

Рентгенографические исследования пленок полиацетилена, полученных напылением геля, а также прессованных таблеток, провели на дифрактометре ДРОН-2,0 ($\lambda\text{CuK}\alpha$).

Пленки толщиной 15–25 мкм для съемки ИК-спектров получали напылением на стекло марки KRS.

Синтез полиацетилена проводили в инертной атмосфере в токе очищенного азота при $-(60-70^\circ)$. При получении полимера I к 0,2 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 200 мл абсолютного этанола, охлажденного до -78° и насыщенного ацетиленом, добавляли 0,1 г NaBH_4 . Реакция начиналась через 30–50 мин. Синтез полимера II проводили в присутствии трифенилфосфинового комплекса. После образования густого геля полимер промывали обескислороженным этанолом, гомогенизировали и распыляли в токе инертного газа на соответствующие подложки. Для получения свободных пленок гель отфильтровывали под давлением в инертной атмосфере и высушивали в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Street B. G. *Industr. and Engng Chem. Prod. Res. and Developm.*, 1982, v. 21, № 1, p. 21.
2. Calvert P. *Nature*, 1980, v. 284, p. 213.
3. Mort J. *Sci.*, 1980, v. 208, № 4446, p. 819.
4. Wegner G. *Macromolec. Chem. Phys. Suppl.*, 1981, v. 4, p. 155.
5. Матнишян А. А., Кобрянский В. М. В кн.: Тр. XII Всесоюз. совещ. по органич. полупроводникам. Пассанаури, 1982.
6. Матнишян А. А., Кобрянский В. М. *Арм. хим. журн.*, 1984, т. 37, № 7, 465.
7. Terlemesian L., Mihailov M. *Macromolec. Chem. Rapid Commun.*, 1982, v. 3, № 9, p. 613.
8. Baughman R. H., Hsu S. L., Pez G. P., Signorelli A. Z. *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 68, № 12, p. 5405.
9. Liesser G., Wegner G., Mueller W., Enkelmann V. *Macromolec. Chem. Rapid Commun.*, 1980, v. 1, № 10, p. 621.
10. Chien J. C. W., Karasz F. E. *Macromolecules*, 1982, v. 15, № 4, p. 1012.
11. Yang C., Renuyan Q., Fosong W., Xiaoying Z. *Macromolec. Chem. Rapid Commun.*, 1982, v. 3, № 10, p. 687.

Армянский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института химических реактивов
и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию
27.VI.1985

УДК 541.64:542.952

К ТЕОРИИ «ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА» В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Будтов В. П., Подосенова Н. Г.

Симбатный рост скорости процесса и степени полимеризации образующегося продукта в радикальной полимеризации, известный под названием гель-эффекта, обусловлен уменьшением скорости реакции квадратичного обрыва. При этом, несмотря на большое практическое и научное значение количественных описаний этих закономерностей, до сих пор не выработано единой модели, а имеющиеся в литературе носят ярко выраженный эмпирический характер [1–3], содержат значительное число подгоночных параметров [4] или справедливы в определенном интервале условий проведения процесса [5, 6]. Считается, что убывание константы обрыва k_0 с конверсией x связано с уменьшением подвижности макрорадикала.

В соответствии с развиваемыми Будтовым представлениями о процессе самодиффузии цепных молекул в концентрированных растворах [7] коэффициент самодиффузии макромолекул D определяется произведением следующих функций:

$$D \sim \frac{1}{\sqrt{M}} f_1(\sqrt{c[\eta]}) f_2\left(\frac{1}{T-T_c}\right),$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, T_c — температура стеклования, c — концентрация полимера. В соответствии с теорией Смолуховского [1, 8] $k_0 \sim RD$, где R — радиус макромолекулы, пропорциональный $M^{0.5}$. Отсюда $k_0 \sim$

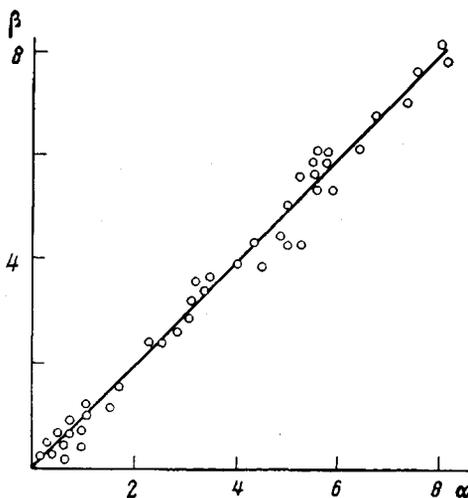
$$\sim f_1(\sqrt{c[\eta]}) \cdot f_2\left(\frac{1}{T-T_c}\right).$$

Исходя из полученного вида функции f_1 и f_2 имеем

$$\ln k_0 \sim a_1 + \frac{a_2}{T-T_c} + a_3 \sqrt{[\eta]x}$$

Был обработан весь имеющийся в литературе и полученный нами экспериментальный материал для процессов полимеризации стирола, мономеров метакрилового ряда, акрилонитрила и других при широкой вариации температуры, типа и концентрации инициатора.

С помощью ЭВМ были определены параметры соотношения a_1 , a_2 и a_3 , соответственно равные -3 , $+95$ и $+0,76$. При этом в зависимости от соотношения между $T-T_c$ и $[\eta]x$ мы можем либо наблюдать зависимость k_0/k_p^2 от M (или $[\eta]$) образующегося продукта, либо эта зависимость не четко выражена. Такое различие в виде зависимости определяется удаленностью температуры эксперимента от T_c : при больших $T-T_c$ наблюдается сильная зависимость k_0 от M . Из рисунка видно, что действительно можно единым образом способом описать всю совокупность данных независимо от условий их получения и ММ образующегося продукта.



Зависимость $\beta = \ln \frac{(k_0/k_p^2)_0}{(k_0/k_p^2)_x}$

от $\alpha = \left(-3 + \frac{95}{\Delta T} + 0,76\sqrt{[\eta]x} \right)$

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладышев Г. П., Попов В. А. *Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения*. М.: Наука, 1974, с. 237.
2. Soh S. K., Sondberg D. C. J. *Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1982, v. 20, № 3, p. 1313.
3. Hui A. W., Hamielec A. E. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1972, v. 16, № 2, p. 749.
4. Лачинов М. Б., Королев Б. А., Древалль В. Е., Череп Е. И., Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А. *Высокомолек. соед. А*, 1982, т. 24, № 10, с. 2220.
5. Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Будтов В. П. *Журн. прикл. химии*, 1983, № 2, с. 296.
6. Подосенова Н. Г., Будтов В. П. *Высокомолек. соед. А*, 1985, т. 27, № 6, с. 151.
7. Будтов В. П., Консетов В. В. *Тепломассоперенос в полимеризационных процессах*. Л.: Химия, 1983, с. 240.
8. De Gennes P. G. *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 76, № 6, p. 3316.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
1.VII.1985