

цию, температуре приводил к ускорению изомеризации. Из табл. 2 видно также, что уменьшение квантового выхода отмечено как при фотолизе светом 546 нм, так и при фотолизе светом с $\lambda=436$ нм, т. е. эффект не зависит от длины волны света в отличие от результатов, изложенных в начале работы. По-видимому, это связано с тем, что за 1,5 ч отжига матрицы при 85° происходит существенно более глубокая подстройка матрицы под конфигурацию молекулы *транс*-изомера, чем за 0,5 ч выдержки образца при -43° . И выделяющаяся в матрицу избыточная энергия фотона с длиной волны 436 нм, вызывающего реакцию, недостаточна для нивелировки эффекта.

Таким образом, на ряде азокрасителей, молекулы которых существенно различаются по своим размерам, зарегистрирована взаимная конформационная подстройка матрицы и молекулы красителя. Показано, что названная подстройка матрицы под *цис*-конформацию молекулы кинетически проявляется для тех молекул, кинетика *цис-транс*-изомеризации которых имеет сильно выраженный неэкспоненциальный вид, т. е. отражает неэквивалентность локального окружения реагирующих молекул. Обнаружено влияние диссипации энергии поглощенного при фотохимическом акте фотона на проявление локальной релаксации в кинетике *цис-транс*-фотоизомеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гребенкин С. Ю., Большаков Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1859.
2. Pergushov V. I., Bormot'ko O. N., Gurman V. S. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 51. № 2. P. 269.
3. Выстрицкая Е. В., Карпович Т. С., Карпухин О. Н. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 3. С. 632.

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения
Российской академии наук,
Новосибирск

Поступила в редакцию
19.09.91

УДК 541(515+64):542.952

© 1992 г. В. А. КАМИНСКИЙ, В. А. ИВАНОВ, Е. Б. БРУН

О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ РЕАКЦИЙ РОСТА И ОБРЫВА ЦЕПИ ПРИ ГЛУБОКОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Проведен теоретический анализ особенностей глубокой радикальной полимеризации в области максимальной скорости. Показано, что переход к режиму автоторможения полимеризации связан с изменением характера зависимости констант скорости реакции обрыва от длины радикальных цепей. В результате резкого снижения подвижности цепей с ростом степени конверсии увеличивается роль реакции роста цепи в сближении активных звеньев, приводящем к реакции обрыва. Приведены результаты расчета кинетических кривых, параметров автоускорения, зависимости коэффициента полидисперсности от конверсии на основе модели, описывающей область максимальной скорости полимеризации. Получены приближенные выражения, позволяющие определить положение максимума скорости полимеризации и его величину в зависимости от условий полимеризации.

Радикальная полимеризация многих мономеров имеет ряд особенностей, которые хотя и давно известны, продолжают привлекать внимание исследователей. К таким особенностям в первую очередь относится автоускорение полимеризации при увеличении конверсии мономера (гель-эффект).

фект). Представляют интерес задачи определения конверсии, соответствующей началу автоускорения, исследования закономерностей полимеризации на стадии повышения скорости, определения конверсии, при которой достигается максимальная скорость полимеризации, и величины этой скорости, а также определения закономерностей полимеризации на стадии автоторможения и в области предельной конверсии. Отклонение закономерностей полимеризации на стадии гель-эффекта от классических, относящихся к хорошо изученной начальной стадии, связаны с изменением при увеличении конверсии кинетических констант [1, 2] и даже с изменением вида зависимости скорости полимеризации от этих констант. Основной причиной этих изменений является влияние физических свойств реакционной среды на протекающие в ней реакции, главным образом диффузионно-контролируемую реакцию (ДКР) обрыва цепи.

Изучение каждой стадии полимеризации представляет интерес как с теоретической (установление механизма ДКР обрыва в полимерных растворах), так и с практической точки зрения (управление полимеризационными процессами). Имеются работы, посвященные исследованию как отдельных стадий, так и количественному описанию полимеризации во всей области конверсий [2–9]. Однако при описании полимеризации в широкой области изменения конверсии обычно используются полуэмпирические модели, содержащие подгоночные параметры, которые не могут быть определены независимым путем. При этом наименьшая ясность существует относительно стадии, включающей максимальную скорость полимеризации.

В настоящей работе рассмотрена модель, учитывающая особенности ДКР обрыва с участием растущих цепей, и на ее основе проанализирована зависимость максимальной скорости от условий полимеризации.

