

УДК 541(24+64):542.952

**ВЛИЯНИЕ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА ПОЛИМЕР
НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ
ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.
СРАВНЕНИЕ С РАДИКАЛЬНОЙ**

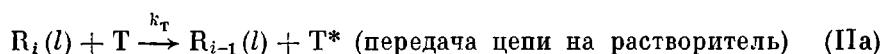
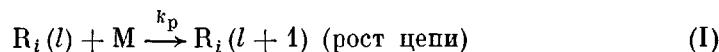
Литвиненко Г. И., Арест-Якубович А. А.

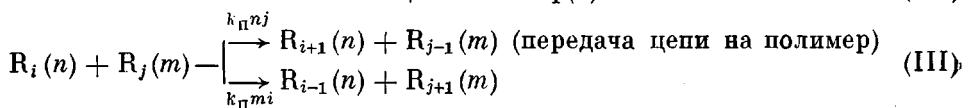
Проведен сравнительный теоретический анализ влияния реакции передачи цепи на полимер (отдельно и совместно с передачей на растворитель) на средние ММ, степень и характер разветвления полимера, образующегося при безобрывной гомогенной анионной и радикальной полимеризации. На основе полученных результатов определены константа скорости передачи на полимер и характер разветвленности продуктов, образующихся в некоторых конкретных процессах анионной полимеризации.

Передача цепи на полимер (ПЦП) наряду с передачей на растворитель является одной из наиболее важных побочных реакций в анионной полимеризации (АП) диенов, оказывающей влияние на свойства полимеров. На ее роль в распространенных в прошлом промышленных процессах гетерогенной АП, инициированной щелочными металлами, неоднократно указывалось [1, 2]. В гомогенных анионных процессах ПЦП практически не исследовалась, хотя определенные указания на ее существование были получены при изучении ММР полимера [3]. Малая изученность этой реакции связана в определенной степени с недостаточной разработкой математического аппарата, который развивался ранее преимущественно применительно к радикальной полимеризации (РП) [4–6]. Показано, что ПЦП оказывает значительное влияние на ММР полимера и, в частности, при обрыве цепи рекомбинацией может привести к гелеобразованию. Наиболее последовательный подход к расчету ММР полимера при РП в условиях протекания ПЦП применен в работе [6], однако проведенные там расчеты относятся только к определению точки гелеобразования. Попытка теоретического исследования ПЦП при АП сделана в работе [7], в которой на основе развитых в работе [6] методов выведены уравнения для расчета моментов ММР и коэффициента полидисперсности. Однако в работе [7] не ставили целью решение выведенных уравнений, не сделано также каких-либо количественных оценок влияния скорости ПЦП на характеристики образующегося полимера.

В данной работе проведено теоретическое изучение влияния ПЦП (отдельно и совместно с передачей на растворитель) на средние ММ, степень и характер разветвления полимера при безобрывной гомогенной АП с мгновенным инициированием в сравнении с РП, а также анализ на основе проведенных расчетов константы скорости ПЦП и характера разветвленности полимеров бутадиена, образующихся в некоторых конкретных процессах АП.

В основу расчетов положена следующая кинетическая схема, которая без стадии (III) подробно рассмотрена в работах [8, 9]:





Здесь $R_i(l)$ означает макромолекулу, содержащую i активных центров и l мономерных звеньев; T – растворитель; M – мономер; T^* – активная частица, образующаяся в результате передачи цепи на растворитель. Ввиду отсутствия кинетического обрыва цепи $\sum_{i,l} i R_i(l) = N_0$, где N_0 – концентрация активных центров. Зависимость конверсии мономера $u = 1 - [M]/[M]_0$ от времени определяется выражением [8, 9]

$$u = (1+\alpha) [1 - \exp(-k_p N_0 t)], \quad (1)$$

где $\alpha = k_t [T]/k_p [M]_0 \ll 1$. Для среднего числа разветвлений на одно мономерное звено ρ_m , рассчитываемого из отношения скоростей реакции ПЦП и роста, справедливо соотношение

$$\rho_m = -c_{\Pi} \left[1 + \frac{1}{u} \ln \frac{(1-u+\alpha)}{1+\alpha} \right], \quad (2)$$

