

**МЕХАНИЗМ ОГРАНИЧЕНИЯ РОСТА ЦЕПЕЙ
В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ДО ГЛУБОКИХ
СТЕПЕНЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

Гузеева Е. В., Ефимов А. Л., Дьячков А. И.,
Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А.

Недавно методом исследования постэффектов при радикальной полимеризации ММА было показано, что при конверсиях, превышающих начальную автоускорения, наблюдается переход от бимолекулярного механизма обрыва растущих цепей [1]. Представляло интерес выявить общность этого явления для такого промышленно важного мономера, как стирол, гель-эффект при полимеризации которого выражен слабее, чем для ММА, так как еще в ранних работах [2] было постулировано наличие мономолекулярного обрыва при высоких конверсиях этого мономера.

Изучение кинетики фотосенсибилизированной полимеризации стирола проводили на специально сконструированном калориметре по методике, описанной в работе [1]. Облучение проводили ртутной лампой СВД-120 (осветитель ОИ-18), из спектра которой вырезалась область с $\lambda=420$ нм, соответствующая максимуму поглощения фотосенсибилизатора – диацетила. Концентрация диацетила 2 вес.%. Стирол с содержанием основного продукта 99,9% продували аргоном для удаления растворенного кислорода. В условиях эксперимента (80°) переходная область от начального участка к автоускорению лежит в пределах от 15 до 35%, скорость полимеризации достигает максимального значения при конверсии $\sim 75\%$.

Известно, что при 80° наблюдается термическая полимеризация стирола [3], скорость инициирования которой в наших условиях оказалась равной $\sim 10^{-13}$ моль/л·с. Несложно показать, что при таком ее невысоком значении по сравнению со скоростью светового инициирования (10^{-6} моль/л·с) при обработке кинетических данных по постполимеризации термической полимеризацией можно пренебречь.

Кинетику постэффектов исследовали при конверсиях, соответствующих начальной, переходной областям и участку резкого возрастания скорости полимеризации. На рис. 1 приведены результаты обработки экспериментальных данных по постполимеризации при различных конверсиях стирола для бимолекулярного обрыва цепи [1]

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_0} + \frac{k_o}{k_p[M]} \cdot t \quad (1)$$

Видно, что на начальных стадиях превращения обрыв цепи действительно происходит по бимолекулярному механизму; соотношения k_p/k_o равны $(5-10) \cdot 10^{-5}$, что хорошо согласуется с литературными данными [4, 5].

Другая картина наблюдается в области перехода к автоускорению и на участке резкого возрастания скорости полимеризации (рис. 1, кривые 2, 3). Здесь зависимость скорости полимеризации от времени не спрямляется в координатах уравнения (1). Если предположить, что причина этого заключается в изменении механизма обрыва цепей, в частности в появлении мономолекулярного обрыва цепей, то в этой области должно выполняться уравнение для скорости постполимеризации [1]

$$-\frac{dv}{v dt} = \frac{k_o}{k_p[M]} \cdot v + k_p \quad (2)$$

Тангенс угла наклона прямой в координатах этого уравнения характеризует отношение константы скорости роста цепи к константе бимолекулярного обрыва, а отрезок, отсекаемый на оси ординат – константе «исключения» макрорадикалов по линейному закону. В переходной об-

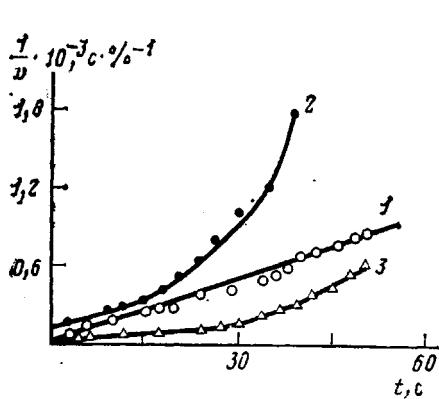


Рис. 1. Зависимость скорости постполимеризации от времени при конверсиях $q=1$ (1), 20 (2) и 56% (3)

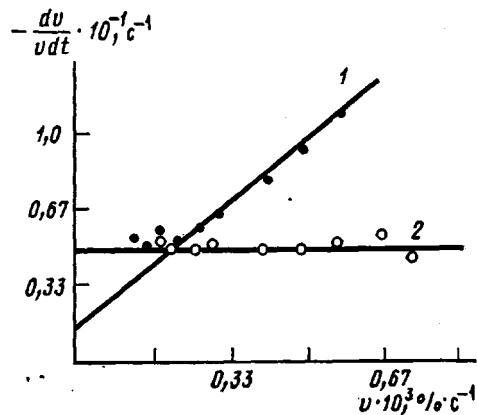


Рис. 2. Зависимость величины dv/vdt от скорости постполимеризации при $q=20$ (1) и 56% (2)

ласти (от 15 до 35% конверсии) наблюдается смешанный механизм обрыва цепей (рис. 2, кривая 1). Константа скорости линейного обрыва при этом $k_n=10^{-2}$, а $k_p/k_o=10^{-4}$. При конверсиях больше 35% тангенс угла наклона этой зависимости приближается к 0. Это свидетельствует о том, что в области этих конверсий вклад бимолекулярного обрыва очень мал. Действительно, в этом случае скорость постполимеризации в зависимости от времени хорошо описывается уравнением

$$\ln v = \ln v_0 - k_n t, \quad (3)$$

что свидетельствует о преобладании линейного обрыва.

Таким образом, при полимеризации стирола в области конверсий, соответствующих автоускорению, наблюдается существенное изменение механизма обрыва цепей: от бимолекулярного через смешанный к мономолекулярному. Полученный результат ставит вопрос о необходимости пересмотра представлений о механизме радикальной полимеризации стирола при глубоких конверсиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дьячков А. И., Ефимов А. Л., Ефимов Л. И., Бугрова Т. А., Зубов В. П., Самарин А. Ф., Артемичев В. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 10, с. 2176.
2. Fujii S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, v. 27, № 4, p. 216.
3. Pryor W. A., Coco J. H. Macromolecules, 1970, v. 3, № 5, p. 500.
4. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
5. Баёдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. испр. и доп. М.: Наука, 1966.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
24.IX.1985

Научно-исследовательский институт
химии и технологий полимеров
им. В. А. Каргина