Автоускорение при радикальной полимеризации, как отмечалось выше, связывается с уменьшением констант скорости реакции обрыва. Последовательный анализ ДКР обрыва цепи предполагает учет зависимости константы скорости этой реакции от длины взаимодействующих радикалов. При этом основная трудность состоит в описании внутримолекулярных движений после перекрывания клубков, т. е. в описании перехода от трансляционной диффузии к сегментальной. Для расчета констант ДКР с участием полимерных цепей в работе [10] предложена модель, содержащая коэффициент диффузии, зависящий от расстояния между реагирующими звеньями. Это расстояние определяет размер концевого участка цепи, движение которого вносит основной вклад в сближение реагирующих звеньев. Для взаимодействия цепей одинаковой длины, выражаемой далее числом мономерных звеньев i , кинетическая константа реакции обрыва $k_{\text{обр}}(i, i)$ дается выражением

$$k_{\text{обр}}(i, i) = 4\pi \left\{ \int \frac{dr}{r^2 D_{ii}(r)} \right\}^{-1}, \quad (1)$$

где $D_{ii}(r)$ – коэффициент относительной диффузии активных звеньев при расстоянии r между ними ($D_{ii}(r) = 2D_i$, $r > 2\rho_i$); D_i и ρ_i – соответственно коэффициент трансляционной диффузии и радиус полимерного клубка; a – размер мономерного звена. В соответствии с выражением (1) эффективный радиус реакции определяется как $\rho_{\text{эфф}} = \left\{ 2D_i \int dr/r^2 D_{ii}(r) \right\}^{-1}$.

Выражение (1) получено для случая реакции между цепями постоянной длины. В действительности в условиях полимеризации происходит увеличение длины радикальных цепей в результате реакции роста. Ис-

пользование коэффициента диффузии D_i , полученного для цепей постоянной длины, в этом случае оправдано, если время $t_D \sim (2\rho_i^2)/D_i$ перемещения полимерного клубка на расстояние порядка его размера значительно меньше времени $t_p \sim i/k_p M$ (k_p – константа скорости реакции роста цепи. M – концентрация мономера) увеличения длины цепи за счет реакции роста на величину порядка первоначальной, т. е. если $t_D/t_p \ll 1$. В этом случае можно оценить поправки, связанные с влиянием реакции роста на константу обрыва $k_t(i, i)$.

Для описания реакции между растущими цепями в рамках приближения Смолуховского рассмотрим корреляционную функцию $f_{ii}(r)$ – вероятность того, что произвольно выбранная цепь имеет длину i , а в единичном объеме на расстоянии r от ее активного звена находится активное звено, принадлежащее полимерной цепи длиной j . Уравнение для $f_{ii}(r)$ в квазистационарном приближении имеет вид

$$D_{ii} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [rf_{ii}(r)] - k_p M \frac{\partial f_{ii}(r)}{\partial i} = 0 \quad (2)$$

с граничными условиями $f_{ii}(r) \rightarrow R_i^2/R$, $r \rightarrow \infty$; $f_{ii}(2\rho_i) = 0$. Здесь R_i – концентрация радикальных цепей длиной i , $R = \int dR_i$ – полная концентрация радикалов. Граничное условие при $r=2\rho_i$ предполагает такую зависимость $D_{ii}(r)$ от r при $r < 2\rho_i$, для которой реализуется режим «компактного зондирования» [11] и соответственно эффективный радиус реакции равен размеру клубка.

Константа $k_t(i, i)$ определяется через $f_{ii}(r)$ соотношением

$$k_t(i, i) = 4\pi (2\rho_i)^2 D_{ii} \frac{R}{R_i^2} \left. \frac{df_{ii}(r)}{dr} \right|_{2\rho_i} \quad (3)$$

При произвольном соотношении между длинами радикалов i и j , как показано в работе [12], приближенно можно использовать аддитивную зависимость для $k_t(i, j)$

$$k_t(i, j) \approx \frac{1}{2} [k_t(i, i) + k_t(j, j)] \quad (4)$$

Чтобы постановка задачи была полной, уравнение (2) и соотношения (3), (4) следует дополнить обычным уравнением баланса радикалов заданной длины с учетом реакций инициирования, роста и обрыва цепи.

$$k_p M \frac{dR_i}{di} + R_i \int dj k_t(i, j) R_j + k_m M [R_i - R \delta(i)] - v_{in}(t) = 0. \quad (5)$$

где $v_{in} = 2f k_d C_{in}$ – скорость инициирования, f – эффективность инициирования, k_d – константа скорости распада инициатора, C_{in} – концентрация инициатора, k_m – константа реакции передачи цепи на мономер.