которое в отсутствие передачи на растворитель ($\alpha=0$) переходит в полу-ченное еще Флори [10] выражение

$$\rho_m = -c_{\Pi} \left[1 + \frac{\ln(1-u)}{u} \right], \quad (2')$$

где $c_{\Pi} = k_{\Pi}/k_p$. Выражение (2') универсально; оно справедливо для РП и для АП с инициатором произвольной функциональности (если не учитывать разветвленности, вносимой исходным полифункциональным инициатором). Для определения среднего числа разветвлений на одну макромолекулу $\rho_a = \rho_m [(M)_0 - [M]]/N$ необходимо определить N (полное число макромолекул), образовавшихся к данной конверсии: $N = \sum_{i,l} R_i(l)$. В случае АП N определяется из решения простого уравнения

$$\frac{dN}{dt} = k_t [T] N_0$$

с начальным условием $N(0) = N_0/i_0$, где i_0 – функциональность инициатора. Решение этого уравнения имеет вид

$$N = N_0 \left[i_0^{-1} - \gamma \ln \frac{1-u+\alpha}{1+\alpha} \right],$$

где $\gamma = \alpha\beta$, $\beta = [M]_0/N_0$ – та степень полимеризации (СП), которую полимер имел бы в отсутствие побочных реакций. Таким образом, для ρ_a получим

$$\rho_a = -\mu i_0 \left[u + \ln \frac{1-u+\alpha}{1+\alpha} \right] / \left[1 - \gamma i_0 \ln \frac{1-u+\alpha}{1+\alpha} \right] \quad (3)$$

($\mu = c_{\Pi}\beta$). В отсутствие передачи на растворитель выражение (3) передает в

$$\rho_a = -\mu i_0 [u + \ln(1-u)] \quad (3')$$

Для расчета ρ_a при РП ограничимся случаем идеальной полимеризации, когда гель-эффект отсутствует. Зависимость N от времени в этом случае получается из решения системы уравнений

$$\frac{dN}{dt} = v_a - \frac{\lambda}{2} k_0 [R]^2 + k_t [T][R], \quad \frac{d[R]}{dt} = v_a - k_0 [R]^2 = 0$$

Здесь v_a – скорость инициирования; $[R]$ – концентрация радикалов; λ –

доля реакции рекомбинации в общей скорости обрыва цепей; k_0 — константа скорости обрыва. Соответствующие (3) и (3') значения ρ_{π} равны

$$\rho_{\pi} = - \left(u + \ln \frac{1-u+\alpha}{1+\alpha} \right) \frac{c_{\pi} L}{(\alpha L + 1 - \lambda/2) \ln(1-u)} \quad (4)$$

и в отсутствие передачи на растворитель

$$\rho_{\pi} = - c_{\pi} L \left[1 + \frac{u}{\ln(1-u)} \right] / (1 - \lambda/2) \quad (4')$$

В уравнениях (4) и (4') L — соответствующая β среднечисленная СП, равная в отсутствие побочных реакций $L = k_p [M]_0 / (v_{\pi} k_0)^{1/2}$. Общим недостатком выражений (2')—(4') является неприменимость их при $u=1$. Для устранения расходимости в этой области можно, как это было предложено в работе [8] для случая передачи на растворитель, исключить из подсчета центры ветвления, к которым фактически не присоединилось ни одной молекулы мономера (что наблюдается при $u \rightarrow 1$ вследствие низкой концентрации остаточного мономера), введя в кинетическую схему для реакции ПЦП стадию реиницирования, аналогичную (IIб). Тогда при $u=1$ выражение (3') перейдет в

$$\rho_{\pi}(u=1) = -\mu i_0 (1 + \ln c_{\pi})$$

Однако правильнее с точки зрения сопоставления с реально измеримыми свойствами полимера ограничить длину учитываемых боковых ветвей по крайней мере 10–20 звеньями. Для определения доли боковых цепей, содержащих не менее l_0 мономерных звеньев ($l_0 = 10–20$), рассмотрим систему уравнений

$$\frac{dN_{\pi}}{dt} = k_{\pi} [M]_0 u N_{\pi} \delta(l) - k_{\pi} N_{\pi} [M]_0 u - k_p [M] \frac{\partial N_{\pi}}{\partial l} \quad (5)$$

