

УДК 541(64+127) : 542.952

© 1991 г. В. А. Иванов, В. А. Каминский, Е. Б. Брун,
Б. А. Королев, М. Б. Лачинов

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ С АВТОУСКОРЕНИЕМ

В рамках современных представлений о динамических свойствах растворов полимеров проведен теоретический анализ кинетических аномалий радикальной полимеризации на стадии автоускорения. Проявление этих особенностей связано с зависимостью диффузионно-контролируемой константы бимолекулярного обрыва от конверсии и от длины обрывающихся цепей, превышающих критический размер масштаба зацеплений. На примере полимеризации мономеров алкилметакрилового ряда рассмотрено влияние ряда факторов (концентрации инициатора, передающего агента и природы мономера) на характер проявления гель-эффекта и показано, что понижение константы обрыва происходит за счет уменьшения свободного объема реакционных систем и топологических ограничений «сетки зацеплений». Увеличение длины алкильного радикала мономеров изученного ряда уменьшает роль топологических ограничений в реакции обрыва, что приводит к понижению гель-эффекта.

Известно, что при радикальной полимеризации многих мономеров при достижении определенной степени превращения происходит резкое увеличение скорости реакции (гель-эффект). Несмотря на то что время полимеризации в режиме автоускорения гораздо меньше общего времени полимеризации, в данном режиме образуется значительная доля полимера. Поэтому закономерности стадии гель-эффекта во многом определяют свойства полимерного продукта.

Со времени обнаружения гель-эффекта его обычно объясняли уменьшением константы скорости диффузионно-контролируемой реакции обрыва с ростом степени превращения [1]. На основании современных представлений о диффузии макромолекул естественно считать, что эта константа зависит не только от глубины превращения, но также и от длины взаимодействующих макрорадикалов. Впервые предположение о такой зависимости для качественной интерпретации автоускорения радикальной полимеризации было высказано А. Н. Праведниковым еще в конце 50-х годов [2]. По существу это означало выход за рамки принципа Флори, в соответствии с которым константы реакций с участием макромолекул не зависят от длины цепи.

В настоящее время имеется большое число работ, посвященных исследованию и количественному описанию гель-эффекта [3–11]. Следует, однако, отметить, что в большинстве работ анализируются интегральные кинетические кривые, т. е. зависимость степени превращения мономера от времени. Анализ таких зависимостей позволяет достаточно надежно установить закономерности начальной стадии, тогда как результаты расчета на стадии гель-эффекта малочувствительны к выбору модели. Это позволяет понять, почему удовлетворительное описание интегральных зависимостей может достигаться с использованием различных моделей. В то же время указанные модели дают существенно различные предсказания значения максимальной скорости полимеризации, знание которой важно для определения режимов ряда полимеризационных процессов. Более детальную информацию о механизме гель-эффекта дают дифференциальные кинетические кривые (зависимость скорости полимеризации от степени превращения — $v(p)$) [12, 13], а также измерение концентра-

ции радикалов в ходе полимеризации [14, 15], изучение нестационарной кинетики полимеризации, в частности кинетики постполимеризации [16, 17], определение характеристик ММР полимера [18].

В настоящей работе была поставлена задача расчета и анализа скоростей полимеризации на стадии гель-эффекта на основании модели диффузионно-контролируемой реакции обрыва с учетом зависимости констант соответствующих реакций от длины цепи. Объектом исследования был выбран ряд α -алкилметакрилатов (АМА), химическая реакционная способность которых одинакова, а динамические характеристики макромолекул и степень проявления гель-эффекта значительно различаются.

Уменьшению константы скорости диффузионно-контролируемой реакции обрыва с ростом глубины превращения способствуют два фактора: уменьшение подвижности малых молекул и сегментов макромолекул из-за увеличения локальной вязкости, а также уменьшение подвижности макромолекул из-за топологических ограничений в концентрированных полимерных растворах, связанных с формированием физической сетки зацеплений. В области малых конверсий влияние локальной подвижности обычно незначительно, однако в более концентрированных растворах полимера увеличение локальной вязкости является существенным фактором автоускорения (так называемый скрытый или псевдогель-эффект).

При наличии ярко выраженного гель-эффекта (например, при полимеризации ММА в массе) резкое увеличение скорости полимеризации происходит в сравнительно узком интервале изменения конверсии, и можно говорить о конверсии начала гель-эффекта p^* . Исследования зависимости p^* от условий полимеризации показали, что значение p^* зависит от скорости инициирования и, следовательно, молекулярной массы полимера. Соответствующее эмпирическое соотношение, которому удовлетворяет p^* , имеет вид [5, 13, 19, 20]

$$p^* P_N^\alpha = K, \quad (1)$$

где P_N — среднечисленная степень полимеризации на начальной стадии, α и K — константы. Соотношение (1) получено при обработке как интегральных [5, 19], так и дифференциальных [13, 20] кинетических зависимостей. Обработка последних обеспечивает более высокую точность определения параметров α и K , для которых в случае полимеризации ММА получены значения: $\alpha=0,51$, $K=9,6\pm 1,8$. Зависимость p^* от молекулярной массы полимера позволяет связать начало гель-эффекта с формированием сетки зацеплений, что подтверждается реологическими измерениями в процессе полимеризации [21, 22].