С увеличением длины взаимодействующих радикалов, а при заданной длине – с повышением конверсии мономера отношение t_D/t_p возрастает и при $t_D/t_p \geq 1$ нельзя пользоваться коэффициентом диффузии цепи постоянной длины. Соответственно изложенный подход становится неприменимым. Однако в предельном случае $t_D/t_p \gg 1$ относительное движение концевых активных звеньев реагирующих макрорадикалов определяется реакцией роста и может быть описано с помощью коэффициента диффузии D_p , не зависящего от длины цепи

$$D_p = \gamma_6 k_p M n a^2, \quad (6)$$

где n – число мономерных звеньев в сегменте Куна. Чтобы найти в данном случае константу реакции обрыва k_{tp} , надо определить эффективный

радиус реакции ρ_{eff} . Если сближение активных звеньев при всех относительных расстояниях между ними происходит только за счет реакции роста цепи, то $\rho_{eff}=a$. Если движение макрорадикалов имеет рентационный характер в сформировавшейся сетке зацеплений с характерным масштабом зацеплений i_e , на подвижность концевого участка цепи длиной порядка i_e не влияют топологические ограничения. При этом в области, занимаемой в пространстве указанным участком, для движения концевого звена реализуется режим компактного зондирования и для ρ_{eff} можно принять $\rho_{eff} \approx a(i_e n)^{1/2}$. Движение такой области в пространстве происходит за счет реакции роста. В результате для k_{tp} получаем

$$k_{tp} = \frac{4\pi}{3} \beta k_p M n^{1/2} a^3 i_e^{1/2}, \quad (7)$$

где β – множитель порядка единицы, учитывающий влияние конечной жесткости цепи на величину эффективного радиуса.

Полученную таким образом константу k_{tp} можно назвать предельной, поскольку она определяет минимальное значение, к которому стремится $k_t(i,j)$ с ростом i и j . Ранее выражение для k_{tp} было получено в работе [13], а анализ кинетики полимеризации с учетом предельной константы обрыва проведен в работе [9], хотя в последней работе получено ошибочное выражение для k_{tp} , не учитывающее особенностей диффузионного движения. В результате полученная в работе [9] константа скорости реакции обрыва оказывается зависящей от концентрации радикалов.

Для анализа кинетических закономерностей полимеризации с учетом предельной константы обрыва k_{tp} используем далее для $k_t(i,j)$ приближенно аддитивное представление

$$k_t(i,j) = \frac{k_{t1}}{2} (\omega_i + \omega_j) + k_{tp} \left(1 - \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \right), \quad (8)$$

где k_{t1} – константа реакции обрыва с участием коротких радикалов; ω_i – безразмерные функции, отражающие зависимость $k_t(i,j)$ от длины макрорадикалов ($\omega_i \rightarrow 1$, $i \rightarrow 0$; $\omega_i \sim (i_e/i)^n$, $n > 1$, $i > i_e$) [14]. Отметим, что представление (8) для $k_t(i,j)$ выбрано для удобства сравнения с результатами, полученными ранее [12, 14, 15] для случая $k_{tp}=0$. В работе [16] выражение для $k_t(i,j)$ представлено в виде

$$k_t(i,j) = \frac{k_{t1}}{2} (\tilde{\omega}_i + \tilde{\omega}_j) + k_{tp}$$

($\tilde{\omega}_i \rightarrow 1 - k_{tp}/k_{t1}$ при $i \rightarrow 0$).

Ранее закономерности полимеризации на стадии гель-эффекта без учета k_{tp} , были проанализированы с помощью фактора F , через который выражается эффективная константа обрыва k_t , получаемая усреднением по распределению радикалов R_i [9, 12, 14]

$$k_t = k_{t1} F = R^{-2} \int \int d i d j k_t(i,j) R_i R_j = \int d i \omega_i R_i / R \quad (9)$$

Уравнение для F имеет вид [14]

$$F = (2\gamma F^{1/2} + c) \int_0^\infty d i \omega_i \exp(-ci - \gamma F^{1/2} i - \gamma F^{-1/2} Q_i) \quad (10)$$

$$\gamma = \frac{(k_{t1} v_{in})^{1/2}}{2 k_p M}, \quad c = \frac{k_M}{k_p}, \quad Q_i = \int_0^i d j \omega_j$$

Для случая, когда функции ω , убывающие достаточно быстро с ростом i при $i > i_c$, в работах [12, 14] получены асимптотические решения для F при $F \ll 1$ и с их помощью проанализированы кинетические закономерности полимеризации в области сильного гель-эффекта ($v/v_0 \gg 1$, v и v_0 – текущая и начальная скорости полимеризации). При этом увеличение скорости полимеризации должно происходить вплоть до очень больших конверсий, если не учитывать уменьшение эффективности инициирования и константы скорости роста цепи. Такое уменьшение предполагается во многих работах, посвященных моделированию глубокой радикальной полимеризации [7–9, 13, 17–19]. Корректное установление зависимости этих кинетических констант от конверсии возможно лишь при правильном описании реакции обрыва, поскольку учет зависимости констант реакции обрыва от длины взаимодействующих радикалов изменяет вид кинетической функции i , следовательно, характер ее зависимости от всех кинетических констант.