$$\frac{dN_{\pi}}{dt} = k_{\pi} N_{\pi} [M]_0 u, \quad (6)$$

где $N_{\pi}(l)$ и $N_{\pi}(l)$ — соответственно «живые» и «мертвые» боковые цепи, содержащие l звеньев. Первый член в правой части (5) описывает образование N_{π} , второй — переход $N_{\pi} \rightarrow N_{\pi}$ при ПЦП, последний член — рост цепи в ходе полимеризации. Решение системы уравнений (5) и (6), полученное с помощью преобразования Лапласа по l , дает для общего числа боковых цепей, имеющих не менее l_0 звеньев, выражение

$$N_{\pi}(l_0) = \sum_{l \geq l_0} (N_{\pi} + N_{\pi}) = \mu e^{\mu x_0} \int_0^{u-x_0} \frac{(1-z-x_0)^{\mu}}{(1-z)^{\mu+1}} z dz \quad (7)$$

В уравнении (7) $x_0 = l_0/\beta$. На рис. 1 представлена зависимость N_{π} , рассчитанная по уравнению (7). Видно, что образование относительно длинных боковых цепей заканчивается в основном при конверсии $u=90–95\%$, поэтому представляется разумным при подсчете числа боковых ветвей ограничиться этой областью конверсий. На рис. 2 приведены зависимости ρ_{π} от конверсии для АП и РП. Из этих данных следует, что при одинаковых μ и $c_{\pi} L$ степени разветвленности, приходящиеся на одну макромолекулу, имеют в обоих процессах сопоставимые значения, причем при больших конверсиях ρ_{π} в АП даже выше, чем в РП.

Оценим теперь соотношения между средними размерами боковых и основной цепей (в отсутствие передачи на растворитель). Для АП это можно сделать, решив следующую систему уравнений:

$$\frac{dW}{dt} = k_p [M] n_{\pi}, \quad \frac{dn_{\pi}}{dt} = k_{\pi} (N_0 - n_{\pi}) [M]_0 u, \quad (8)$$

где W — вес полимера в боковых ветвях; n_{π} — число активных центров в

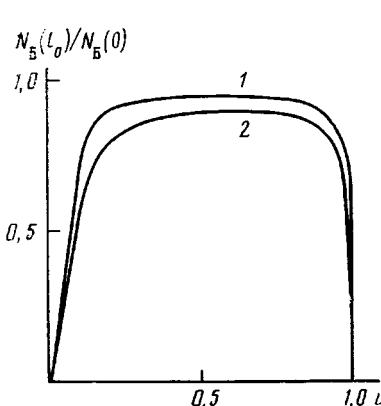


Рис. 1

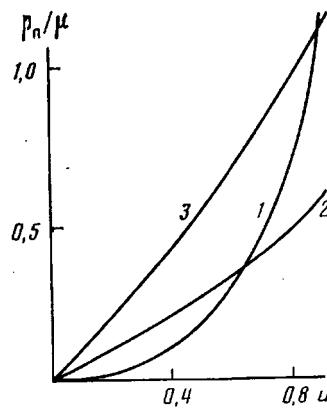


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость численной доли боковых цепей, имеющих не менее l_0 звеньев, от конверсии. $l_0/\beta=0,01$ (1) и $0,02$ (2)

Рис. 2. Зависимость среднего числа разветвлений на одну макромолекулу от конверсии: 1 – АП; 2 – РП, обрыв диспропорционированием; 3 – РП, обрыв рекомбинацией

боковых ветвях. При интегрировании уравнения (8) с учетом выражения (1) получим

$$n_b/N_b = 1 - (1-u)^\mu e^{\mu u}, \quad w_a \equiv \frac{W}{[M]_0 u} = 1 - \frac{1}{u} \int_0^u (1-x)^\mu e^{\mu x} dx \quad (9)$$

Аналогичная система уравнений, определяющая весовую долю полимера в боковых ветвях для РП (обрыв диспропорционированием), имеет вид

$$\frac{dW}{dt} = k_p [M] [R_b], \quad \frac{d[R_b]}{dt} = k_n [M]_0 [R_n] - k_o [R_b] [R],$$

