

## КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

УДК 541(515+64):542.952

© 1992 г. Е. Б. Брун, В. А. Иванов, В. А. Каминский

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ МЕТОДЫ ПРИ АНАЛИЗЕ  
ГЛУБОКИХ СТАДИЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В рамках известных представлений о диффузионном контроле реакции бимолекулярного обрыва цепи проанализированы возможности нестационарных методов изучения радикальной полимеризации на стадии автоускорения (гель-эффекта). Показано, что формальное перенесение метода постреакции на глубокие конверсии мономера может привести к серьезным ошибкам при определении константы скорости реакции бимолекулярного обрыва цепи. Кроме того, изучение кинетики постреакции может позволить определить кинетические константы других элементарных стадий, в частности реакции передачи цепи на мономер, проанализировать характер изменения их с конверсией. Теоретические выводы сопоставлены с литературными экспериментальными данными.

Нестационарные методы (пре- и постполимеризация, метод вращающегося сектора) часто используются для определения кинетических констант радикальной полимеризации [1–3]. Так, метод постреакции является основным при измерении абсолютного значения константы скорости обрыва цепи при глубоких конверсиях мономера, когда полимеризация сопровождается автоускорением (гель-эффектом) [4–7]. При этом используется стандартная методика обработки кинетических данных, основанная на уравнениях

$$dR/dt = -k_t R^2 \quad (1)$$

или

$$v^{-1} - v_s^{-1} = k_t t / k_p M, \quad (2)$$

где  $R$  и  $M$  – текущие концентрации радикалов и мономера,  $k_p$  и  $k_t$  – не зависящие от  $R$  константы скоростей реакций роста и обрыва цепи,  $v = k_p M R$  – скорость полимеризации. Время  $t$  отсчитывается с момента прекращения инициирования (начала постреакции), а индекс « $s$ » здесь и далее указывает, что значение соответствующей величины берется в этот момент ( $t=0$ ), т. е. при квазистационарных условиях.

Уравнение (2) вытекает из соотношения (1) только в том случае, когда кинетическая константа  $k_t$  не зависит от  $R$ . В этом случае найденное

при сопоставлении уравнения (2) с экспериментальной кинетической кривой значение этой константы действительно описывает реакцию обрыва при квазистационарной радикальной полимеризации:  $k_t = k_{ts}$ . При этом заметного постэффекта нет: полимеризация практически прекращается за время жизни кинетической цепи  $t_R = t_{Rs} = (k_{ts} v_{in})^{-1/2}$  в момент прекращения инициирования, скорость которого до этого момента равна  $v_{in}$ .

Однако известно, что из-за диффузионного контроля реакции обрыва цепи кинетические константы  $k_t(i, j)$  этой реакции в области гель-эффекта меняются со степенью полимеризации (длиной)  $i$  и  $j$  взаимодействующих макрорадикалов [8]. Тогда эффективная константа скорости обрыва цепи, определяемая соотношением

$$k_t = \iint k_t(i, j) R_i R_j di dj / R^2, \quad R = \int R_i di. \quad (3)$$

зависит как от полной концентрации радикалов  $R$ , так и от распределения  $R_i$  их по длинам  $i$ . Поскольку это распределение претерпевает значительные изменения в ходе постреакции [9], использование уравнение (2) для описания ее кинетики и определения величины  $k_t$ , становится некорректным.

В частности, при  $p_s > p^*$  ( $p$  – конверсия мономера, звездочка означает начало автоускорения) наблюдается значительный постэффект продолжительность которого намного превышает характерное время  $t_{Rs}$ . Поэтому следует с осторожностью относиться к любым выводам относительно закономерностей радикальной полимеризации на стадии автоускорения, полученным из данных о нестационарной кинетике. Так, авторы работ [10, 11], обнаружив, что кинетические данные по постполимеризации метилметакрилата и стирола не описываются формулой (2), сделали заключение о первом кинетическом порядке реакции обрыва цепи в области автоускорения, подвергнув сомнению ее бимолекулярный механизм и гомогенный характер полимеризации на этой стадии. Ранее [9] нами было показано, что указанные экспериментальные данные могут быть объяснены в рамках бимолекулярного механизма реакции обрыва цепи, если учесть зависимость констант этой реакции  $k_t(i, j)$  от длины взаимодействующих макрорадикалов в соответствии с известными представлениями о диффузионно контролируемых реакциях в полимерных растворах [8], а также реакцию передачи цепи на мономер. При этом не требуется привлечения каких-либо дополнительных гипотез, в том числе о негомогенной структуре полимерного раствора.

В настоящей работе проведен анализ закономерностей постполимеризации при разной конверсии  $p = p_s$  мономера с целью выяснения возможностей использования нестационарного метода для определения кинетических параметров глубокой радикальной полимеризации. При этом учтен различный характер обрыва цепи на разных стадиях процесса, связанный с его диффузионным контролем и влиянием побочных реакций слабого ингибирования и передачи цепи, роль которых на глубоких конверсиях возрастает.