Сделаем некоторые замечания относительно изменения с конверсией эффективности инициирования и константы реакции роста цепи. Уменьшение с повышением конверсии эффективности инициирования f связывается с увеличением вероятности геминальной рекомбинации. В связи с этим отметим, что при заданном начальном расстоянии между фрагментами распавшейся молекулы инициатора вероятность геминальной рекомбинации не зависит от коэффициента диффузии i , следовательно, от вязкости среды. Вязкость среды влияет лишь на величину начального расхождения фрагментов после распада инициатора. При этом значительное уменьшение эффективности инициирования ($f \ll 1$) возможно лишь в том случае, если эти фрагменты вообще не расходятся после акта распада. Такую ситуацию нельзя объяснить присутствием полимера в растворе, если реакционная система далека от стеклообразного состояния, хотя наблюдаемая макровязкость может быть достаточно большой.

Уменьшение константы реакции роста цепи k_p с увеличением конверсии p связывают с тем, что эта реакция становится диффузионно-контролируемой. Особенность описания реакции роста как ДКР состоит в том, что возможное уменьшение концентрации молекул мономера в непосредственной близости к реакционному центру за счет реакции роста приводит к уменьшению коэффициента диффузии мономера в этой области. Скорость реакции роста v_p с учетом изменения концентрации мономера в окрестности реакционного центра дается выражением $v_p = k_p c_M(a)$, где $c_M(a)$ – концентрация молекул мономера на расстоянии a размера мономерного звена, которая определяется из уравнения

$$4\pi a \int_{c_M(a)}^M D(c_M) dc_M = k_p c_M(a) \quad (11)$$

Здесь M – средняя в реакционной смеси концентрация мономера. Условие диффузионного контроля реакции роста означает $c_M(a)/M \ll 1$. При этом эффективная константа реакции роста $k_p^{(eff)}$ определяется выражением $k_p^{(eff)} = k_p c_M(a)/M$.

Оценим возможность диффузионного контроля реакции роста цепи при полимеризации MMA, используя данные о зависимости коэффициента диффузии мономера от концентрации полимера в системе. Принимая $D(c_M) \approx 10^{-10} \exp(4\varphi) \text{ см}^2/\text{s}$ [20] (φ – объемная доля мономера) и значения параметров $a = 0,704 \text{ нм}$, $T = 60^\circ$, $k_p = 685 \text{ л/моль}\cdot\text{s}$ [13], получим, что вплоть до $p \approx 0,99$ влиянием диффузии мономера на реакцию роста можно пренебречь. Поэтому предположение о значительном изменении $k_p^{(eff)}$ в области характерных значений p , при которых наблюдается максимум

скорости полимеризации, нельзя признать обоснованными.

Рассмотрим теперь область максимальной скорости полимеризации на основе выражения (8) для $k_i(i, j)$ с учетом предельной константы обрыва, считая эффективность инициирования f и константу реакции роста цепи неизменными. Если для эффективной константы обрыва цепи сохранить выражение $k_i=k_{ti}F$, для F с учетом (8) получим уравнение

$$F = (2\gamma F^{\nu_i} + c) \int_0^\infty di [(1-\alpha)\omega_i + \alpha] \exp\{-ci - \gamma F^{\nu_i} i - \gamma F^{-\nu_i} [(1-\alpha)Q_i + \alpha i]\} \quad (12)$$

$$\alpha = k_{ti}/k_{ti}$$

Уравнение (12) может быть использовано для нахождения F в широкой области конверсий, включая область максимальной скорости. Изменение в области предельных конверсий эффективности инициирования и константы скорости роста цепи может быть учтено в этом же уравнении и получаемых из него выражениях для F . На начальной стадии полимеризации $\omega_i=1$ и $F=F=1$. В результате получаем известные выражения для скорости полимеризации $v=k_p M(v_{in}/k_{ti})^{1/2}$ и характеристики ММР образующегося полимера. С ростом конверсии после начала гель-эффекта F убывает и при $\alpha \ll 1$ для F можно пользоваться решением уравнения (10), т. е. $F \approx F$, а асимптотические решения этого уравнения, полученные в работах [12, 14], справедливы при выполнении условия $\alpha \ll F \ll 1$. Если $F \approx \alpha$, то $k_i(i, j) \approx k_{ti}$, и в этом случае скорость полимеризации и мгновенное ММР полимера описываются теми же выражениями, что и на начальной стадии полимеризации, независимо от величины F .

Уравнение (12) позволяет найти F при произвольных значениях безразмерных параметров γ , α и c , а также произвольной зависимости ω от i .