где $[R_b]$ – концентрация растущих боковых цепей $[R_n]=[R]-[R_b]$. Решение этой системы приводит к следующему выражению для w_p :

$$w_p = 1 - \frac{1}{c_n L u} \ln (1 + c_n L u) \quad (10)$$

Как следует из выражений (9) и (10), весовая доля полимера в боковых цепях w является функцией только одного параметра $\mu(c_n L)$. Зависимость w от конверсии приведена на рис. 3, а от μ при $u=1$ – на рис. 4. Из данных, приведенных на рис. 3 и 4, следует, что хотя конечные значения w для АП и РП (в случае обрыва диспропорционированием) близки, зависимости w от конверсии значительно различаются. В случае АП заметное возрастание w наблюдается лишь при высоких конверсиях мономера ($u > 50\%$), тогда как для РП характерно высокое значение w практически с самого начала полимеризации.

Наиболее сложной расчетной задачей является определение ММР и средних СП полимера. При ПЦП число цепей не меняется, значение P_n будет тем же, что и в отсутствие ПЦП [9]

$$P_n = \beta i_0 u / \left(1 - \gamma i_0 \ln \frac{1 - u + \alpha}{1 + \alpha} \right)$$

Для расчета средневесовой P_w и z -средней P_z степеней полимеризации рассмотрим систему уравнений для $R_i(i)$ отвечающую приведенной выше

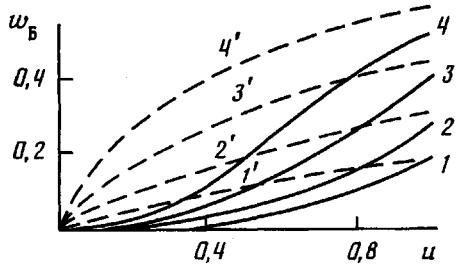


Рис. 3

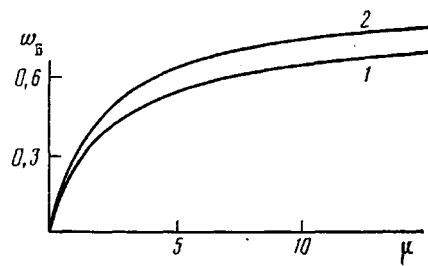


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость весовой доли полимера в боковых ветвях от конверсии. Сплошные линии – АП, штриховые – РП (обрыв диспропорционированием). $\mu=0,5$ (1, 1'); 1 (2, 2'); 2 (3, 3') и 4 (4, 4')

Рис. 4. Зависимость весовой доли полимера в боковых ветвях от интенсивности ПЗП при 100%-ной конверсии: 1 – АП, 2 – РП (обрыв диспропорционированием)

молекулярно-кинетической схеме

$$\begin{aligned} \frac{d[R_i(l)]}{dt} = & -ik_p[M] \frac{\partial [R_i]}{\partial l} + k_t[T] \{(i+1)[R_{i+1}] - i[R_i]\} + \\ & + k_t[T] N_0 \delta_{i,1} \delta(l) + k_n[R_{i+1}] (i+1) \sum_j \int m [R_j(m)] dm + \\ & + k_n(i-1)l[R_i(l)] \sum_j \int j [R_j(m)] dm - k_n[R_i] \sum_j \int (lj + im) [R_j(m)] dm \end{aligned} \quad (11)$$

Начальное условие $[R_i(l, t=0)] = N_0 i_0^{-1} \delta_{i,1} \delta(l)$.

Первое слагаемое в правой части уравнения (11) описывает изменение длины макромолекулы при ее росте, второе и третье – передачу на растворитель, остальные – изменение $[R_i(l)]$ в результате ПЗП. Для упрощения расчетов в уравнении (11) и далее использовано приближение непрерывного изменения l , справедливое, когда средняя длина цепи много больше единицы. Для безразмерной концентрации $r_i(z) = \frac{\beta}{N_0} [R_i(l)]$, $z =$ с учетом зависимости (1) и очевидного равенства $\sum_j \int m [R_j(m)] dm = [M]_0 u$ получим из выражения (11) уравнение

$$(1-u+\alpha) \frac{\partial r_i}{\partial u} = -i(1-u) \frac{\partial r_i}{\partial z} + (\gamma + \mu u) [(i+1)r_{i+1} - ir_i] + \mu z [(i-1)r_{i-1} - ir_i] + \gamma \delta_{i,1} \delta(z) \quad (12)$$