Выведем соотношение (1), исходя из представлений об уменьшении подвижности полимерных цепей после формирования сетки зацеплений и связанного с этим уменьшения константы диффузионно-контролируемой реакции обрыва цепи. В качестве условия начала гель-эффекта естественно принять равенство средней длины макрорадикалов v_R и масштаба зацеплений i_e

$$v_R(p^*) = i_e(p^*) \quad (2)$$

В это соотношение в отличие от формулы (1) входит непосредственно характеристика макрорадикалов. Обычно вплоть до начала гель-эффекта при обрыве, протекающем по механизму диспропорционирования, значения v_R и P_N близки, однако в некоторых специальных случаях, представляющих интерес с точки зрения изучения механизма гель-эффекта (например, полимеризации в приготовленном заранее полимерном растворе [23, 24]) значения v_R и P_N могут сильно различаться. В соотношении (2) v_R известным образом выражается через кинетические константы, а параметр i_e характеризует физические свойства полимерного раствора. Если для определения зависимости i_e от p воспользоваться скейлинговыми соотношениями, для полимеризации в массе получим $i_e(p) = i_{e0}/p^\beta$, где i_{e0} — масштаб зацеплений в расплаве полимера, причем для концентрированного полимерного раствора $\beta=2$ [25, 26]. В резуль-

тате вместо выражения (2), принимая $v_R = P_N$, получаем $p^*P_N^{0.5} = i_{e0}^{0.5}$ и для полимеризации MMA $p^*P_N^{0.5} = 10.7$ ($i_{e0} = 118$ [27]), что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными [13].

Очевидно, соотношение (2) имеет смысл лишь при наличии сетки зацеплений, причем более детальный анализ момента ее формирования предполагает учет полидисперсности полимерных цепей. Использование скейлингового соотношения для определения зависимости масштаба зацеплений $i_e(p)$ в уравнении (2) от концентрации полимерного раствора предполагает, что ММР полимера является достаточно узким. Если учесть, что в условиях радикальной полимеризации при налажии широкого распределения полимерных цепей по длинам сетку зацеплений могут образовывать лишь те макромолекулы, длина которых превышает i_e [28], то зависимость i_e от p может быть рассчитана по уравнению

$$i_e p^2 (1 + i_e / \bar{P}_N)^2 = i_{e0} \exp(2i_e / \bar{P}_N)$$

При малых значениях p это уравнение не имеет решения. Минимальное значение p , при котором такое решение появляется, и означает возникновение сетки зацеплений. Анализ показывает, что эмпирическое уравнение (1) и в данном случае согпадает с условием (2), но если в качестве i_{e0} для MMA взять значение ~ 50 . Заметим, что именно такое значение приводится в некоторых работах [29, 30].

Таким образом, переход к режиму сильного гель-эффекта связан с формированием сетки зацеплений. Однако, как отмечено для некоторых систем, увеличение скорости полимеризации наблюдается и до формирования такой сетки (псевдогель-эффект) [9]. Оно связано с уменьшением локальной подвижности макромолекул при увеличении концентрации полимерного раствора. При этом рост скорости полимеризации слабо связан с молекулярной массой полимера. Применение в таких случаях соотношения (1) должно давать более низкие значения параметра α , что подтверждается экспериментальными данными по определению p^* при переходе от низших к высшим алкилметакрилатам [13].

Прежде чем перейти к анализу экспериментальных данных, рассмотрим некоторые общие кинетические закономерности полимеризации в режиме автоускорения, вытекающие из представлений о диффузионно-контролируемых реакциях в полимерных растворах. Реакция обрыва является диффузионно-контролируемой, начиная с малых конверсий, однако на начальных стадиях с повышением концентрации полимерного раствора изменяется как подвижность макрорадикалов, так и эффективный радиус реакции [31]. На начальной стадии полимеризации уменьшение сегментальной и трансляционной подвижности полимерных цепей компенсируется увеличением эффективного радиуса реакции. В результате наблюдаемая константа реакции обрыва цепи и соответственно приведенная скорость полимеризации практически не меняются с ростом конверсии.

В области автоускорения, когда эффективный радиус реакции возрастает до размера полимерного клубка, закономерности полимеризации определяются зависимостью коэффициентов трансляционной диффузии макрорадикалов от их длины и концентрации полимерного раствора. Константа реакции обрыва k_t , усредненная по длинам макрорадикалов, определяется соотношением

$$\bar{k}_t = k_u F = \iint d_i d_j k_t(i, j) R_i R_j / R^2,$$

где R_i — концентрация радикалов со степенью полимеризации (длиной) i , $R = \int d_i$, R_i — полная концентрация радикалов, $k_t(i, j)$ — константа реакции обрыва с участием радикалов, имеющих длину i и j . Фактор $F \leq 1$ учитывает влияние зависимости $k_t(i, j)$ от i и j на усредненную константу \bar{k}_t . Если для $k_t(i, j)$ принять аддитивную модель $k_t(i, j) = -k_{11}(\omega_i + \omega_j)/2$, где $\omega_i \leq i$, учитывающую особенности диффузионно-контролируемых реакций в полимерных растворах, уравнение для F можно

представить в виде [32–34]

$$F = (c + 2\gamma F^{\eta_b}) \int_0^\infty d\omega_i \exp(-ci - \gamma F^{\eta_b} i - \gamma F^{1-\eta_b} Q_i) \quad (3)$$

$$\gamma = (k_{11} v_{in})^{\eta_b} / 2k_p M_0 (1-p), \quad Q_i = \int_0^i dj \omega_j$$

Здесь c — безразмерная константа скорости реакции передачи цепи, v_{in} — скорость инициирования, k_p — константа скорости роста цепи, M_0 — начальная концентрация мономера.