На рис. 1 представлено сравнение с экспериментальными данными интегральных кинетических кривых (зависимости конверсии от времени $p(t)$), рассчитанных на основе уравнения (12) для полимеризации ММА. При расчетах использованы следующие значения параметров, входящих в модель:

$$k_d = 8,46 \cdot 10^{14} \exp(-30435/R_r T) \text{ с}^{-1}, \quad f = 0,5 \text{ (инициатор ДАК)}$$

$$k_p = 4,92 \cdot 10^5 \exp(-4353/R_r T), \quad k_{ti}^0 = 7,93 \cdot 10^7 \exp(-525/R_r T)$$

$$c = 10^{-5} [4]; \quad k_{ti} = k_{ti}^0 \exp\left(\frac{B}{V_m} - \frac{B}{V_f}\right), \quad V_f = (1-p)V_m + pV_p,$$

$$V_m = 0,025 + 10^{-3}(T - 167),$$

$$V_p = 0,025 + 0,13 \cdot 10^{-3}(T - 387), \quad B = 0,53 \quad [9, 15];$$

$$\omega_i = 1, \quad i < i_e, \quad \omega_i = (i_e/i)^{\beta}, \quad i > i_e, \quad i_e = i_e^0/p^2 \quad [15];$$

$$n^{\nu_i} a = 6,8 \text{ \AA}; \quad i_e^0 = 118 \quad [21]; \quad \beta = 0,62.$$

Удовлетворительное согласие расчетов с экспериментальными интегральными кривыми позволяет на основе этой модели более детально проанализировать область максимальной скорости полимеризации. Далее приводятся и обсуждаются результаты расчетов, иллюстрирующие закономерности полимеризации в области максимальной скорости. Постановка экспериментов с измерением дифференциальных кривых — зависимости скорости полимеризации от конверсии мономера могла бы уточнить излагаемые представления.

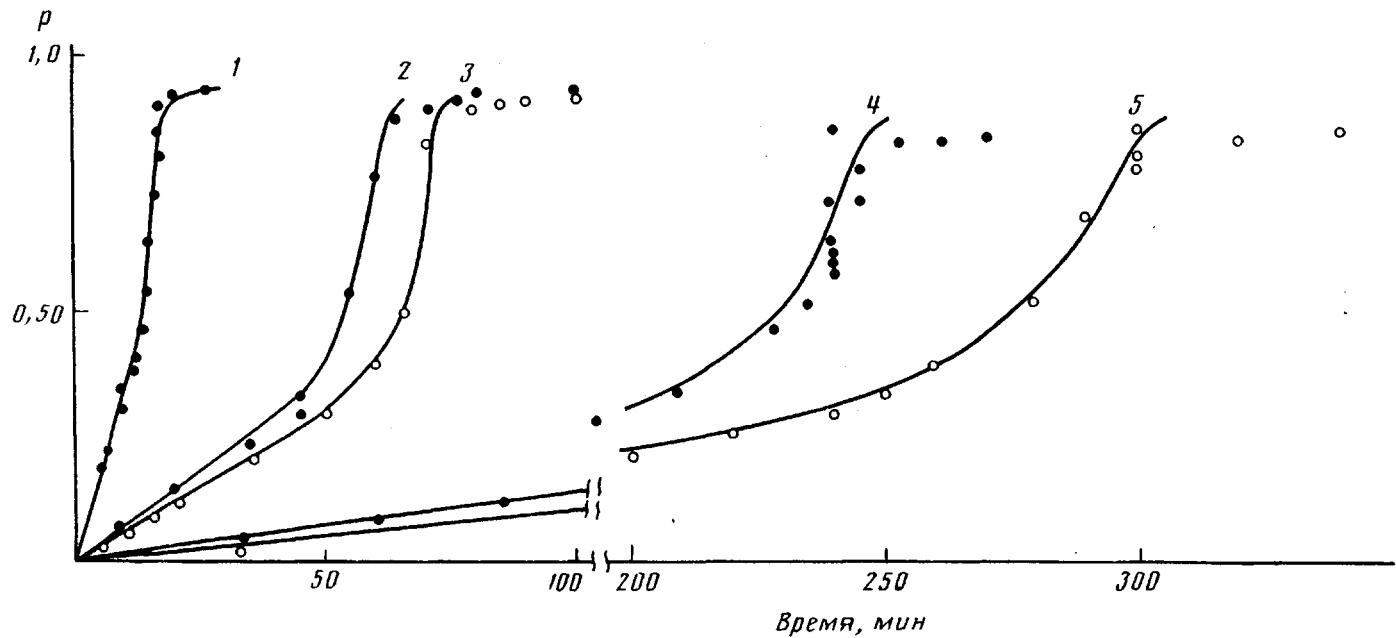


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА (инициатор ДАК): 1 – $T=90^\circ$, $c_{in}=0,5\%$; 2 – $T=70^\circ$, $c_{in}=0,5\%$; 3 – $T=70^\circ$, $c_{in}=0,3\%$; 4 – $T=50^\circ$, $c_{in}=0,5\%$; 5 – $T=50^\circ$, $c_{in}=0,3\%$. Экспериментальные данные [22]