Для решения уравнения (12) используем производящую функцию

$$F(s, p, u) = \sum_{i=0}^{\infty} s^i \int_0^{\infty} e^{-pz} r_i(z) dz \quad (13)$$

Произвольный момент ММР $M_k = \sum_i \int l^k [R_i(l)] dl$ выражается через производные функции F

$$M_k = N_0 \beta^k (-1)^k \frac{\partial^k F}{\partial p^k} \Big|_{s=1, p=0}$$

Решения уравнения для производящей функции, полученного с помощью (12) и имеющего вид

$$(1-u+\alpha) \frac{\partial F}{\partial u} + [(1-u)sp + (\mu u + \gamma)(s-1)] \frac{\partial F}{\partial s} + \mu(s-1) \frac{\partial F}{\partial p} = \gamma s \quad (14)$$

$$F(s, p, u=0) = s^{i_0}/i_0$$

при произвольных μ и γ получить не удалось. Ограничимся расчетом низших моментов ММР, определяющих P_n , P_w и P_z . Введем обозначение $I_{ij} = \frac{\partial^{i+j} F}{\partial s^i \partial p^j} \Big|_{s=1, p=0}$ — производная функции F порядка $(i+j)$. По определению I_{ij} и M_k , $M_k = N_0 \beta^k (-1)^k I_{0k}$. Для производных нулевого и первого порядка имеем очевидные соотношения, определяющиеся их физическим смыслом: $I_{00} = i_0^{-1} - \gamma \ln \frac{1-u+\alpha}{1+\alpha}$ — полное число цепей, отнесенное к N_0 ; $I_{10} = 1$ — полное число активных центров (отнесенное к N_0); $I_{01} = -u$. Уравнения для производных второго и третьего порядков получаются при дифференцировании (14) соответствующее число раз по s и p , причем при $j \geq 1$ можно принять $1-u+\alpha \approx 1-u$. Так, уравнения для производных второго порядка имеют вид

$$(1-u) \frac{dI_{20}}{du} + 2(\mu u + \gamma) I_{20} + 2\mu I_{11} = 0$$

$$(1-u) \frac{dI_{11}}{du} + (\mu u + \gamma) I_{11} + (1-u)(1+I_{20}) + \mu I_{02} = 0 \quad (15)$$

$$\frac{dI_{02}}{du} + 2I_{11} = 0$$

Начальные условия $I_{11}(0) = I_{02}(0) = 0$; $I_{20}(0) = i_0 - 1$.

Аналогичные уравнения можно выписать для производных третьего порядка. Решения системы (15) представимы в виде интегралов, которые уже для монофункциональных инициаторов имеют громоздкое выражение, поэтому оказалось удобнее анализировать зависимость СП от скорости ПЦП с помощью численного интегрирования системы (15). В табл. 1 представлены конечные ($u=1$) значения коэффициентов полидисперсности ММР $K = P_w/P_n$ при различных значениях μ и γ для моно-, би- и тетрафункционального инициатора. Зависимость P_w и P_z от μ для монофункционального инициатора приведена на рис. 5. Для полифункциональных инициаторов зависимости P_w и P_z имеют аналогичную форму.

Из приведенных данных видно, что реакция ПЦП вызывает некоторое расширение ММР в процессах АП, однако по сравнению с передачей на растворитель ее вклад в изменение ММР полимера незначителен (как легко подсчитать из данных табл. 1, «парциальное» расширение ММР за счет ПЦП, т. е. отношение K к его значению при той же величине γ , но при $\mu=0$, лежит в интервале 1,2–1,25 для $\mu=1$ и 1,3–1,4 для $\mu=2$ и почти не зависит от функциональности инициатора). Это объясняется тем, что основным эффектом, обусловливающим расширение ММР, является резкое падение P при передаче на растворитель, в то время как ПЦП не изменяет P_n .