Хотя бимолекулярный обрыв цепи является диффузионно контролируемым начиная с самых малых конверсий мономера [3], на начальных стадиях полимеризации ( $p < p^*$ ) он может быть описан с помощью одной константы, не зависящей от длины макрорадикалов. Физические причины этого обстоятельства рассмотрены в работе [12] и связаны с одновременным изменением с ростом конверсии коэффициента трансляционной диффузии полимерного клубка и эффективного радиуса реакции. Ситуация существенно меняется при  $p > p^*$ , когда в полимерном растворе возникает физическая сетка зацеплений. Это приводит к резкому уменьшению под-

вижности полимерных цепей, длина которых превышает масштаб зацеплений  $i_e$ , зависящий от  $p$ . Для таких макрорадикалов эффективный радиус реакции их гибели достигает размеров клубка, а соответствующие кинетические константы убывают с ростом их длины  $i$  из-за уменьшения коэффициента трансляционной диффузии [8]. В работе [13] показано, что эта зависимость приближенно может быть представлена в аддитивном виде

$$k_t(i, j) = [k_{t1}(i, i) + k_{tp}(j, j)]/2 \quad (4)$$

Уменьшение констант  $k_t(i, i)$  с ростом  $i$  связано главным образом с переходом к рептационному движению макрорадикалов и начинает проявляться на характерном масштабе  $i_e$ . Это уменьшение продолжается до тех пор, пока  $i$  не достигнет другого характерного масштаба  $i_p$ . При  $i > i_p$  диффузия активного звена макрорадикала происходит в основном за счет реакции роста цепи, и зависимость  $k_t(i, i)$  от  $i$  исчезает. Масштаб  $i_p$  определяется из условия, что за время диффузии центра масс полимерного клубка на масштабе его размера увеличение длины цепи вследствие ее роста сравнимо с  $i_p$

$$k_p M \rho_i^2 / i D_i \approx 1, \quad (5)$$

где  $\rho_i$  – радиус клубка длиной  $i$ ,  $D_i$  – коэффициент его трансляционной диффузии.

Таким образом, во всей области изменения конверсии кинетические константы  $k_t(i, i)$  в формуле (4) можно представить в виде

$$k_t(i, i) = k_{t1}(\omega_i + \omega^*), \quad \omega^* = k_{tp}/k_{t1} \quad (6)$$

Здесь  $k_{t1}$  – соответствующая константа для низкомолекулярных радикалов длиной  $i < i_e$   $\omega_i$  – убывающие с ростом  $i$  ( $i\omega_i \rightarrow 0$  при  $i \rightarrow \infty$  [14]) безразмерные параметры, характеризующие трансляционную подвижность макрорадикалов длины  $i > i_e$ ;  $k_{tp}$  – вклад в константу скорости реакции обрыва цепи, связанный с миграцией активного центра макрорадикала в результате реакции роста цепи. Заметим, что при  $i < i_e$

$$\omega_i = 1 - \omega^*, \quad \omega^* \sim \omega_{ip} \ll 1$$

Соответствующее выражение для  $k_{tp}$  можно записать в виде

$$k_{tp} = 8\pi D_p \rho, \quad (7)$$

где  $D_p = k_p M a^2 / 6$  – коэффициент диффузии активного центра за счет последовательных актов присоединения мономера ( $a$  – отношение среднеквадратичного радиуса макрорадикала к степени его полимеризации),  $\rho$  – эффективный радиус реакции, который определяется сегментальной подвижностью макромолекул:  $\rho = q i_e^{1/2} a$  ( $q$  – численный множитель порядка единицы). Аналогичная модель рассмотрена в работе [15]. Изменение кинетических констант  $k_t(i, i)$  определяется уменьшением с ростом  $p$  констант  $k_{t1}$  и  $k_{tp}$ , а также масштаба зацеплений  $i_e$ , который стремится при  $p \rightarrow 1$  к значению  $i_e^0$  для расплава соответствующего полимера по закону  $i_e = i_e^0 / p^n$  ( $n=2$ ) [16]. Поскольку с повышением  $p$  величина  $k_{t1}$  меняется сильнее, чем  $k_{tp}$ , отношение этих констант  $\omega^*$  увеличивается, что приводит к уменьшению масштаба  $i_p$ .

При рассмотрении общей кинетической модели радикальной полимеризации помимо элементарных стадий инициирования, роста и обрыва

цепи необходимо учитывать реакции передачи цепи и слабого ингибиования, влияние которых на кинетику полимеризации возрастает в области высоких конверсий [3]. В этом случае уравнение для расчета концентраций  $R_i$  макрорадикалов в приближении длинных цепей ( $i \gg 1$ ) имеет вид

$$\frac{\partial R_i}{\partial t} + k_p M \frac{\partial R_i}{\partial i} = (v_{in} + k_m M R) \delta(i) - R_i [k_m M + k_z Z + \\ + k_{11} R (F + \omega^* + \omega_i)/2], \quad F = \int_0^\infty R_i \omega_i di / R + \omega^* \quad (8)$$