Уравнение (3) позволяет найти F при произвольной зависимости ω_i от i и различных значениях кинетических параметров. Через F выражаются все характеристики процесса, в том числе скорость полимеризации v и характеристики мгновенного ММР полимера — среднечисленная P_N и средневесовая P_w степени полимеризации (далее считается, что обрыв цепи происходит диспропорционированием):

$$v = k_p M_0 (1-p) \left(\frac{v_{in}}{k_{11} F} \right)^{\eta_b} \quad (4)$$

$$P_N = (c + 2\gamma F^{\eta_b})^{-1}$$

$$P_w = 2(c + 2\gamma F^{\eta_b}) \int_0^\infty di i \exp\left(-ci - \gamma F^{\eta_b} i - \frac{\gamma Q_i}{F^{\eta_b}}\right)$$

На начальной стадии полимеризации $F=1$, и соотношения (4) переходят в общизвестные выражения. С ростом конверсии уменьшаются параметр γ и масштаб зацеплений i_e , что приводит к уменьшению F и автоускорению полимеризации. В режиме сильного автоускорения ($F \ll 1$) для F из уравнения (3) можно получить простые асимптотические выражения, в которых зависимость $k_i(i, j)$ от i и j проявляется

через единственный интегральный параметр $Q_\infty = \int_0^\infty di \omega_i$ [33]:

$$F^{\eta_b} \ln \frac{c + 2\gamma F^{\eta_b}}{c + \gamma F^{\eta_b}} = \gamma Q_\infty \quad (5)$$

Если реакцией передачи цепи можно пренебречь ($c \ll \gamma F^{\eta_b}$), уравнение (5) упрощается:

$$F = (\gamma Q_\infty / \ln 2)^2 \quad (6)$$

Подставляя полученные асимптотические выражения для F в соотношение (4), можно установить кинетические особенности полимеризации в режиме сильного гель-эффекта [11, 33]: изменение кинетических порядков скорости полимеризации по скорости инициирования и по концентрации мономера, возрастание роли побочных реакций передачи цепи и ингибиции, расщепление мгновенного ММР, которое для реакции обрыва диспропорционированием может стать бимодальным [34]. Условия применимости асимптотического решения для F можно получить из результатов расчета, представленных на рис. 1, на котором для сравнения приведены зависимости F^{η_b} от параметра $\gamma Q_\infty / \ln 2$, рассчитанные по уравнению (3) для модели рептаций ($\omega_i = 1, i < i_e; \omega_i = (i_e/i)^n, i > i_e$) и простейшей модели «ступеньки» ($\omega_i = 1, i < i_e; \omega_i = 0, i > i_e$), а также по асимптотическому выражению (6). Заметим, что модели ω_i , использованные ранее при численных расчетах [8–10], являются промежуточными между моделями рептаций и «ступеньки». Сходимость решений уравнения (3) к асимптотическому закону (5) тем быстрее, чем большее показатель n в зависимости $\omega_i = (i_e/i)^n (i > i_e)$. Используя формулу (5),

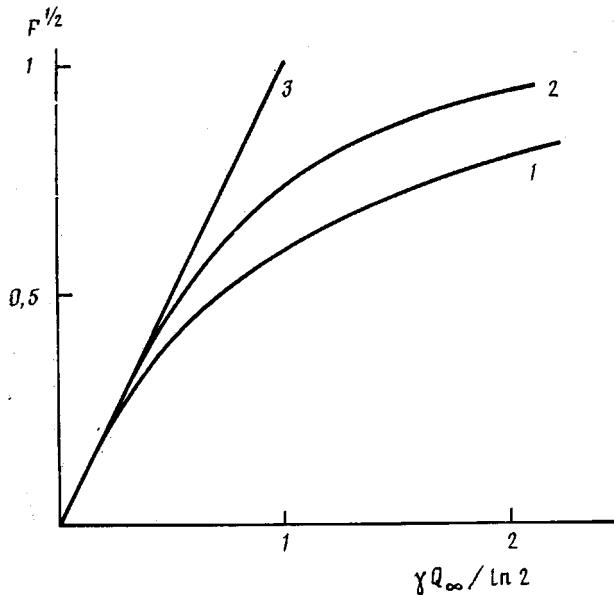


Рис. 1. Зависимость величины $F^{1/2}$ от параметра $\gamma Q_\infty / \ln 2$ для моделей рептации (1), «ступеньки» (2) и асимптотического выражения (6) (3)

условие начала гель-эффекта, при котором начинается заметное падение F , приближенно можно представить соотношением

$$\gamma Q_\infty / \ln 2 = 1 \quad (7)$$

Это условие позволяет выразить конверсию p^* — начала гель-эффекта через параметры системы (параметр γ связан с p непосредственно согласно (3), а параметр Q_∞ через зависимость i_e от p).