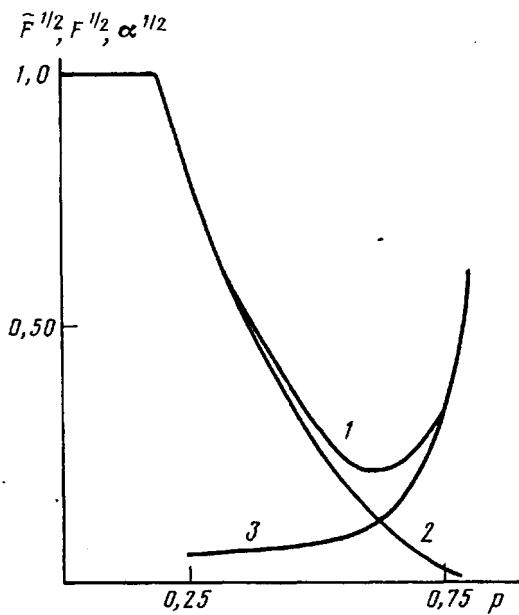


Рис. 2. Зависимость параметра автоускорения от степени конверсии ($\gamma_0 = (k_{t1}^0 v_{in})^{1/2}/k_p M_0 = 2,66 \cdot 10^{-4}$, $c=0$). 1 — $F^{1/2}$, 2 — $F^{1/2}$, 3 — $\alpha^{1/2}$

Величина максимальной скорости v_{max} и значение конверсии p_{max} , при которой достигается максимальная скорость полимеризации, являются важными характеристиками процесса. Степень автоускорения, характеризуемая отношением v_{max}/v_0 , определяет степень перегрева реакционной среды, если полимеризация протекает при постоянном режиме теплоотвода, когда скорость теплоотвода пропорциональна разности температур реакционной среды и охлаждающей поверхности.

Величина конверсии p_{max} определяется из очевидного уравнения $dv(p)/dp=0$, в котором $v=k_p M_0 (1-p) \cdot (v_{in}/k_{t1} F)^{1/2}$ (M_0 — начальная концентрация мономера). Оценку величины p_{max} можно получить, используя для эффективной константы обрыва k_t приближенное аддитивное выражение $k_t=k_{t1}F+k_{tp}$, а для F — асимптотическое решение уравнения (10).

Поскольку слагаемое $k_{t1}F$ изменяется с ростом p значительно сильнее, чем k_{tp} , очевидно, что $k_{t1}F \ll k_{tp}$ при $p=p_{max}$. Это означает, что можно получить кривую, близкую к огибающей максимальных значений скорости полимеризации $v_{max}=v(p_{max})$, если положить $k_t=k_{tp}$. При этом условие, определяющее p_{max} , приближенно можно представить в виде (считаем f и k_p постоянными в этой области конверсий)

$$(1-p) d(k_{t1}F)/dp \approx -2k_{tp} \quad (13)$$

Обоснованность использования аддитивного приближения для k_t подтверждается численными расчетами, представленными на рис. 2. Из приведенных расчетов виден вклад предельной константы обрыва k_{tp} в общую константу k_t , а также возможность представления k_t с хорошей точностью в виде

$$k_t = k_{t1}F \approx k_{t1}(F+\alpha)$$

На рис. 3 представлены рассчитанные зависимости относительной скорости полимеризации от p при разных значениях скорости инициирования. Как и предполагалось, точки, соответствующие максимальной ско-