Здесь  $k_m$  и  $k_z$  — константы скоростей реакций передачи цепи на мономер и обрывка ее на слабом ингибиторе с концентрацией  $Z$ ;  $v_{in}$  — в общем случае зависящая от времени  $t$  скорость инициирования;  $\delta(i)$  —  $\delta$  — функция Дирака. Проинтегрировав обе части уравнения (8) по  $i$ , получим уравнение для полной концентрации радикалов  $R$  и эффективной константы бимолекулярного обрыва цепи (3)

$$\frac{dR}{dt} = v_{in} - k_1 R^2 - k_z Z R, \quad k_1 = k_{11} F \quad (9)$$

Перейдем в уравнении (8) к безразмерному времени  $\tau$  и введем соответствующие безразмерные параметры

$$\frac{\partial R_i}{\partial \tau} + \frac{\partial R_i}{\partial i} = (y + c R) \delta(i) - R_i [c + x + \alpha (F + \omega^* + \omega_i)], \quad (10)$$

$$\frac{d\tau}{dt} = k_p M, \quad y = \frac{v_{in}}{k_p M}, \quad c = \frac{k_m}{k_p}, \quad x = \frac{k_z Z}{k_p M}, \quad \alpha = \frac{k_{11} R}{2 k_p M}$$

Решение этого уравнения, полученное методом характеристик, имеет вид

$$R_i(\tau) = \begin{cases} [y(\tau-i) + cR(\tau-i)] \exp[-(c+x)i - \Phi(\tau-i, \tau)], & i < \tau \\ R_{i-}(0) \exp[-(c+x)\tau - \Phi(0, \tau)], & i > \tau \end{cases} \quad (11)$$

$$\Phi(a, b) = \int_a^b \alpha(\tau') [F(\tau') + \omega_{i-\tau+\tau'} + \omega^*] d\tau',$$

где  $R_i(0)$  — произвольное начальное ( $\tau=0$ ) распределение радикалов.

Выражения (11) совместно с уравнением (9) являются основой для анализа различных режимов радикальной полимеризации. Так, квазистационарное распределение  $R_{is}$  макрорадикалов ( $\partial R_{is}/\partial t=0$ ) для фиксированной скорости инициирования ( $y=\text{const}$ ) получается из формул (11) при  $i \ll \tau$

$$R_{is} = (y + c R_s) \exp[-(c + x + \alpha_s F_s + \alpha_s \omega^*) i - \alpha_s Q_i] \cdot \\ Q_i = \int_0^i \omega_j dj \quad (12)$$

Для этого же распределения, положив в уравнении (9)  $dR/dt=0$ , получим выражение, связывающее полную квазистационарную концентрацию радикалов с параметром  $F_s$ .

$$R_s = k_p M [(4y k_{11} F_s / k_p M + x^2)^{1/2} - x] / 2 k_{11} F_s. \quad (13)$$

Эффективная константа  $k_{ts} = k_{t1}F_s$  скорости бимолекулярного обрыва цепи для квазистационарного режима находится из решения замкнутого уравнения для  $F_s$ , которое получается при подстановке выражений (12) и (13) в последнее соотношение (8)

$$F_s = \omega' + \int_0^\infty \omega_i R_{is} di / R_s \quad (14)$$

Анализ этого уравнения на стадии гель-эффекта ( $p > p^*$ ) показывает, что при значительном росте скорости полимеризации оно имеет асимптотическое решение

$$F_s = wQ_\infty, \quad R_s^2 = v_{in}/k_{t1}F_s, \quad w = v_{in}k_{t1}Q_\infty/4k_p^2 M^2 \ln^2 2, \quad Q_\infty = \int_0^\infty \omega_i di \quad (15)$$

Кинетические закономерности полимеризации, описывающейся соотношениями (15), подробно рассмотрены в работах [13, 14, 16, 17]. На этой стадии процесса передача цепи и слабое ингибирирование не вносят заметного вклада в ММР образующегося полимера, так как превращение макрорадикалов в неактивные молекулы происходит в результате бимолекулярного обрыва цепи. С ростом конверсии из-за уменьшения свободного объема системы вместе с  $k_{t1}$  падает значение величины  $F_s$ , что ведет не только к дальнейшему ускорению полимеризации, но и к росту молекулярной массы полимера.

Такое поведение системы продолжается до тех пор, пока молекулярная масса гибнущих макрорадикалов не станет настолько большой, что их превращение в «мертвые» цепи уже не будет определяться только трансляционной подвижностью при бимолекулярной реакции активных центров. При этом уменьшение величины  $F_s$  ограничено одним из трех возможных предельных значений.

Если на стадии гель-эффекта «мертвые» цепи образуются из «живых» в основном в результате передачи цепи, то

$$F_s = cQ_\infty, \quad R_s^2 = v_{in}/k_{t1}F_s, \quad k_{ts} = k_{t1}k_m Q_\infty/k_p \quad (16)$$

При этом, несмотря на продолжающийся рост скорости полимеризации (из-за уменьшения константы  $k_{t1}$  и, следовательно,  $k_{ts}$ ), мгновенное ММР полимера определяется только значением параметра  $c$  [13] и с конверсией не меняется.