Таким образом, изложенный подход позволяет проследить влияние как кинетических, так и физических параметров на закономерности радикальной полимеризации на стадии автоускорения. В связи с этим представляет интерес сопоставление предсказаний теории с экспериментальными данными при различных условиях проведения полимеризации (различных концентрациях инициатора и передатчика цепи), а также для мономеров, реакционная способность которых близка, но образующиеся полимерные растворы имеют существенно различные физические свойства.

Экспериментальные данные по кинетике полимеризации трех АМА: метил-, бутил- и октил-метакрилатов (ММА, БМА, ОМА) получали калориметрическим методом с использованием микрокалориметра ДАК-1-1А (точность измерения скоростей тепловыделения не ниже 3–5%). Реакцию проводили при 60° в ампулах, с высоким отношением поверхности к объему ($S/V \geq 1,3 \text{ мм}^{-1}$), навески исследуемых образцов не превышали 0,1–0,2 г. Эти меры в совокупности с умеренными концентрациями инициатора позволили обеспечить изотермические условия полимеризации.

При проведении эксперимента применяли известную методику (очистка мономеров и инициатора, полимеризация в инертной атмосфере). Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 2–5.

Теоретический анализ кинетических данных радикальной полимеризации n -алкилметакрилатов в массе на основе предложенного подхода проведен для модели рептаций [25], в которой функция ω_i имеет вид [35]

$$\omega_i = \begin{cases} 1, & i < i_e \\ (i_e/i)^{\eta}, & i > i_e \end{cases} \quad (8)$$

Для определения зависимости $i_e(p)$ как отмечено выше, обычно используют скейлинговое соотношение. Однако, применяя это соотношение для полимерных цепей с конечной жесткостью, следует иметь в

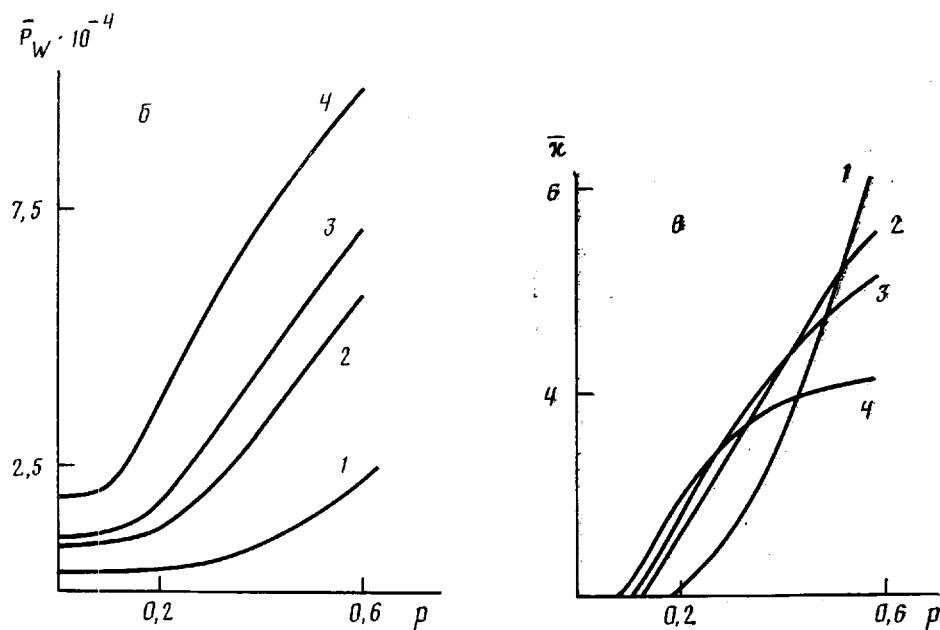
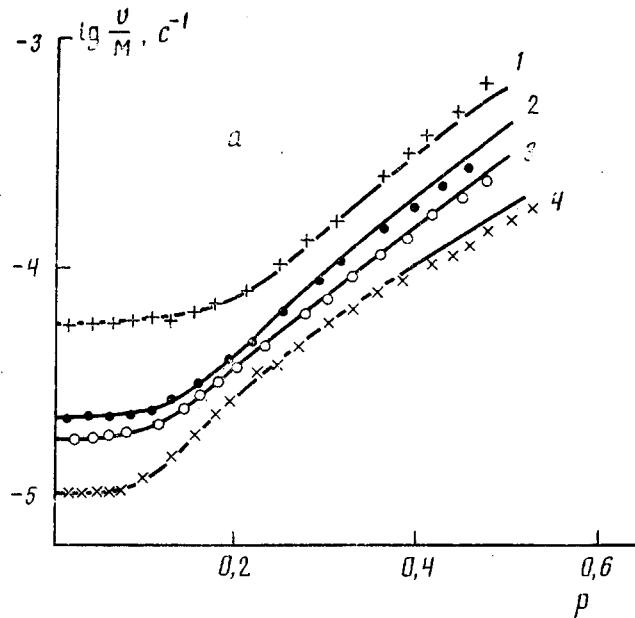