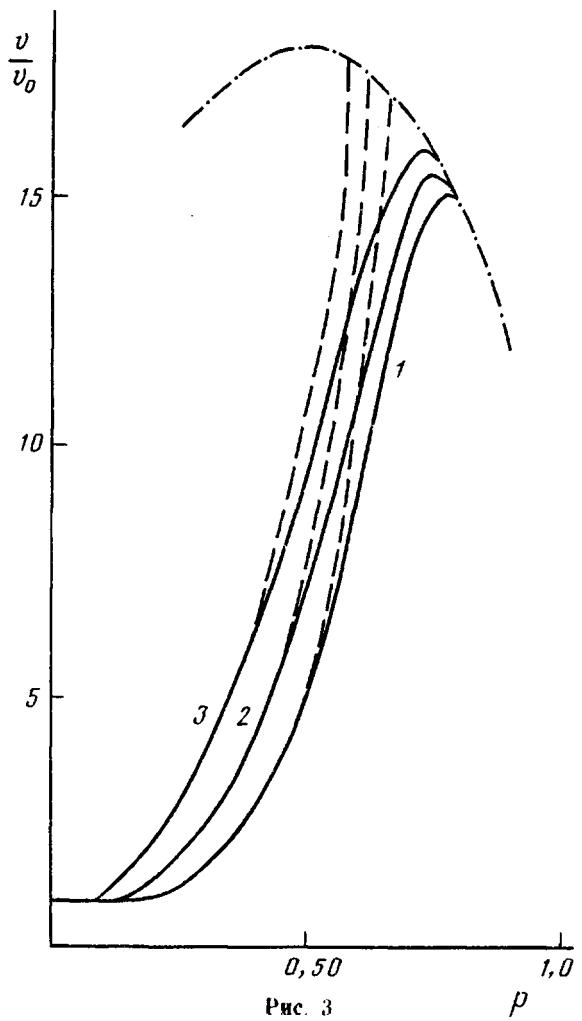
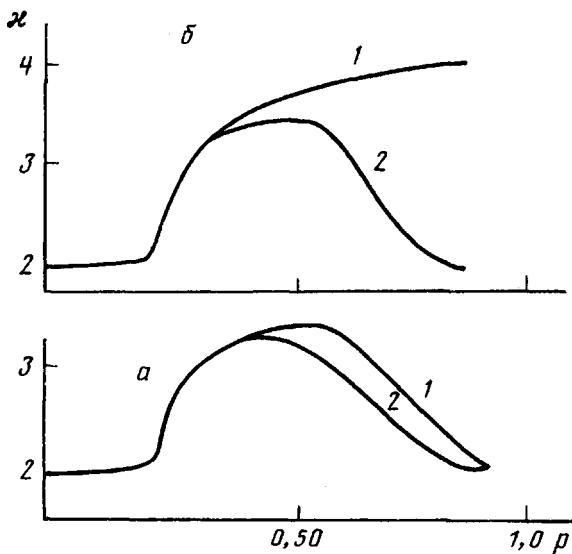


Рис. 3. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации: $\gamma_0 \cdot 10^4 = 2,66$ (1); 1,33 (2) и 0,48 (3). Штриховые линии соответствуют случаю $k_{tp}=0$, штрихпунктирная — $F=0$, ($k_{tp} \neq 0$)

Рис. 4. Зависимость мгновенного коэффициента полидисперсности от степени конверсии ($\gamma_0 = 2,66 \cdot 10^{-4}$): а — с учетом передачи на мономер ($c=10^{-5}$); б — без учета реакции передачи цепи ($c=0$). 1 — $k_{tp}=0$; 2 — k_{tp} рассчитана по формуле (7)



ности полимеризации, находятся вблизи огибающей, полученной при $k_t = k_{tp}$. Кроме того, расчет показывает, что при $p=p_{max}$, при изменении скорости инициирования в широких пределах, отношение $k_{tp}/k_t F$ остается постоянным и равным ~ 8.1 . Для сравнения приведены также зависимости скорости полимеризации от конверсии, рассчитанные при $k_{tp}=0$, которые хорошо описывают начальную стадию автоускорения. Пересечение соответствующих кривых с огибающей происходит при $k_t F = k_{tp}$. Видно, что конверсия, отвечающая точке пересечения, заметно уступает величине p_{max} .

Представляет интерес также проследить за характеристиками ММР полимера, рассчитываемыми с помощью изложенной модели, в частности за изменением с конверсией коэффициента полидисперсности мгновенного ММР полимера $\chi(p) = P_w/P_n$ (P_n , P_w – соответственно среднечисленная и средневесовая степени полимеризации полимера, образующегося при данной конверсии p). Как известно, на начальной стадии полимеризации $\chi=2$ при обрыве диспропорционированием. После начала гель-эффекта χ возрастает и, как предсказывают асимптотические оценки, полученные при $k_{tp}=0$ и в пренебрежении передачей цепи ($c=0$), приближается к четырем [12]. С ростом автоускорения увеличивается роль передачи цепи, а также вклад предельной константы обрыва k_{tp} в k_t . Оба этих эффекта приводят к тому, что мгновенное ММР полимера приближается к распределению Флори, а величина χ после возрастания на стадии автоускорения убывает вплоть до $\chi=2$. Поэтому можно ожидать, что влияние предельной константы обрыва k_{tp} на мгновенное ММР полимера при наличии передачи цепи будет значительно менее сильным, чем влияние данной константы на скорость полимеризации.