Другая возможность состоит в том, что при бимолекулярном обрыве цепи диффузионно контролируемое сближение активных центров определяется скоростью реакции ее роста. В этом случае

$$F_s = \omega', \quad R_s^2 = v_{in}/k_{tp}, \quad k_{ts} = k_{tp} \quad (17)$$

причем уменьшение константы обрыва цепи обусловлено лишь уменьшением масштаба  $i_e$  и концентрации мономера, но не зависит от вязкости реакционной смеси. В области глубоких конверсий такой характер реакции обрыва цепи приводит к прекращению автоускорения и уменьшению с ростом  $p$  скорости полимеризации вследствие уменьшения эффективности инициирования, концентрации мономера, а также константы скорости реакции роста цепи  $k_p$ , которая может стать диффузионно контролируемой на заключительной стадии полимеризации.

Наконец, если в присутствии веществ, обладающих слабым ингибирующим действием, на определенной стадии гель-эффекта превалирующим механизмом гибели радикалов окажется линейный обрыв цепи на

таком ингибиторе, то

$$F_* = xQ_\infty, R_* = v_{in}/k_z Z \quad (18)$$

При этом скорость полимеризации не зависит от  $F_*$ , и дальнейшее auto-ускорение и рост молекулярной массы полимера прекращаются.

Режим, реализуемый в каждом конкретном случае, определяется соотношением между четырьмя безразмерными параметрами  $w$ ,  $c$ ,  $\omega^*$ ,  $x$ . Так, режим (15) имеет место, если величина  $w$  превосходит остальные три. Аналогичным образом соотношения (16) выполняются, если максимальным является  $c$ , (17) —  $\omega^*$ , (18) —  $x$ . Поскольку параметр  $w$  в отличие от трех остальных резко уменьшается с ростом  $p$ , режим (15) при глубоких конверсиях может смениться на другой.

Проанализируем теперь возможность применения метода постреакции для определения кинетических констант радикальной полимеризации в области гель-эффекта в каждом из режимов. Для этого получим выражения, описывающие кинетику постполимеризации в этих режимах. Положим в уравнении (9)  $v_{in}=0$  и перепишем его в безразмерном виде

$$\frac{dR}{d\tau} = -xR - 2\alpha F R, \quad R(0) = R_*, \quad (19)$$

или

$$R(\tau) = R_* \exp \left[ -x\tau - 2 \int_0^\tau \alpha(\tau') F(\tau') d\tau' \right] \quad (19')$$

С учетом уравнения (19) соотношения (11) при  $y=0$  имеют вид

$$R_i(\tau) = \begin{cases} cR(\tau) \exp[-ic + \Phi_i(\tau - i, \tau)], & i < \tau \\ R_{i-\tau} R(\tau) \exp[-\tau c + \Phi_i(0, \tau)] / R_*, & i > \tau \end{cases} \quad (20)$$

$$\Phi_i(a, b) = \int_a^b \alpha(\tau') [F(\tau') - \omega_{i-i+\tau'} - \omega^*] d\tau'$$

Кинетика постполимеризации при  $p > p^*$  описывается уравнениями (19), (20), причем характер кинетической кривой зависит от начальных условий, т. е. вида квазистационарного распределения радикалов  $R_i$ , в момент прекращения инициирования  $\tau=0$ . Так, если имеют место соотношения (16), то это распределение определяется только значением параметра  $c$  и не меняется в ходе постреакции. В случае же выражения (17) константа скорости обрыва цепи вообще не зависит от распределения  $R_i$ . В обоих этих режимах кинетика постполимеризации описывается уравнением (2) с константой  $k_r = t_{1,i}$ , и метод постреакции можно использовать для определения этой константы, как и в области малых конверсий  $p < p^*$ . Если обрыв цепи происходит в основном на слабом ингибиторе (формулы (18)), постполимеризация описывается линейным кинетическим уравнением с константой  $k_z Z$ .

Иная ситуация возникает в области (15), когда гибель радикалов происходит в результате реакции бимолекулярного обрыва цепи, скорость которой лимитируется их трансляционной подвижностью. В этом случае прекращение инициирования приводит к существенному изменению распределения радикалов  $R_i$  при постреакции. В результате эффективная константа обрыва  $k_r$  (3), определяемая по формуле (9), также меняется по времени (рис. 1), причем на масштабах, значительно уступающих характерному времени изменения концентрации мономера. Определим ха-

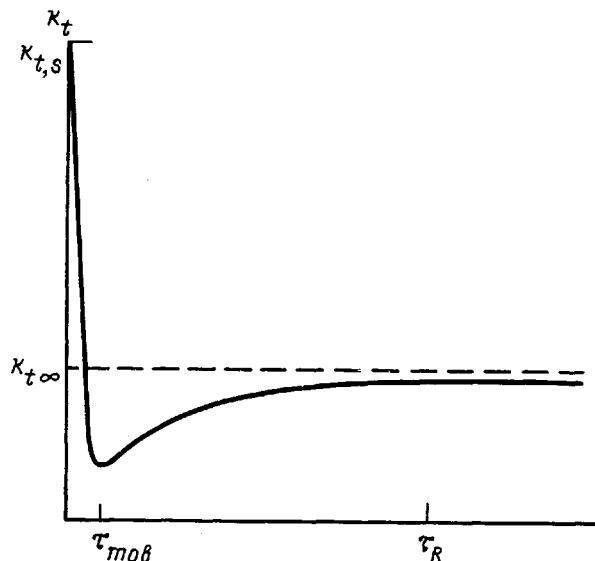


Рис. 1. Характерная зависимость эффективной константы скорости бимолекулярного обрыва цепи от безразмерного времени при постреакции в области сильного гель-эффекта (15)

рактер этого изменения из анализа уравнений (19), (20), следуя результатам работы [9].

