}} \tau}{2}})/(1 - X)$ и уменьшения k_o .

Для инициированной полимеризации винильных мономеров в присутствии агентов передачи цепи большое значение уже при малых X будет иметь второе слагаемое. Оно понижает значение P_n . Роль его при высоких X зависит от скорости расхода S-агента в процессе полимеризации (рис. 4). Кроме того, присутствие передающего агента влияет на характер зависимости k_o/k_p^2 от X (рис. 4): с ростом концентрации ЛМ темп возрастания величины k_o/k_p^2 , уменьшается. При этом такое изменение характера за-

всемости k_o/k_p^2 с X для рассматриваемых случаев обусловлено различием значений $\langle P_w \rangle$ сравниваемых образцов. Таким образом, характер изменения $\langle P_n \rangle$ с X зависит как от соотношения скорости увеличения $(e^{-\frac{k_{\text{расп}}\tau}{2}})/(1-X)$, уменьшения k_o , так и вида зависимости W_s-X .

Влияние типа мономера. Различным сочетанием изменения значений $(e^{-\frac{k_{\text{расп}}\tau}{2}})/(1-X)$ и k_o с X можно объяснить ряд экспериментальных фактов. Так, влияние типа мономера уже проявляется на характере изменения W_s-X . Из рис. 4 видно, что при полимеризации MMA с ростом концентрации НЛМ возрастает доля реакции передачи цепи на НЛМ во всем интервале X , а при $X > 0,2$ эта реакция становится определяющей. В отличие от процесса полимеризации MMA при полимеризации стирола W_s с X уменьшается и при $X \geq 0,3$ (кривая 4, рис. 4) становится пренебрежимо малой.

Различный характер зависимости W_s от X при полимеризации MMA и стирола связан с различием значений k_s (таблица) и k_p (460 и 260 л/моль·с соответственно [15]). Последнее, в свою очередь, при равной скорости инициирования приводит к снижению скорости процесса более, чем в 1,5 раза и, как следствие этого, увеличению времени τ достижения данного значения конверсии. В результате соотношение концентраций НЛМ и мономера

$$([S]_o e^{-v_0 k_s \tau}) / ([M]_o (1-X)),$$

которое определяет величину W_s [соотношение (2)], также будет различным образом зависеть от X (и τ) для двух сравниваемых мономеров. Именно, при одном и том же значении X числитель всегда меньше в случае полимеризации стирола.

Таким образом, различный характер зависимости P_n и P_w продуктов полимеризации стирола и MMA от X обусловлен различием в значениях констант скоростей, определяющих скорость процесса и для сравниваемых мономеров значения параметров, определяющих степень изменения сомножителей в соотношении (6), существенно различны.

Так, при полимеризации стирола средневесовая молекулярная масса M_w в области $X=0,1-0,8$ изменяется в пределах $(150-250) \cdot 10^3$; $\eta = 0,5-5 \cdot 10^3$ сП, скорость полимеризации $(1,6-2,4) \cdot 10^{-4}$ моль/л·с (при $X=0,1-0,5$) и τ ($X=0,5$) составляет 7,5 ч. В то же время эти параметры при полимеризации MMA при сравниваемых условиях соответственно равны: $6,3 \cdot 10^5-2,3 \cdot 10^6$; $0,5-5 \cdot 10^7$ сП, $2,5 \cdot 10^{-3}-7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л·с, 3 ч.

Такое изменение этих параметров при переходе от стирола к MMA приводит к большему росту первого сомножителя уравнения (6), более быстрому уменьшению второго и более медленному убыванию четвертого. В результате при полимеризации MMA область конверсий, где возможно снижение v с X , сжата и составляет 0–0,1 в отсутствие НЛМ и 0–0,3 (0,4) в присутствии НЛМ ($3 \cdot 10^{-3}, 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Кроме того, ослабление степени зависимости k_o/k_p^2-X в присутствии НЛМ приводит к уменьшению роста первого сомножителя с X , что в результате приводит к увеличению конверсии начала автоускорения (X_{kp}). Это следует из рис. 2 и согласуется с ранее полученными данными [16].