Рис. 2. Зависимости приведенной скорости полимеризации ММА (а), средневесовой степени полимеризации образующегося ПММА (б) и коэффициента полидисперсности ПММА (в) от степени превращения в процессе полимеризации ММА при 60°. [ПЛ] = 0,03 (1); 0,005 (2); 0,003 (3) и 0,001 моль/л (4). ПЛ – перекись лауроила

виду, что область концентраций полимерного раствора, в которой можно использовать такое соотношение, ограничено очевидным условием: размер блоба не может быть меньше сегмента цепи. Для более высоких концентраций полимерного раствора зависимость ω_i от p можно определить непосредственно из экспериментальных данных по самодиффузии полимерных цепей заданной длины [26], поскольку $k_{ii}\omega_i \sim D_i\rho_i$, где D_i – коэффициент трансляционной диффузии полимерной цепи длины i , ρ_i – радиус этой цепи. Анализ этих данных показывает, что $D_i \sim D_1 i^{-2} p^{-3}$, причем изменение коэффициента диффузии сегмента D_1 может быть описано в рамках теории свободного объема [36]. Сопоставляя это вы-

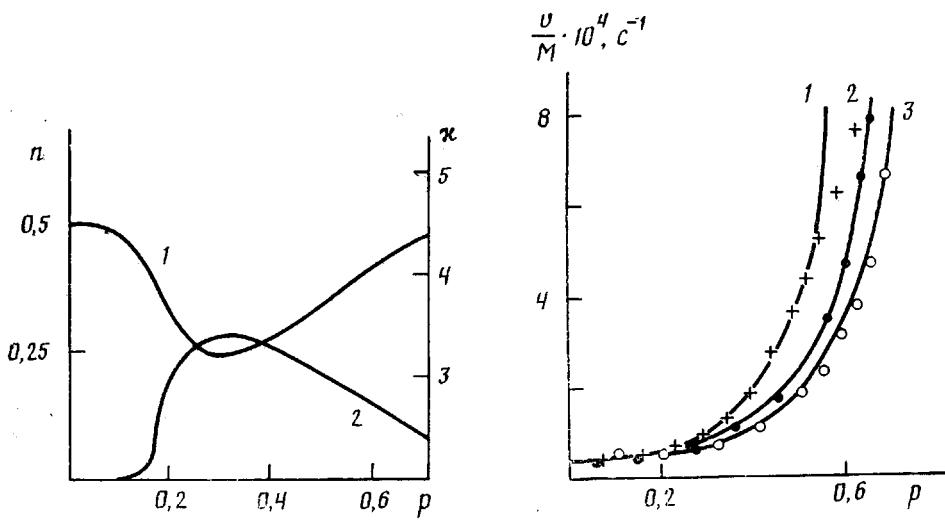


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимости порядка реакции по инициатору n (1) и мгновенного коэффициента полидисперсности κ (2) от степени превращения ММА. [ПЛ]=0,005 моль/л, 60°

Рис. 4. Зависимости приведенной скорости полимеризации ММА в присутствии регулятора цепи ЛМК от степени превращения. [ПЛ]=0,005 моль/л, 60°; [ЛМК]=0 (1); 0,001 (2) и 0,01 моль/л (3). ЛМК – лауроилмеркаптан

ражение для D_i с формулой (8), окончательно получаем

$$k_{ti} = k_{t0} \exp\left(\frac{B}{V_m} - \frac{B}{V_p}\right) \quad (9)$$

$$i_e = i_{e0}/p^2,$$

где $V_t = V_m(1-p) + V_p p$ – свободный объем реакционной смеси, V_m и V_p – свободные объемы мономера и полимера, B – константа, k_{t0} – константа скорости реакций обрыва цепи, определенная на начальной стадии полимеризации.

Расчет кумулятивных среднечисленной \bar{P}_N и средневесовой \bar{P}_W степеней полимеризации производили по известным выражениям

$$\bar{P}_N = p \left(\int_0^p dp' P_N^{-1} \right)^{-1}, \quad \bar{P}_W = p^{-1} \int_0^p dp' P_W \quad (10)$$

Значения параметров, использованных при расчетах, приведены в таблице.

Следует подчеркнуть, что в настоящей работе рассмотрены начало гель-эффекта и стадия автоускорения, на которой можно считать, что убывание ω_i с ростом i происходит практически до нуля, а другие кинетические константы (константы реакций роста цепи k_p и распада инициатора k_d , а также эффективность инициирования f) остаются постоянными.

Параметры модели

n -АМА	i_{e0} [27]	V_m [37]	V_p [37]	B [37]	$k_d \cdot 10^{-6}, c^{-1}$	f	$k_p k_{t0}^{-1/2}$
MMA	118	0,19	0,016	0,53 *	9,5	0,5	0,11
BMA	260	0,22	0,036	0,32	9,5	0,3	0,19
OMA	880	0,23	0,046	0,32	9,5	0,2	0,35

* Значение параметра взято из работы [39].