Согласно формулам (15), эффективную константу скорости бимолекулярного обрыва цепи в квазистационарном режиме можно представить в виде

$$k_{t,i} = k_{t,i} R_{mob,i} / R_s; \quad R_{mob,i} = \int_0^{\infty} \omega_i R_i \, dt = y/2\alpha_i = v_{i,s}/k_{t,i} R_s. \quad (21)$$

Учитывая быстрое уменьшение параметров  $\omega_i$  с ростом  $i$  при  $i > i_c$ , формулу (21) можно интерпретировать следующим образом [9]. Бимолекулярный обрыв цепи происходит благодаря диффузии относительно небольшой группы «подвижных» радикалов длиной  $i < i_c$ , концентрация которых  $R_{mob}$  значительно уступает полной концентрации радикалов  $R$ . Поэтому основной вклад в скорость реакции обрыва цепи вносит взаимодействие подвижных радикалов с остальными.

Из уравнения (20) следует, что после прекращения инициирования за короткое время  $\tau_{mob} \sim i_c$  (время роста цепи на длину, равную масштабу заселений) благодаря реакции передачи цепи формируется новое квазистационарное распределение подвижных радикалов

$$R_{i_c, mob} = cR \exp(-\alpha Q_i), \quad R_{mob} = cR[1 - \exp(-\alpha Q_s)], \quad \tau > \tau_{mob}, \quad (22)$$

причем  $R_{mob} \ll R_{mob, s}$ . Поэтому, согласно формуле (21), за время  $\tau_{mob}$  резко уменьшается эффективная константа скорости реакции обрыва цепи. Воспользовавшись выражением (22) в определении  $F$  (8) и подставив его в выражение (19), получим уравнения, описывающие дальнейшие (при  $\tau > \tau_{mob}$ ) изменения полной концентрации радикалов и эффективной кинетической константы обрыва цепи при постполимеризации

$$\begin{aligned} dR/d\tau &= -xR - 2cR[1 - \exp(-\alpha Q_s)] - 2\alpha R\omega \\ k_t &= 2k_{t,s}[1 - \exp(-\alpha Q_s)]/R + k_{tp} \end{aligned} \quad (23)$$

Поскольку момент выключения инициирования  $p_i > p'$  соответствует области (15), за время  $\tau_{mob}$  полная концентрация радикалов практически не изменится, так что в качестве начального условия к уравнению (23) можно положить  $R(0)=R_0$ . Поэтому, перейдя к размерному времени, уравнение (23) и соответствующее начальное условие можно переписать в виде

$$\begin{aligned} dR/dt &= -k_t ZR - 2k_m MR (1 - 2^{-R/R_s}) - k_{tp} R^2 \\ k_t &= 2k_m M (1 - 2^{-R/R_s}) / R + k_{tp} \\ R(0) &= R_s = 2 \ln 2k_p M / k_{tp} Q_\infty \end{aligned} \quad (24)$$

Из уравнений (24) следует, что при  $\tau > \tau_{mob}$  должен наблюдаться некоторый рост величины  $k_t$  (рис. 1). Этот рост, имеющий характерное время  $\tau_R \sim c^{-1} \gg \tau_{mob}$ , ограничен асимптотическим значением

$$k_{t\infty} = k_{tp} c Q_\infty + k_{tp}, \quad (25)$$

значительно уступающим величине  $k_{ts}$ .

Если  $k_{tp} \gg k_{t\infty} c Q_\infty$ , то этим ростом практически можно пренебречь и описать кинетику гибели радикалов уравнением (1) с кинетической константой  $k_{tp}$ . В другом предельном случае  $k_{tp} \ll k_{t\infty} c Q_\infty$ , когда передача цепи в ходе постреакции превалирует над ее бимолекулярным обрывом, скорость гибели макрорадикалов

$$dR/dt = -2k_m MR (1 - 2^{-R/R_s}) \quad (26)$$

вообще не зависит от константы скорости бимолекулярного обрыва цепи, а определяется скоростью  $k_m$  передачи цепи на мономер [9]. Из уравнения (26) видно, что при  $\tau \sim \tau_R$  концентрация  $R$  уже заметно меньше  $R_s$ , и при дальнейшем уменьшении  $R$  обрыв цепи при наличии слабого ингибитора может стать линейным.