Для оценки влияния ПЦП на ММР полимера в случае РП рассмотрим систему уравнений для распределения радикалов по длинам, которая в

Таблица 1

Зависимость коэффициента полидисперсности полимера $K = P_w/P_n$ от интенсивностей передачи цепи на растворитель и полимер ($\alpha = 5 \cdot 10^{-4}$)

γ	$\mu=0$ при			$\mu=1$ при			$\mu=2$ при		
	$i_0=1$	$i_0=2$	$i_0=4$	$i_0=1$	$i_0=2$	$i_0=4$	$i_0=1$	$i_0=2$	$i_0=4$
0	1	1	1	1,16	1,075	1,03	1,23	1,11	1,05
0,5	3,22	4,76	8,10	3,89	5,75	9,68	4,28	6,27	10,6
1	4,34	6,10	9,84	5,26	7,56	12,3	5,91	8,54	13,94
2	5,35	6,97	10,4	6,48	8,48	13,0	7,29	9,73	15,0

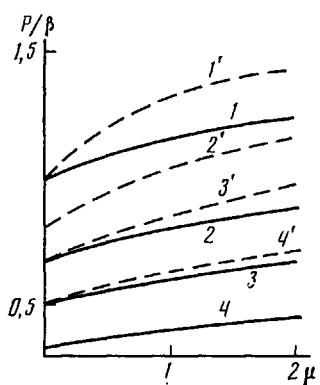


Рис. 5

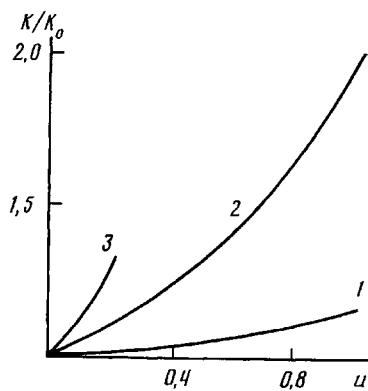


Рис. 6

Рис. 5. Влияние ПЦП и передачи на растворитель на средние СП в АП (монофункциональный инициатор). Конверсия 100%. P_w – сплошные линии, P_z – штриховые. $\gamma=0$ (1, 1'); 0,5 (2, 2'); 1 (3, 3'); 3 (4, 4')

Рис. 6. Влияние реакции ПЦП на ММР полимеров. $\mu=1$, $\gamma=0$. 1 – АП; 2 – РП (обрыв диспропорционированием); 3 – РП (обрыв рекомбинацией). $K_0=P_w/P_n$ при $\mu=0$; для АП $K_0=1$

отсутствие гель-эффекта ($k_0=\text{const}$) имеет вид [6]

$$\begin{aligned} \frac{d[R_n(l)]}{dt} = & v_n \delta(l) \delta_{n,1} - n k_p [M] \frac{\partial [R_n]}{\partial l} + \\ & + \{k_0(1-\lambda)[R] + k_p[M]_0 u\} \{(n+1)[R_{n+1}] - n[R_n]\} + \\ & + k_p[R] l \{[R_{n-1}] - [R_n]\} - k_0 \lambda [R] n [R_n] + \\ & + \frac{k_0 \lambda}{2} \sum_{m=1}^{n+1} m(n-m+2) \int_0^l dl' [R_m(l)] [R_{n-m+2}(l-l')], \end{aligned}$$

где $[R] \equiv \sum \int n [R_n] dl = (v_n/k_0)^{1/2}$.

С помощью производящей функции, введенной, как и для АП, согласно выражению (13), из выражения (16) можно получить аналогичные (15) уравнения для I_{ij} . При решении этих уравнений для $\lambda=0$ (диспропорционирование) коэффициент полидисперсности ММР определен во всей области конверсий

$$K(\lambda=0) = -\frac{2}{u} \left(1 + \frac{\mu-1}{2} u\right) \ln(1-u)$$

Для $\lambda=1$ (рекомбинация) зависимость $K(u)$ удалось получить только для малых конверсий $u \leq 20\%$

$$K(\lambda=1) \approx \frac{3}{2} \left[1 + \frac{4}{3} \mu u + u^2 \left(\frac{1}{12} + \frac{4}{9} \mu u + \frac{4}{3} \mu^2 \right) \right]$$

Полученные зависимости приведены на рис. 6. Из их сопоставления следует, что, хотя среднечисленные СП боковых ветвей макромолекул, образующихся в процессах АП и РП, близки (что вытекает из близких значений w и ρ_p), реакция ПЦП оказывает более сильное влияние на ширину ММР в случае РП. Это, по-видимому, хотя бы отчасти объясняет отсутствие данных по разветвленности полимеров при АП.