В отличие от полимеризации MMA при полимеризации стирола (рис. 2, кривая 3) даже в отсутствие НЛМ на зависимости $v-X$ четко выражена область X , где имеет место снижение v с X , граничные значения X соответственно равны 0 и 0,3. В присутствии НЛМ верхняя граница этой области сдвигается в область больших X и составляет 0,4 (кривая 4, рис. 2). Это обусловлено тем, что M_w продуктов полимеризации стирола значительно ниже, чем в случае MMA. В результате при полимеризации стирола увеличивается степень снижения четвертого сомножителя из-за увеличения τ при данном значении X .

Таким образом, отмеченное отличие характера зависимости скорости процесса полимеризации стирола в присутствии НЛМ от X обусловлено неингибирующим влиянием добавки, а соответствующим сочетанием изменений сомножителей, входящих в соотношение (6), обусловленным из-

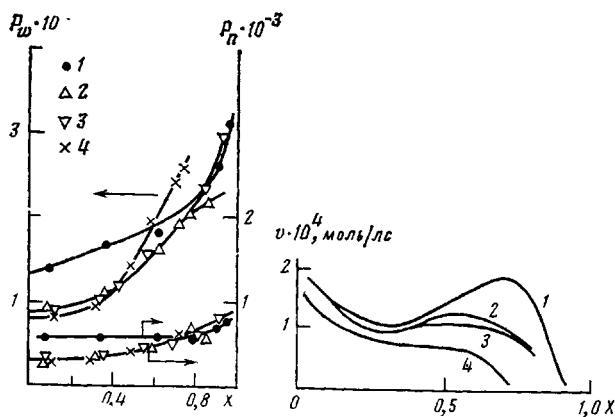


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость v , $\langle P_n \rangle$, $\langle P_w \rangle$ от X при инициированной полимеризации стирола при 75° в присутствии ПБ ($1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и ПДМ (1), ДДМ (2), ДМ (3), ОМ (4) в количестве $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л

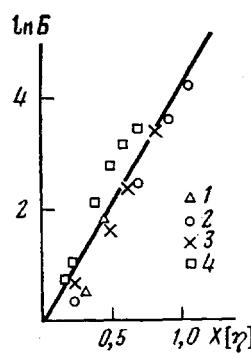


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость $(v_x/v_0) e^{-\frac{k_{\text{расп}}}{2} \cdot (1-X) \cdot \Phi_2(X)} \cdot B$ от $[\eta] X$ для полимеризации MMA (1, 2) и стирола (3, 4) без добавок (1, 3) и в присутствии ЛМ в количестве $3 \cdot 10^{-3}$ (2) и 10^{-2} (4) моль/л

менением значений констант скоростей элементарных реакций при переходе от MMA и стирола.

Влияние кинетических параметров меркаптана. Химическое строение меркаптана влияет на их кинетические параметры и соответственно на характер зависимостей v , P_n , P_w — X (рис. 5). Последнее обусловлено тем, что значения C_s и $k_{\text{расп}}$ меркаптана влияют на величину W_s и ее зависимость от X . На рис. 4 сравниваются зависимости W_s — X для различных меркаптанов². Видно, что начальное значение W_s и характер изменения ее с X определяются величиной C_s , при больших C_s (ЛМ, БМ) W_s (при $X=0$) имеет высокое значение, но из-за высокой скорости расхода меркаптана W_s резко убывает в процессе полимеризации. В результате для таких меркаптанов резко понижается P_n в области малых X и быстро растет P_n с X , так как из-за быстрого их исчерпания W_s стремится к 0. В случае меркаптанов с низкими значениями C_s (ОМ, ДДМ) характерна иная зависимость W_s , P_n возрастает медленно и определяется исходной концентрацией меркаптана. Предполагается, что различие значений C_s нормальных и третичных меркаптанов обусловлено ростом стерических затруднений в этом ряду соединений (рис. 5).

Влияние химического строения меркаптанов на кинетику процесса, согласно выражению (6), обусловлено прежде всего ослаблением гель-эффекта из-за понижения ММ образующихся продуктов. Чем быстрее расходуется меркаптан в данный момент времени, тем ниже ММ, тем слабее гель-эффект и тем медленнее процесс полимеризации. При этом существенно, что замедлению процесса также способствует большее исчерпание инициатора к данному значению X , которое достигается соответственно за большее время τ . В свою очередь, ослабление гель-эффекта, который обычно сопровождается не только ускорением процесса, но и ростом P_n и P_w , также отражается и на характере изменения последних: зависимость P_n и P_w с X еще более ослабляется и практически отсутствует для случаев полимеризации в присутствии ПДМ, ДДМ, ДФПТ. Изменение кинетики процесса и ММР продуктов при изменении химического строения меркаптанов взаимосвязанные явления: уменьшение ММ понижает степень гель-эффекта, последняя, в свою очередь, уменьшает зависимость скорости процесса и P_n , P_w от X .