Из проведенного анализа следует, что уравнение (2) не описывает кинетику постреакции, а экспериментальная зависимость  $v^{-1}$  от  $t$  близка к прямой линии лишь при  $\tau > \tau_R$ . Эффективная константа скорости обрыва цепи, определенная по прямолинейному участку этой зависимости, соответствует значению  $k_{t\infty}$  (25). Следовательно, метод постреакции в области (15) автоускорения позволяет измерять именно эту кинетическую константу. Заметим, что, поскольку резкое уменьшение эффективной кинетической константы  $k_t$  второго порядка (рис. 1) происходит за очень короткое время ( $t < 1$  с [9]) при практически постоянной концентрации радикалов  $R=R_s$ , его трудно зафиксировать экспериментально. В связи с этим при экстраполяции экспериментальных кинетических данных к начальному значению  $v=v_s$  ( $t \rightarrow 0$ ) полученное значение  $k_t$  окажется близким к тому, которое дается уравнениями (23) или (24) при  $R=R_s$ . В любом случае определенная с помощью уравнения (2) кинетическая константа бимолекулярного обрыва цепи будет меньше искомого значения  $k_{ts}$ , соответствующего моменту прекращения инициирования.

Развитые выше представления позволяют объяснить явление постэффекта в области автоускорения полимеризации и рост молекулярной массы полимера при постреакции значительным уменьшением эффективной кинетической константы  $k_t$  с ростом  $t$  (рис. 1). Причем при выполнении уравнения (26) мгновенная молекулярная масса увеличивается вплоть до значения  $c^{-1}$ . Следует отметить, что для количественного описания постэффекта в уравнениях (23), (24) и (26) при  $\tau > \tau_m = M/R_s$  необходимо учитывать уменьшение концентрации мономера  $M(dM/d\tau = -R)$  и зависящих от его конверсии величин  $k_{ti}$ ,  $Q_\infty$  и  $k_{tp}$ . Это приводит к дальнейшему падению скорости реакции обрыва цепи и выходу постполимеризации на малую,

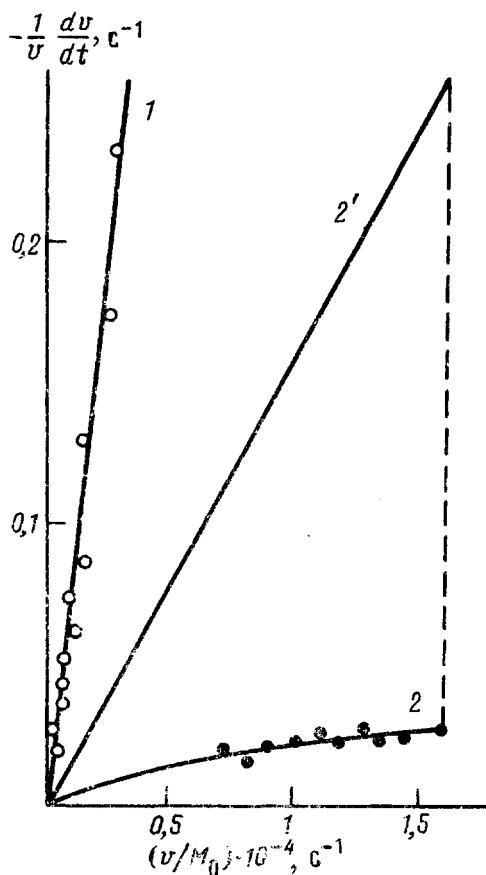


Рис. 2. Постполимеризация метилметакрилата в массе при 30°. Эксперимент [10]:  $p_r=0,07$  (светлые точки);  $0,35$  (темные точки);  $\rho^*=0,45$ . Теоретические кривые 1 и 2' рассчитаны по уравнению (2),  $k_t/k_p=1,2 \cdot 10^4$  (1) и  $1,1 \cdot 10^3$  (2'); 2 — по уравнению при (26),  $k_m M=2,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$

практически постоянную в масштабе наблюдения скорость образования полимера.

Проанализируем экспериментальные данные по кинетике постреакции метилметакрилата и стирола в процессах глубокой блочной фотополимеризации этих мономеров. Указанные экспериментальные данные представлены авторами работ [10, 11] в координатах  $v^{-1}dv/dt$ ,  $v/M_0$  (рис. 2, 3). Очевидно, что в этих координатах решение уравнения (2) представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат (рис. 2, прямая 1). Этот вывод подтверждают экспериментальные данные, полученные при  $p_r < \rho^*$  (рис. 2) (для фотополимеризации метилметакрилата в условиях эксперимента  $\rho^*=0,15$  [10]).

Иная ситуация возникает при  $p_r > \rho^*$ . Оценка кинетической константы реакции обрыва цепи при  $p_r=0,35$ , сделанная нами с помощью приведенных в работе [10] данных по стационарной скорости фотополимеризации метилметакрилата, дала значение  $k_t=0,35 \cdot 10^6 \text{ л/моль·с}$ . Скорость постреакции, рассчитанная по уравнению (2) с этим значением  $k_t$ , не описывает эксперимента (рис. 2, прямая 2'), а наблюдаемая скорость гибели радикалов на порядок меньше рассчитанной по уравнению (1). В то же время уравнение (26) в отсутствие подголовочных параметров хорошо описы-