ными. В действительности убывание k_t в результате уменьшения подвижности цепей ограничено некоторым предельным значением, которое описывает относительное сближение активных радикальных концов за счет реакции роста [8, 30]. Переход к такому механизму реакции обрыва относится к области максимальной скорости полимеризации. При дальнейшем увеличении конверсии уменьшение f и k_p определяет переход к стадии автоторможения, на которой убывает даже приведенная скорость полимеризации $v(p)/M_0(1-p)$.

На рис. 2 сопоставлены результаты расчетов с экспериментальными данными по скорости полимеризации MMA, а также приведены результаты расчета кумулятивных молекулярно-массовых характеристик образующегося ПММА. Видно, что увеличение концентрации инициатора сдвигает начало автоускорения в область более высоких конверсий, что связано с уменьшением средней длины полимерных цепей. После формирования сетки зацеплений автоускорение связано с уменьшением масштаба зацеплений i_e и константы k_{t1} . Дополнительным фактором автоускорения является ускление (по сравнению с начальной стадией) зависимости скорости полимеризации от константы k_{t1} . Действительно, из выражений (4) и (6) следует, что в области сильного гель-эффекта скорость полимеризации определяется следующим асимптотическим выражением [33]:

$$v = \frac{2 \ln 2 k_p^2 M_0^2 (1-p)^2}{k_{t1} Q_\infty} \quad (11)$$

Об изменении с ростом конверсии порядка n скорости полимеризации по концентрации инициатора можно судить по сближению кинетических кривых в области $p \approx 0,2-0,4$ (рис. 2, a). Определение n предполагает изменение скорости полимеризации в результате мгновенного малого изменения скорости инициирования при некоторой конверсии ($n = -d \ln v / d \ln I$). Однако на практике сравнивают значения скорости полимеризации при разных начальных концентрациях инициатора. Такая оценка порядка n является оправданной, если состояния систем близки, или с позиций рассматриваемого подхода равны масштабы зацеплений для разных систем. Последнее возможно при условии $i_e(p) \ll P_N$, означающем, что масштаб зацеплений не зависит от молекулярной массы полимера, образующего сетку зацеплений, а зависит только от концентрации полимера.

Как следует из уравнения (11) в предельном случае сильного автоускорения кинетический порядок n должен стремиться к нулю. Однако, как видно из рис. 3, n сначала убывает, достигая минимального значения при $p \approx 0,3-0,4$, после чего кинетический порядок n увеличивается. Это можно объяснить разной ролью реакции передачи цепи на разных стадиях полимеризации.

Характер влияния реакции передачи цепи определяется безразмерным параметром $\varepsilon = c/\gamma F^n$. Уменьшение с ростом конверсии параметров γ и особенно F приводит к увеличению ε . В предельном случае $\varepsilon \gg 1$ решение уравнения (5) имеет вид $F = cQ_\infty$ и скорость полимеризации описывается выражением [33]

$$v = k_p M_0 (1-p) (v_{in}/k_{t1} c Q_\infty)^{1/2} \quad (12)$$

Особенностью полимеризации в таком режиме является более слабая по сравнению со случаем $\varepsilon \ll 1$ зависимость v от k_{t1} и Q_∞ , что определяет более плавное увеличение скорости с конверсиями. Это обстоятельство подтверждается кинетическими кривыми (рис. 2, a), на которых наблюдается излом при $p \approx 0,4$, причем ослабление гель-эффекта тем сильнее, чем меньше скорость инициирования и, следовательно, больше параметр ε .

Расчет молекулярно-массовых характеристик ПММА показывает, что повышение скорости полимеризации сопровождается увеличением ММ полимера (рис. 2, б). После начала автоускорения возрастает коэффициент полидисперсности $\kappa = P_w/P_N$ мгновенного ММР. При дальнейшем

