

звезды, что подтверждается результатами машинного эксперимента (табл. 1).

Наряду с коэффициентом набухания, количественной характеристикой аномального поведения звездообразных макромолекул может служить также коэффициент разветвленности

$$g_0 = \langle R_{\text{зв}}^2 \rangle / \langle R_{\text{лин}}^2 \rangle_{\text{гаус}} \sim f^\beta \quad (2)$$

Хорошо известно, что для гауссовых звезд $g = (3f - 2)/f^2 \sim f^{-1}$ [15], поэтому показатели β и γ связаны соотношением

$$\beta = \gamma + 1 \quad (3)$$

Показатели степени зависимости (2), полученные обработкой результатов машинного эксперимента методом наименьших квадратов, приведены в табл. 2. Видно, что наблюдается более слабая зависимость от функциональности, чем для невозмущенных цепей. Полученные значения γ практически совпадают с результатами обработки по методу наименьших квадратов литературных данных машинного и физического эксперимента.

Сравним полученные оценки с результатами различных аналитических подходов. Значения γ , рассчитанные на основании работ [5–8] с учетом соотношения (3), приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, данные машинного эксперимента хорошо согласуются с предсказаниями скейлингового подхода [8, 17].

ЛИТЕРАТУРА

1. Zilliox J. G. Makromolek Chem., 1972, B. 156, S. 121.
2. Roovers J. E. L., Bywater S. Macromolecules, 1974, v. 7, № 4, p. 443.
3. Bauer B. J., Hadjichristidis N., Fetters L. J., Roovers J. E. L. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 7, p. 2410.
4. Huber K., Burchard W., Fetters L. J. Macromolecules, 1984, v. 17, № 4, p. 541.
5. Candau F., Rempp P., Benoit H. Macromolecules, 1972, v. 5, № 5, p. 627.
6. Khokhlov A. R. Polymer, 1978, v. 19, № 12, p. 1387.
7. Khokhlov A. R. Polymer, 1984, v. 22, № 4, p. 447.
8. Birshtein T. M., Zhulina E. B. Polymer, 1984, v. 25, № 10, p. 1453.
9. Rosenbluth M. N., Rosenbluth A. W. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, № 2, p. 356.
10. Романова И. И. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 3, с. 671.
11. Mazur J., McCrackin F. Macromolecules, 1977, v. 10, № 2, p. 326.
12. Oyama T., Oono Y. J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 42, № 4, p. 1348.
13. Martin J. E. Macromolecules, 1984, v. 17, № 6, p. 1263.
14. Kolinski A., Sikorski A. Polymer Letters, 1982, v. 20, № 3, p. 177.
15. Zimm B. H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 12, p. 1301.
16. McCrackin F., Mazur J. Macromolecules, 1981, v. 14, № 5, p. 1214.
17. Daoud M., Cotton J. P. J. Phys., 1982, v. 43, № 3, p. 531.

Институт горючих ископаемых

Поступила в редакцию
14.III.1985

УДК 541 (64+127+24)

КИНЕТИКА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ ИНТЕНСИВНОМ КАТАЛИЗЕ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА МОНОМЕР

Гридинев А. А., Бельговский И. М., Ениколопян Н. С.

Катализическая передача цепи на мономер приводит к определенному строению концевых групп низших олигомеров метакрилатного ряда [1] и может лежать в основе эффективного метода чистого синтеза соответ-

ствующих продуктов. Ниже приводится расчет кинетики и ММР радиальной полимеризации при интенсивной каталитической передаче цепи на мономер.