На рис. 4 представлены зависимости χ от p , рассчитанные для двух значений константы передачи цепи ($c=0$ и 10^{-5}) с учетом k_{tp} и при $k_{tp}=0$. Результаты расчета подтверждают приведенные выше соображения об изменении мгновенного ММР с конверсией.

Таким образом, представленная модель может быть использована для расчета скорости радикальной полимеризации в широкой области конверсий, включая область максимальной скорости, а полученные ранее асимптотические решения для F – для оценки положения и величины максимальной скорости полимеризации при различных условиях проведения процесса (скорости инициирования, температуре, концентрации мономера и др.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оудиан Д. Основы химии полимеров. М., 1974.
2. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1979.
3. Tulig T. Y., Tirrel M. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1501.
4. Tulig T. Y., Tirrel M. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 459.
5. Turner D. T. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 2. P. 221.
6. Лачинов М. Б., Королев Б. А., Древаль В. Е., Череп Е. Н., Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2220.
7. Chiu W. Y., Carrat G. H., Soong D. S. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 3. P. 348.
8. Louie B. M., Carrat G. H., Soong D. S. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 3985.
9. Soh S. R., Sundberg D. S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 5. P. 1289, 1315, 1331, 1345.
10. Каминский В. А., Брун Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2167.
11. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 6. P. 3316.
12. Каминский В. А., Брун Е. Б., Иванов В. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 4. С. 923.
13. Russel G. T., Napper D. H., Gilbert R. G. // Macromolecules. 1988. V. 31. № 7. P. 2133, 2141.
14. Брун Е. Б., Каминский В. А., Гладышев Г. П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 134.

15. Иванов В. А., Каминский В. А., Брун Е. Б., Королев Б. А., Лачинов М. Б. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1441.
16. Брун Е. Б., Иванов В. А., Каминский В. А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 40.
17. Marten F. L., Hamielec A. E. // Am. Chem. Soc. Symp. 1979. V. 104. P. 43.
18. Stickler M. // Makromol. Chem. 1982. V. 184. № 12. P. 3563.
19. Ito K. // Polym. J. 1984. V. 16. № 10. P. 761.
20. Королев Б. А., Лачинов М. Б., Авдеев Н. Н., Древаль В. Е., Чалых А. Е., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 60.
21. Prevorseć D. S., De Bona B. T. // Macromol. Sci. Phys. 1986. V. 25. № 2. P. 515.
22. Balke S. T., Hamielec A. E. // J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. № 3. P. 905.

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

Поступила в редакцию
25.09.91

УДК 541.64 : 546.212

© 1992 г. Е. П. АГЕЕВ, Н. Л. СТРУСОВСКАЯ, Н. Н. МАТУШКИНА

СТАЦИОНАРНЫЙ И НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ПЕРЕНОС ПАРОВ ВОДЫ ЧЕРЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ИЗ ПОЛИКАРБОНАТА

Изучена равновесная степень набухания поликарбоната на основе бисфенола А в активных средах, а также кинетика и стационарный поток воды через пленки, обработанные модифицирующими растворами различной концентрации. Зависимость равновесной степени набухания от концентрации не выявляет структурных перестроек в поликарбонате. Последние отчетливо видны в экстремумах кинетических свойств.

Как известно, пленки, полученные на основе стеклообразных кристаллизующихся полимеров, находятся в термодинамически метастабильном и кинетически заторможенном состоянии. При их набухании в жидкостях полимерные сегменты приобретают кинетическую подвижность, приводящую к интенсификации релаксационных процессов и кристаллизации полимера. Кристаллизация, сопровождающаяся локальным увеличением плотности материала, генерирует в аморфных областях поле внутренних напряжений. Если жидкости, вызвавшие набухание, обладают поверхностно-активными свойствами, то в соответствии с эффектом П. А. Ребиндера понижается прочность полимера. В благоприятных случаях это снижение может достичь такой величины, что внутренние растягивающие напряжения будут локально разрушать материал с образованием микрогетерогенной дефектной структуры, которую стабилизируют присутствующие поверхностно-активные вещества. Возникновение совокупности дефектов структуры по толщине пленки эквивалентно появлению нового канала массопереноса с малой энергией активации.

Следовательно, подбором природы жидких систем и полимера процессы набухания, кристаллизации и релаксации могут быть отрегулированы таким образом, что свободный объем в большей степени будет возникать, чем исчезать. Такое модифицирование структуры вызывает рост проницаемости кристаллизующихся мембран как в жидкофазном, так и в газофазном разделении [1].

На практике выбор активных сред, вызывающих структурные превращения, осуществляется применением бинарных растворов, один из компонентов которых способен вызывать набухание и кристаллизацию полимера, а другой такой способностью не обладает. Варьированием природы и концентрации активного компонента можно подобрать область составов