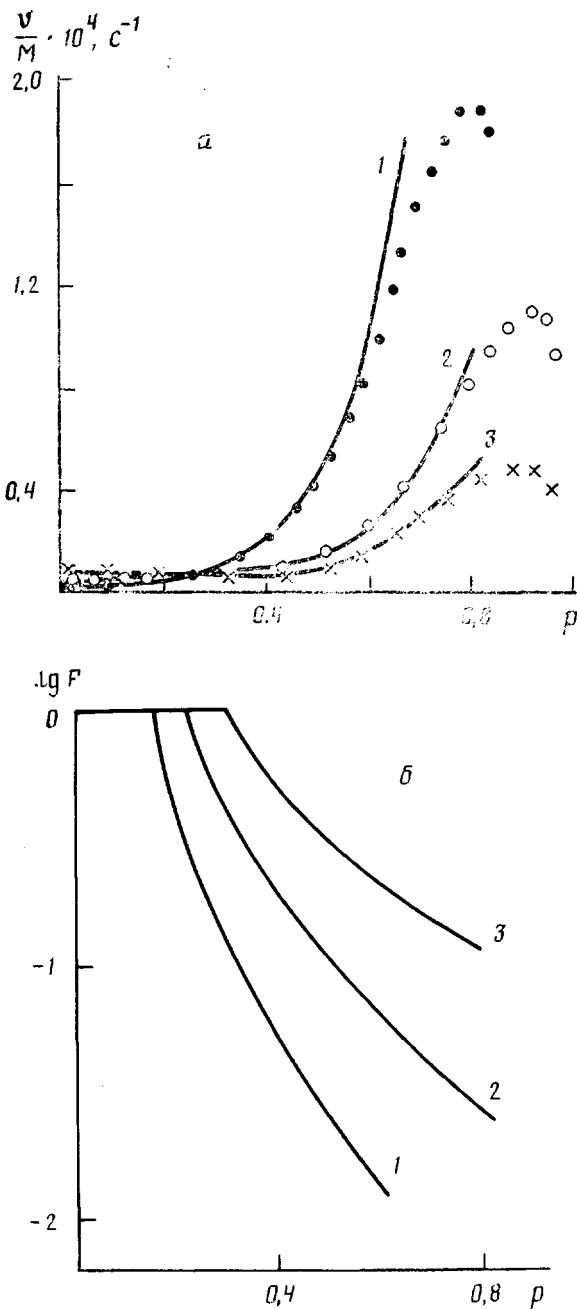


Рис. 5 а, б

увеличении конверсии по мере усиления влияния реакции передачи цепи κ достигает максимального значения и затем убывает. Интересно отметить, что положение максимума зависимости $\kappa = \kappa(p)$ практически совпадает с положением минимума зависимости $n(p)$ (рис. 3). Это является дополнительным подтверждением предположения о причине изменения n . В то же время кумулятивный коэффициент полидисперсности $\bar{\kappa} = \bar{P}_w / \bar{P}_n$ непрерывно возрастает на всей стадии автоускорения (рис. 2, в).

Таким образом, на заключительной стадии автоускорения при полимеризации MMA важную роль играет реакция передачи цепи. Дополнительные данные о влиянии реакции передачи цепи на кинетику полимеризации MMA в режиме автоускорения получены при использовании в качестве передатчика лауроилмеркаптана (ЛМК) (рис. 4). Как пока-

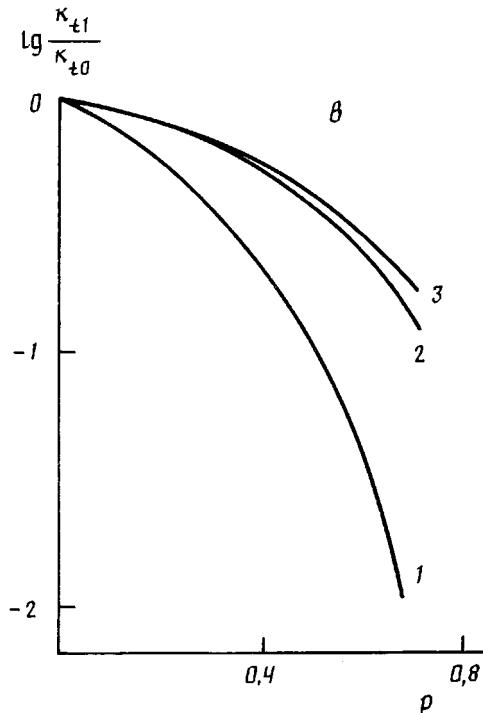


Рис. 5. Зависимости приведенных скоростей реакций (а), параметра F (б) и константы k_{t1} (в) от степени превращения при полимеризации ММА (1), БМА (2), ОМА (3).
[ПЛ] = 0,005 моль/л, 60°

зывает расчет, дополнительным фактором, понижающим гель-эффект в присутствии ЛМК, является увеличение с конверсией параметра c :

$$c = c_m + c_s \frac{S_0}{M_0} (1-p)^{c_s-1},$$

где c_m и c_s — безразмерные константы реакции передачи цепи соответственно на мономер и регулятор, S_0 — начальная концентрация регулятора (для ЛМК $c_s=0,31$ [40]).

Экспериментальные данные по кинетике полимеризации разных мономеров в ряду алкилметакрилатов и соответствующие результаты расчетов представлены на рис. 5. Как отмечено выше, константы скоростей роста исследованных мономеров близки между собой, а наблюдаемые различия в кинетике полимеризации связаны с различием динамических свойств растворов полимеров в собственных мономерах. Так, увеличение масштаба зацеплений i_{e0} по мере роста длины бокового заместителя АМА приводит к тому, что формирование сетки зацеплений происходит при более высоких конверсиях и соответственно начало гель-эффекта сдвигается в область больших конверсий. Так, рассчитанные величины p^* составляют 0,14 для полимеризации ММА, 0,2 — для БМА и 0,3 — для ОМА (при условиях реакции, указанных в подписи к рис. 5). Понижение температуры стеклования в ряду ПАМА при переходе от ПММА к ПОМА приводит к более слабой зависимости от конверсии k_{t1} (рис. 5, в), что в свою очередь способствует уменьшению темпа снижения параметра F при переходе к высшим АМА (рис. 5, б) и благоприятствует понижению степени проявления гель-эффекта для изученных мономеров.