В настоящее время для кинетического описания процесса используют схему, выдвинутую и подтвержденную в серии работ [1–3]

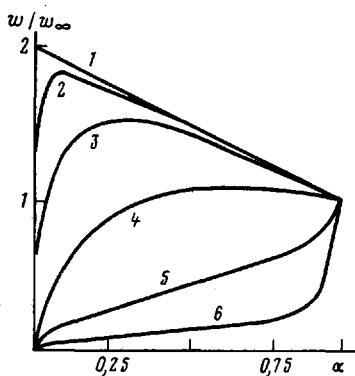
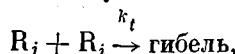


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость относительной скорости полимеризации от вероятности роста материальной цепи. $k_0/k_r = 0$ (1); 0,01 (2); 0,1 (3); 1 (4); 10 (5); 100 (6)

Рис. 2. Зависимость начальной приведенной скорости полимеризации от концентрации ММА. [ДАК] = 0,04 моль/л, 60°, [тетраметиловый эфир гематопорфирина-IX-Co] = $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, разбавитель – ацетон

где Со – катализатор передачи цепи на мономер; СоН – его гидрид; R_i – радикал роста; R_1^* – первичный радикал, отличающийся от R_1 наличием в молекуле осколков инициатора I; M – мономер.

Данная схема соответствует полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии кобальтовых комплексов порфиринов и родственных соединений. В интересующем нас случае высоких концентраций катализатора (10^{-3} – 10^{-2} моль/л) мы имеем дело с длинными кинетическими, но короткими материальными цепями. Данный механизм отличается от механизма некatalитической передачи цепи тем, что низкомолекулярный продукт не содержит ни фрагментов инициатора, ни передатчика цепи, что исключительно важно для свойств олигомера. Второе существенное отличие, влекущее за собой большие кинетические последствия, заключается в том, что реакция (II) возвращает мономер в систему: $R_i + Co \rightarrow M + CoH$. В остальных случаях ($j \neq 1$) этот акт приводит к продукту с двойными связями, но не способному к дальнейшей полимеризации [4]. Для кинетических параметров механизма мы полагаем

$$k_p[M], k_{\Pi}[Co], k_r[M] \gg k_0[CoH], k_t[R_{ct}]$$

Дальнейший расчет предполагает независимость реакционной способности радикала от длины цепи.

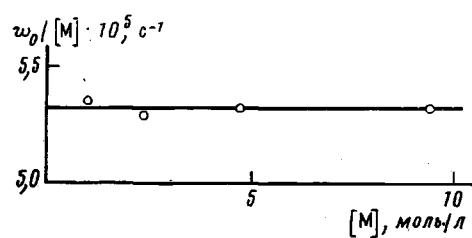


Рис. 2

Скорость стационарной полимеризации при постоянной концентрации мономера может быть рассчитана по любому из двух уравнений

$$w_{ct} = -\frac{d[M]}{dt} = w_n + k_p[M][R_{ct}] + k_r[M][CoH] - k_n[Co][R_1]$$

$$w_{ct} = d[\Pi]/dt = \sum_{i=2}^{i=\infty} iw_i,$$

$$\text{где } [R_{ct}] = \sqrt{\frac{w_n}{k_t + \frac{2k_0k_n}{k_r}[Co]}} -$$

- общая концентрация всех радикалов роста

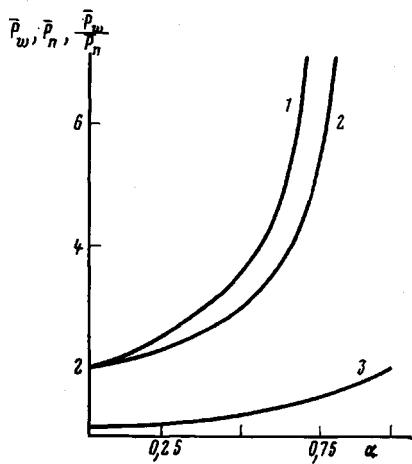


Рис. 3

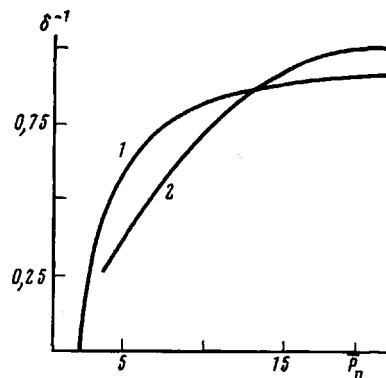


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость средневесовой и среднечисленной степени полимеризации, их отношения от вероятности роста материальной цепи: 1 – \bar{P}_w , 2 – \bar{P}_n , 3 – \bar{P}_w/\bar{P}_n .