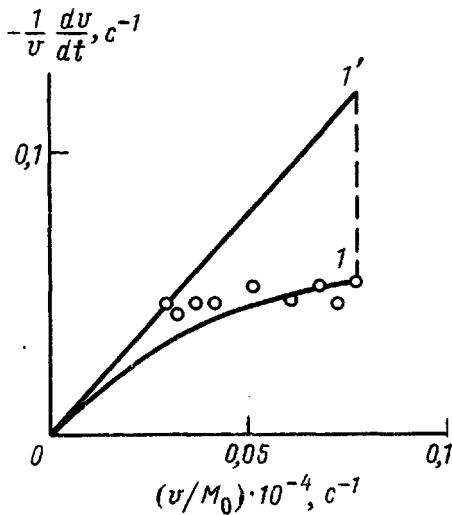


Рис. 3. Постполимеризация стирола в массе при 80°. Эксперимент (точки) из работы [11] соответствует  $p_s=0,56$ ,  $p^*=0,35$ . Теоретические расчеты проведены по уравнению (2) при  $k_t/k_p=6,7 \cdot 10^3$  ( $I'$ ) и по уравнению (26) при  $k_m M=5 \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> ( $I$ )

вает экспериментальные данные (рис. 2, кривая 2). В расчетах нами использовано известное из литературы значение  $c=0,12 \cdot 10^{-4}$  [18], соответствующее величине  $k_m=0,42 \cdot 10^{-2}$  л/моль·с. Применимость в данном случае уравнения (26), а не более общего (24), связана с тем, что в условиях эксперимента константа  $k_p$ , при  $p^*=0,35$  более чем на порядок уступает величине  $k_m M/R_s$ . (Проведенные нами оценки дали значения  $k_{tp}=1,7 \cdot 10^3$  л/моль·с, а  $k_m M/R_s=3,3 \cdot 10^4$  л/моль·с. При этом использованы значения  $k_p=-350$  л/моль·с [18] и  $R_s=7,6 \cdot 10^{-7}$  моль/л, соответствующее величине  $v$ , из работы [10].) Заметим, что уравнение (26) не описывает начальный участок кинетической кривой, отмеченный на рис. 2 штриховой линией. Этот участок соответствует резкому уменьшению константы  $k_t$  за очень малое время  $\tau_{\text{нов}}$  (рис. 1), за которое концентрация радикалов  $R$  практически не меняется. Естественно, что экспериментальные точки на этом участке отсутствуют.

Аналогичные расчеты, проведенные нами для случая стирола ( $k_p=177$  л/моль·с,  $c=0,8 \cdot 10^{-4}$  [19]), вместе с соответствующими экспериментальными точками из работы [11] представлены на рис. 3.

Таким образом, экспериментальные данные по кинетике постреакции в области автоускорения полимеризации можно использовать для определения константы скорости передачи цепи. При этом, учитывая недостаточную надежность экспериментального определения производной  $dv/dt$ , лучше использовать зависимость  $v/v_0=R/R_0$  от  $t$ . Чувствительность решений уравнения (26) к выбору величины  $k_m$  на примере рассмотренной выше постполимеризации метилметакрилата при  $p^*=0,35$  продемонстрирована на рис. 4.

До сих пор мы не рассматривали заключительных стадий полимеризации, когда в реакционной смеси возможны эффекты стеклования, связанные с резким уменьшением сегментальной подвижности макромолекул при температуре реакции, близкой к температуре стеклования реакционной смеси. Следствием является возникновение застеклованных локальных зон. Реакция роста цепи в таких зонах практически прекращается, что является основной причиной автоторможения полимеризации. Соответственно

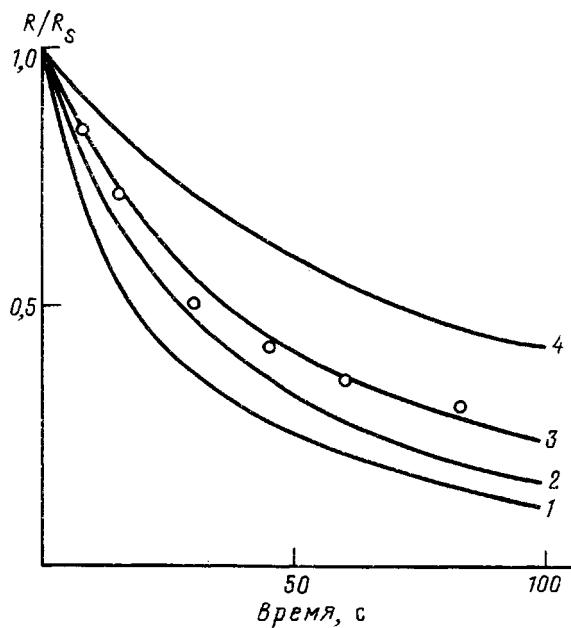


Рис. 4. Изменение концентрации макрорадикалов в ходе постполимеризации метилметакрилата в массе при  $30^\circ$  (точки),  $p_s=0,35$  [10]. Расчет проведен по уравнению (26) при  $k_m \cdot 10^3 = 8,4$  (1); 5,9 (2); 4,2 (3) и 2,1 л/моль·с (4)

появляется большое количество «замороженных» радикалов, не способных не только к обрыву, но и к росту цепи.