С помощью полученных выше результатов можно провести оценку характеристик полимеров, образующихся в некоторых конкретных процессах АП. В работе [3] было отмечено, что ПБ, образующийся в процессе АП в смесях ТГФ – толуол на натриевом катализаторе, имеет более широкое ММР, чем это можно было бы ожидать при передаче только на растворитель; было высказано предположение о протекании, помимо передачи на растворитель, реакции ПЦП. Результаты дополнительной обработки некоторых данных работы [3] приведены в табл. 2. Из условия равенства

Таблица 2

Оценка интенсивности реакции ПЦП при АП бутадиена на натриевом инициаторе при 25° (по данным табл. 2 работы [3])

γ	$\beta \cdot 10^{-3}$	ТГФ, об. %	P_w/P_n	P_z/P_w	P_w/P_n $\mu=0$	P_z/P_w $\mu=0$	μ	$k_p/k_p \cdot 10^3$	P_z/P_w
найдено									
2,46	0,88	3,4	6,3	1,8	4,5	1,55	2,8	3,2	1,7
2,38	0,85	7,7	6,8	1,7	4,4	1,54	2,9	3,4	1,7
0,05	0,87	41	2,1	1,2	1,4	1,03	1,5	1,7	1,18
вычислено									

экспериментального значения P_w/P_n расчетному $K(\mu)$ при заданных α и β , определенных в работе [3], вычислен параметр μ , а следовательно, и $k_p/k_p = \mu/\beta$. Дополнительно по найденному μ рассчитано P_z/P_w . Совпадение полученных значений P_z/P_w с экспериментальными служит подтверждением корректности проведенной обработки. Рассчитанные значения k_p/k_p по порядку величины близки к найденным ранее для передачи на n -гексен, моделирующий полимерную цепь ($k_p/k_p = 9 \cdot 10^{-4}$ при содержании ТГФ ~2% [11]).

Используя эти данные, можно оценить строение полимерных цепей, образующихся при АП бутадиена в присутствии соединений натрия. Например, принимая $c_n = 10^{-3}$, для $\beta = 2 \cdot 10^3$ (типичное значение при синтезе высокополимеров), имеем: $\mu = 2$, $\rho_n (\mu = 0,9) = 2,8$, $w = 0,4$. Таким образом, вместо линейной макромолекулы с $P_n = 2000$ молекула полимера будет в среднем состоять из основной цепи с $P_n = 1200$ и трех боковых ветвей с $P_n = 267$. С учетом же коротких боковых ветвей (вплоть до одного звена, уравнение (3')), их общее число возрастает до 12, а P_n упадет до 67. Такое строение полимера будет мало сказываться на его ММР ($K = 1,23$) и на свойствах разбавленных растворов [12], но может существенно влиять на пластоэластические и физико-механические свойства полимера в массе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morton A. A., Brown L. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 1. P. 160.
2. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2, № 11. С. 1625.
3. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Изюминков А. Л., Кристальный Э. В., Нахмович Б. И., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27, № 3. С. 636.
4. Beasley J. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 12. P. 6123.
5. Bamford H., Tompa H. // J. Polymer. Sci. 1953. V. 10. № 3. P. 345.
6. Кучанов С. И., Письмен Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 2035.
7. Таганов Н. Г. // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 9. С. 1249.
8. Nanda V. S., Jain S. C. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 12. P. 1605.
9. Литвиненко Г. И., Арест-Якубович В. А., Золотарев В. Л. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 732.
10. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. 672 p.
11. Лифшиц И. А., Подольский Ю. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 2. С. 140.
12. Roovers J. // Polymer. 1979. V. 20. № 6. P. 843.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26.XII.1986

FFFECT OF CHAIN TRANSFER TO POLYMER ON MOLECULAR MASS ECHARACTERISTICS OF POLYMERS IN ANIONIC POLYMERIZATION. COMPARISON WITH RADICAL ONE

Litvinenko G. I., Arrest-Yakubovich A. A.

Summary

Effect of chain transfer to polymer (with and without the chain transfer to solvent) on average MM, degree and character of branching of the polymer formed as a result of nonterminated homogeneous anionic and radical polymerization is comparatively theoretically analysed. From obtained results the rate constant of chain transfer to polymer and branching character of products formed in some particular anionic processes.