Рис. 4. Зависимость поправочного коэффициента при расчете C_n в приближении длинных цепей от среднечисленной степени полимеризации: 1 – расчетная кривая, 2 – экспериментальная зависимость из работы [2].

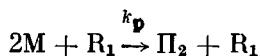
При сделанных выше допущениях различия, связанные со структурой первого радикала, несущественны и стандартный расчет в обоих случаях приводит к $w_{ct} = (2-\alpha)k_p[M][R_{ct}]$. Здесь α – вероятность роста материальной цепи

$$\alpha = \frac{k_p[M]}{k_p[M] + k_n[Co] + k_0[CoH] + k_t[R_{ct}]}$$

Зависимость относительной скорости полимеризации от вероятности роста цепи приведена на рис. 1 и демонстрирует изменение скорости процесса в зависимости от интенсивности катализа: $\alpha \rightarrow 0$ при $(k_p[M])/(k_n[Co]) \rightarrow 0$ и $\alpha \rightarrow 1$ при $(k_p[M])/(k_n[Co]) \rightarrow \infty$.

Отношение констант актов каталитического ингибирования (IV) и регенерации (III) k_0/k_r существенно влияет на вид этой зависимости.

При интенсивной передаче цепи на мономер основным продуктом является димер. В этом случае цепная реакция расхода мономера без детализации механизма может быть представлена схемой



При этом сохраняется первый порядок реакции по мономеру (рис. 2), так как лимитирующей является стадия (I).

ММР и его моменты могут быть получены из выражения для скорости накопления j -мера в системе

$$w_j = (1-\alpha) \alpha^{j-1} (k_p [Co] + k_o [CoH] + k_t [R_{ct}]) [R_{ct}]$$

С точностью до нормировки это есть дифференциальное ММР без приближения «длинных цепей». Средние степени полимеризации и коэффициент полидисперсности находят суммированием соответствующих рядов

$$\bar{P}_n = \left(\sum_{i=2}^{i=\infty} i w_i \right) / \left(\sum_{i=2}^{i=\infty} w_i \right) = \frac{2-\alpha}{1-\alpha} \quad (1)$$

$$\bar{P}_w = \left(\sum_{i=2}^{i=\infty} i^2 w_i \right) / \left(\sum_{i=2}^{i=\infty} i w_i \right) = \frac{4-3\alpha+\alpha^2}{(2-\alpha)(1-\alpha)} \quad (2)$$

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{2-(2-\alpha)(1-\alpha)}{(2-\alpha)^2} = 2 - \frac{3}{\bar{P}_n} + \frac{2}{\bar{P}_n^2} \quad (3)$$

На рис. 3 приведены рассчитанные зависимости (1)–(3), демонстрирующие эволюцию ММР при различном вкладе катализитических актов в скорость обрыва материальной цепи.

Учет приближения коротких цепей при выводе уравнения Майо приводит в случае катализитической передачи цепи к выражению

$$\frac{1}{\bar{P}_n - 2} = \frac{1}{\bar{P}_{n\infty}} + \frac{k_n [Co]}{k_p [M]}$$

Когда же катализитическая передача цепи сопровождается катализитическим ингибированием, с достаточно хорошим приближением имеем

$$\frac{1}{\bar{P}_n - 2} = \frac{1}{\bar{P}_{n\infty}} + C_n \left(1 + \gamma \frac{k_0}{k_r [M]} \sqrt{\frac{w_\infty}{k_t}} \right) \frac{[Co]}{[M]} \cdot \quad (4)$$

где γ – коэффициент ингибирования; $\gamma = w/w_\infty$; w_∞ – скорость полимеризации без передатчика цепи.