Увеличение концентрации макрорадикалов в реакционной зоне позволяет наблюдать их методом ЭПР [4, 7, 20]. Так, «замороженные» радикалы со спектром, характерным для спектра радикалов в твердом полимере, обнаружены при изучении продуктов постреакции при глубокой фотополимеризации метилметакрилата при  $25^\circ$  [7]. При анализе скорости полимеризации, в том числе и постреакции, в этих условиях данные, полученные калориметрическим способом и методом ЭПР, могут существенно различаться между собой, поскольку «замороженные» радикалы не участвуют в полимеризации. Поэтому применение метода ЭПР для определения кинетических констант, в частности константы скорости роста цепи, в таких условиях является некорректным.

В работе [20] изучалась нестационарная кинетика гибели «замороженных» радикалов, образовавшихся в ходе низкотемпературной блочной полимеризации некоторых метакриловых мономеров и «размороженных» при нагревании реакционной смеси. Проанализируем на примере метилметакрилата полученные в работе [20] результаты с помощью развитых выше представлений.

При повышении температуры полимеризационной системы в первую очередь возобновляются реакции роста и передачи цепи. В результате образуются способные к обрыву цепи «подвижные» макрорадикалы, распределение которых дается выражением (22). Однако полная концентрация накопленных при низкой температуре и «размороженных» при последующем нагревании радикалов значительно превышает квазистационарную концентрацию, соответствующую инициированной полимеризации при повышенной температуре. Кроме того, для конверсии  $p=0,87$ , при которой изучалась постреакция, константа диффузионно контролируемой реакции роста цепи сильно уступает своему значению при менее глубоких конвер-

сиях. Поэтому показатель экспоненты в формулах (22) и (23)

$$\alpha Q_\infty = k_{t_1} R Q_\infty / 2k_p M \gg 1$$

В этих условиях кинетика гибели радикалов описывается линейным уравнением

$$dR/dt = -2k_m M R \quad (27)$$

Именно такую зависимость наблюдали авторы работы [20]. Расчет константы  $k_m$  по представленным в этой работе данным с учетом уравнения (27) привел к аномально малым значениям:  $0,29 \cdot 10^{-5}$  л/моль·с при  $60^\circ$ ,  $10^{-5}$  л/моль·с при  $70^\circ$ ,  $3,4 \cdot 10^{-5}$  л/моль·с при  $80^\circ$ . Если предположить, что безразмерный параметр  $c = k_m/k_p$  слабо зависит от конверсии, то для  $k_p$  получим значение  $\sim 1$  л/моль·с, что на 3 порядка меньше, чем в области умеренных конверсий. Это подтверждает предположение о диффузионном контроле этой реакции на заключительной стадии полимеризации. Затем, что предложенный подход является, по-видимому, единственным прямым способом оценки кинетических констант радикальной полимеризации в области глубоких конверсий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bamford C. H., Barb W. G., Jenkins A. D., Onyon D. F. *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanism*. London, 1958.
2. Benson S. W., North A. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 6. P. 1335.
3. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. С. 164.
4. Bresler S. E., Kazbekov E. N., Shadrin V. N. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. № 10. S. 2875.
5. Meyerhoff G., Sack R., Konloumbris M. // Polymer Preprints. 1985. V. 26. № 1. P. 20.
6. Sack R., Schultz S. V., Meyerhoff G. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 3335.
7. Zhu S., Tian Y., Hamielec A. E. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 1144.
8. De Gennes P. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 6. P. 3316, 3322.
9. Брун Е. Б., Иванов В. А., Каминский В. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 3. С. 618.
10. Дьячков А. И., Ефимов А. Л., Ефимов Л. И., Бугрова Т. А., Зубов В. Н., Самарин А. Ф., Артемичев В. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2176.
11. Гузеева Е. В., Ефимов А. Л., Дьячков А. И., Зубов В. Н., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 587.
12. Каминский В. А., Брун Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2167.
13. Каминский В. А., Брун Е. Б., Иванов В. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 4. С. 923.
14. Брун Е. Б., Каминский В. А., Гладышев Г. П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 134.
15. Russell G. T., Napper D. H., Gilbert R. G. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2133.
16. Иванов В. А., Каминский В. А., Брун Е. Б., Королев Б. А., Лачинов М. Б. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1431.
17. Каминский В. А., Иванов В. А., Брун Е. Б., Слинько М. Г. // Хим. пром-сть. 1986. № 8. С. 481.
18. Ito K. // Polymer J. 1984. V. 16. № 10. P. 761.
19. Soh S. K., Sundberg D. C. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 5. P. 1345.
20. Ефимов А. Л., Бугрова Т. А., Дьячков А. И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2296.

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

Поступила в редакцию  
17.07.91

**Ye. B. Brun, V. A. Ivanov, V. A. Kaminskii**

**NONSTATIONARY METHODS IN ANALYSIS OF DEEP STAGES  
OF RADICAL POLYMERIZATION**

**S u m m a r y**

To elucidate the possibilities of nonstationary methods for the determination of absolute values of rate constants of elementary stages of deep radical polymerization the nonstationary kinetics of radicals disappearance in the postreaction has been studied in the wide range of monomer conversions. For the essential gel effect when the rate constant of the bimolecular chain termination depends on the length of interacting radicals the character of postpolymerization changes essentially and the postreaction method gives the results essentially differing from those obtained on initial stages. The obtained theoretical conclusions are compared with literature experimental data.