² W_s — определена расчетным путем по соотношению (1) с погрешностью, равной удвоенной погрешности хроматографического анализа.

Обобщенные координаты для описания характера изменения с конверсией скорости процесса в присутствии разных меркаптанов. Особый интерес представляет анализ зависимости изменения скорости полимеризации с X в координатах, где абсциссой является величина $[\eta] \cdot X$ ($[\eta]$ – характеристическая вязкость), а ординатой – логарифм относительного изменения скорости процесса с учетом изменения концентрации инициатора и его эффективности: $v_X/v_0 \cdot e^{-\frac{k_{\text{расп}} \tau}{2}} \cdot (1 - X) \varphi_2(X)$ (рис. 6). Видно, что значения ординаты для всех рассмотренных выше случаев полимеризации MMA и стирола группируются около единой прямой. Последнее позволяет считать, что выбранные координаты, инвариантные к условиям процесса, являются обобщенными для описания изменения v от X [13]. Кроме того, так как, согласно выражению (6), ордината численно равна множителю $k_0^{0.5}/k_p = \varphi_1^{-1}(X)$ и характеризует степень проявления гель-эффекта, то можно утверждать, что последний наблюдается во всех рассмотренных случаях, но степень его проявления, очевидно, в полной степени зависит от величины M_w , значение которой варьировали введением различных меркаптанов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith W. V. J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 10, p. 2059.
2. Gregg R. A., Alderman D. M., Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 11, p. 3740.
3. Беляев В. М., Казанская В. Ф., Смирнова С. Г., Иванова Э. Е., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 3, с. 154.
4. Рябов А. В., Смирнова Л. А., Солдатов В. М., Орлова Л. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 1, с. 146.
5. Радбиль Т. И., Михалев Н. А., Штаркман Б. П., Сорокина Т. Н. В кн. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1978, № 3, с. 42.
6. Подосенова Н. Г., Зотиков Э. М., Будтов В. П. В кн.: Моделирование структуры и свойств полимеров. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1981, с. 7.
7. Енальев В. Д., Мельниченко В. И., Бовкуненко О. П. Рукопись деп. в ВИНИТИ.– Опубл. в РЖХим, 1977, № 11, с. 122.
8. Енальев В. Д., Мельниченко В. И., Бовкуненко О. П. Укр. хим. журн., 1981, т. 47, № 7, с. 715.
9. Лачинов М. Б., Королев Б. А., Древаль В. Е., Череп Е. И., Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2220.
10. Будтов В. А., Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Кислов Е. И. Пласт. массы, 1975, № 2, с. 33.
11. Будтов В. П., Подосенова Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1643.
12. Полистирол/Под ред. Малкина А. Я. М.: Химия, 1976, с. 51. 286 с.
13. Будтов В. П., Зотиков Э. Г., Подосенова Н. Г. В кн.: Математическое моделирование и аппаратурное оформление полимеризационных процессов.
14. Будтов В. П., Подосенова Н. Г., Баллова Г. Д. Журн. прикл. химии, 1980, № 9, с. 2055.
15. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 240.
16. Королев Б. А., Лачинов М. Б., Зубов В. П. Новое в реологии полимеров. М.: ИНХС АН СССР, 1981, с. 320.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
22.IV.1984

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

INFLUENCE OF KINETIC PARAMETERS AND CONCENTRATION OF MERCAPTANS ON KINETICS OF POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS AND MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF PRODUCTS

*Podosenova N. G., Lachinov M. B., Revnov B. V., Cherep Ye. I.,
Zubov V. P., Budtov V. P.*

Summary

The technique of determination of rate constants of consumption and chain transfer for regulators of MM during polymerization of vinyl monomers is described. The values of these parameters for mercaptans of various structure are presented. The influence of reactivity of mercaptans and monomers on the character of the change of the rate of the process and MMD of products has been studied. The plots for description of the change of the rate with conversion of the monomer are proposed being invariant to the temperature-time parameters of the process.