В этом случае зависимость $(\bar{P}_n - 2)^{-1}$ от $[Co] : [M]$ нелинейна из-за уменьшения γ при увеличении концентрации катализатора. Константа передачи цепи $C_n = k_n/k_p$ и параметр k_0/k_r могут быть получены экспериментально, согласно линейной аноморфозе уравнения (4)

$$\left(\frac{1}{\bar{P}_n - 2} - \frac{1}{\bar{P}_{n,\infty}} \right) \frac{[M]}{[Co]} = C_n + \left(\frac{k_0}{k_r} \frac{C_n}{[M]} \sqrt{\frac{w_\infty}{k_t}} \right) \gamma$$

При этом отсекаемый отрезок на оси ординат дает значение константы передачи цепи C_n , а угол наклона позволяет получить отношение k_0/k_r . Пренебрежение точным видом уравнения Майо в случае коротких цепей приводит к кажущейся зависимости констант от длины цепи. Наблюданная константа C_n занижается относительно истинной в $\delta = \bar{P}_n / (\bar{P}_n - 2)$ раз. На рис. 4 показана зависимость поправочного коэффициента δ^{-1} от среднечисленной степени полимеризации.

При полной конверсии мономера раскрываются не все двойные связи. Эта причина снижает тепловой эффект полимеризации в зависимости

от среднечисленной степени полимеризации

$$\frac{Q}{Q_\infty} = (\bar{P}_n - 1)/\bar{P}_n, \quad (5)$$

где Q_∞ — удельная теплота полимеризации без передатчика цепи.

Необходимость учета поправки (5) при интерпретации данных калориметрии показывает рис. 5. Именно поэтому экспериментальное калориметрическое исследование зависимости скорости полимеризации от концентрации передатчика цепи затруднено взаимной компенсацией роста скорости полимеризации и падением удельной теплоты полимеризации. Следует иметь в виду, что более точная обработка калориметрических кривых требует знания не только суммарной теплоты полимеризации, но и текущей удельной теплоты полимеризации, поскольку при полимеризации \bar{P}_n по различным причинам изменяется.

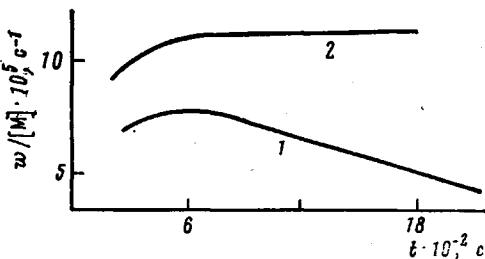


Рис. 5. Зависимость приведенной скорости полимеризации от времени. $[ДАК] = 0,04$ моль/л, 60° , $[тетраметиловый эфир гематопорфирина-IX-Co] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л
1 — $Q = Q_\infty$, 2 — $Q = 0,75 Q_\infty$ ($\bar{P}_n = 4$)

ЛИТЕРАТУРА

- Смирнов Б. Р., Бельговский И. М., Пономарев Г. В., Марченко А. П., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 127.
- Смирнов Б. Р., Марченко А. П., Королев Г. В., Бельговский И. М., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1042.
- Пущаева Л. М., Смирнов Б. Р. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов. Самарканд, 1982, с. 61.
- Марченко А. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978, с. 109.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
15.II.1985

УДК 541(15+64):543.943

ОКИСЛЕНИЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПОСТЭФФЕКТЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ

Постников Л. М., Гескенс Ж.

Для стерилизации изделий медицинского назначения из ПП их облучают небольшими дозами (до 10 Мрад) γ -излучения. Как известно [1], при таком облучении в ПП образуются свободные радикалы, часть которых быстро расходуется при комнатной температуре, но значительная часть остается относительно стабильной и регистрируется методом ЭПР в течение многих суток. Такую стабильность радикалов объясняют их локализацией в кристаллической фазе полимера, где низкая реакционная способность обусловлена их малой подвижностью. Если толщина образцов ПП не препятствует диффузии в них кислорода из воздуха, то наблюдаемые спектры ЭПР полностью принадлежат пероксидным микrorадикалам PO_2 . Кинетика гибели таких радикалов подробно описана Рогинским [1], который считает, что локализация PO_2 в кристаллической фазе делает маловероятным их участие в развитии цепей окисления. Однако это мнение не имеет экспериментального подтверждения. Более того, известны факты, когда изделия из ПП после γ -облучения теряли свои меха-