Таким образом, предложенная модель кинетики полимеризации, учитывающая зависимость констант обрыва от глубины превращения и от длины цепи макрорадикалов, позволяет объяснить кинетические аномалии автоускорения радикальной полимеризации. На примере полимеризации *n*-алкилметакрилатов показано, что уменьшение константы обрыва обусловлено понижением свободного объема реакционных систем и

возникновением топологических ограничений, приводящих к образованию «сетки зацеплений». При увеличении длины алкильного радикала АМА уменьшается роль топологических ограничений, что уменьшает степень проявления гель-эффекта в ряду указанных мономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1979. 242 с.
2. Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 108. № 3. С. 495.
3. Mahabady H. R., O'Driscoll K. F. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 1. P. 55.
4. Chui W. Y., Garrat G. M., Soong D. S. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 3. P. 348.
5. Tulig T. Y., Tirrell M. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1501.
6. Tulig T. Y., Tirrell M. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 459.
7. Будгов В. П., Подосенова Н. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 364.
8. Soh S. R., Sundberg D. S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 5. P. 1289, 1315, 1331.
9. Soh S. R., Sundberg D. S. // J. Polymer Sci. Polymer. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 5. P. 1345.
10. Ito K. // Polymer J. 1980. V. 12. № 3. P. 499.
11. Каминский В. А., Иванов В. А., Брун Е. Б., Слинько М. Г. // Хим. пром-сть. 1986. № 8. С. 481.
12. Череп Е. И., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 186.
13. Череп Е. И., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов. В А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 165.
14. Bresler S. E., Kazbekov E. N., Shadrin V. N. // Makromolek. Chem. 1974. В. 175. № 10. С. 2875.
15. Zhu S., Tian Y., Hamielec A. E. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 1144.
16. Дьячков А. И., Ефимов А. Л., Ефимов Л. И., Бугрова Т. А., Зубов В. П., Самарин А. Ф., Артегичев В. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2176.
17. Брун Е. Б., Иванов В. А., Каминский В. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 3. С. 618.
18. Balke S. T., Hamielec A. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1973. V. 17. № 3. P. 905.
19. Lee H. B., Turner D. T. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 1. P. 226.
20. Lachinov M. B., Simonian R. A., Georgieva T. G., Zubov V. P., Kabanov V. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 2. P. 613.
21. Лачинов М. Б., Королев В. 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.
22. Королев В. А., Лачинов М. Б., Древаль В. Е., Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2430.
23. Bogunjoko J. S. T., Brooks B. W. // Makromolek. Chem. 1983. В. 184. № 8. С. 1603.
24. Череп Е. И., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. М., 1984. 12 с.-Деп. в ВНИТИ 15.03.84, № 462584.
25. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 386.
26. Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткулин Н. Ф. // Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань, 1987. 224 с.
27. Prevorsee D. S., De Bona B. T. // J. Macromolec. Sci. B. 1986. V. 25. № 4. P. 515.
28. Битюрин Н. М., Гепкин В. Н., Зубов В. П., Лачинов М. Б. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1702.
29. Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. N. Y., 1970.
30. Russell G. T., Napper D. H., Gilbert R. G. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2433.
31. Каминский В. А., Брун Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2167.
32. Boots H. M. I. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 9. P. 1695.
33. Брун Е. Б., Каминский В. А., Гладышев Г. П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 134.
34. Каминский В. А., Брун Е. Б., Иванов В. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 4. С. 923.
35. D. Gennes N. G. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 6. P. 3316.
36. Fujita H., Kishimoto A. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 2. P. 393.
37. Королев В. А., Лачинов М. Б., Абдеев Н. Н., Древаль В. Е., Чалых А. Е., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 60.
38. Hoffman W., Saur W. // Plast und Kautschuk. 1972. В. 19. № 1. S. 8.
39. Lui H. F., Duda J. L., Vrentas I. S. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1587.
40. Подосенова Н. Г., Лачинов М. Б., Ребенок Б. В., Череп Е. И., Зубов В. П., Будгов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2513.

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

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
14.12.90

V. A. Ivanov, V. A. Kaminskii, Ye. B. Brun, B. A. Korolev,
M. B. Lachinov

KINETIC FEATURES OF RADICAL POLYMERIZATION
PROCEEDING WITH AUTOACCELERATION

S u m m a r y

In the framework of the modern concept of dynamic properties of polymer solutions the kinetic anomalies of radical polymerization on the autoacceleration stage have been theoretically analysed. These features are related with the dependence of the diffusion-controlled constant of the bimolecular termination on conversion and on the length of terminating chains exceeding the critical size of entanglements. For polymerization of alkylmethacrylic monomers the effect of some factors (initiator concentration, chain transfer agent concentration, monomer nature) on the character of the gel-effect manifestation is described. Decrease of the termination constant is shown to proceed as a result of the decrease of the free volume of reaction systems and topological limitations of the «entanglements network». An increase of the length of the alkyl radical of monomers under study decreases the role of topological limitations in the chain termination reaction resulting in the decrease of the gel-effect.