

УДК 541(64+127).547.39

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛ- И ЛАУРИЛМЕТАКРИЛАТА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ СТЕПЕНЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ¹

© 1997 г. Д. В. Траченко, М. Б. Лачинов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 28.02.96 г.
Принята в печать 18.04.96 г.

Методом изотермической калориметрии изучена кинетика радикальной сополимеризации метил- и лаурилметакрилата во всей области степеней превращения и составов исходной мономерной смеси. Показано, что значения степеней превращения, соответствующих началу гель-эффекта, для различных соотношений мономеров в исходной смеси зависят от длины полимерных цепей, образующихся к этому моменту, и их состава. Количественно условия наступления гель-эффекта могут быть описаны уравнением, аналогичным уравнению для случая гомополимеризации и характеризующим формирование сетки топологических зацеплений в реакционной массе. Параметры этого уравнения при сополимеризации зависят от состава сополимера. Изменение темпа автоускорения и интенсивности гель-эффекта для мономерных смесей разного состава определяются долей MMA в реакционных смесях. Обсуждены зависимости этих кинетических характеристик гель-эффекта от условий реакции с позиций влияния состава сополимера на плотность образующейся в ходе реакции сетки топологических зацеплений.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении многих лет исследование природы и механизма гель-эффекта остается одной из центральных проблем радикальной полимеризации. Этот эффект достаточно подробно изучен для гомополимеризации ряда мономеров. Однако его механизм в случае сополимеризации, имеющей свои специфические особенности, изучен гораздо меньше [1–5].

Кинетика радикальной сополимеризации *n*-алкилметакрилатов (АМА) подробно исследована во всей области степеней превращения. Известно, что автоускорение полимеризации характерно как для низших (метил- и бутил-), так и для высших (лаурил- и цетил-) членов этого гомологического ряда. Проведенные ранее кинетические и реологические исследования показали, что автоускорение при гомополимеризации АМА связано с формированием в полимеризующейся системе флюктуационной сетки зацеплений полимера в мономере [6–8]. Образование такой надмолекулярной структуры в реакционной смеси затрудняет трансляционную диффузию макрорадикалов, что приводит к падению диффузионно-контролируемой константы обрыва и, как следствие, к резкому увеличению скорости полимеризации на промежуточных степенях превращения. Однако, несмотря на общий механизм гель-эффекта, ки-

нетические закономерности гомополимеризации низших и высших АМА существенно различаются. Эти различия состоят в том, что для последних автоускорение полимеризации начинается на более поздних степенях превращения и имеет значительно меньшую интенсивность. Подобные кинетические особенности полимеризации АМА связывают с различным влиянием природы образующихся гомополимеров как на скорость образования, так и на свойства уже сформировавшейся в реакционной системе сетки топологических зацеплений.

В этой связи представляет интерес изучение кинетики сополимеризации мономеров гомологического ряда АМА со значительно различающимися длинами боковых заместителей, так как при этом в образовании сетки зацеплений будут участвовать макромолекулы, свойства которых можно изменять в широких пределах соотношением сомономеров в исходной смеси.

В настоящей работе проведен анализ кинетики сополимеризации MMA и лаурилметакрилата (ЛМА) в сопоставлении с кинетикой гомополимеризации выбранных мономеров во всей области степеней превращения с целью выяснения факторов, определяющих кинетические закономерности реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики очистки реагентов, приготовления образцов и расчета скоростей сополимеризации из данных калориметрии приведены в работе [9].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33860а).

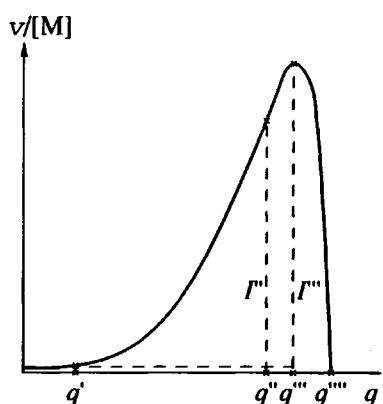


Рис. 1. Типичная зависимость приведенной скорости полимеризации от степени превращения.

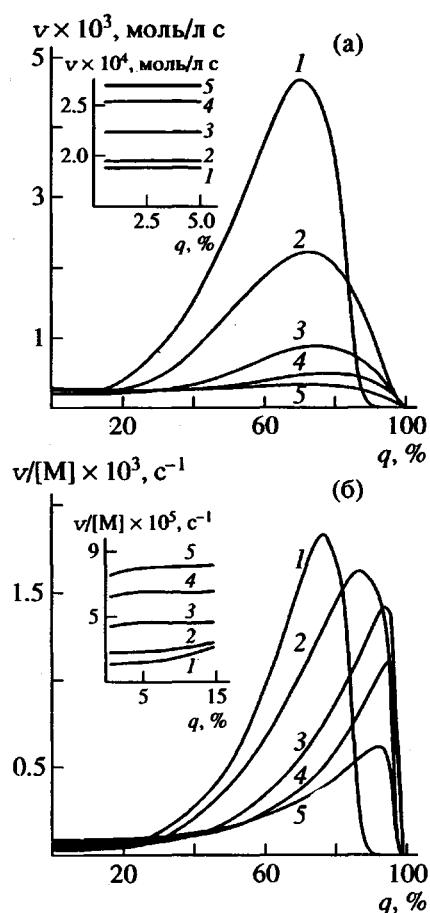


Рис. 2. Зависимость абсолютной (а) и приведенной скорости полимеризации (б) от глубины превращения для различных составов исходной мономерной смеси $f_{1,0} = 1.0$ (1), 0.8 (2), 0.5 (3), 0.2 (4) и 0 (5).

Изучение кинетики сополимеризации проводили при 60°C. Концентрацию инициатора – пероксида лауроила (ПЛ) в мономерных смесях варьировали в интервале 1×10^{-3} – 1×10^{-2} моль/л.

Значения мгновенных F_i и средних $\langle F_i \rangle$ составов сополимера рассчитывали по уравнениям концевой модели для роста цепи во всей области степеней превращения. Обоснование выбора кинетической модели для сополимеризации исследуемой пары мономеров дано в работе [9]. Для расчета использовали значения констант сополимеризации MMA (мономер 1) и LMA (мономер 2): $r_1 = 0.72$ и $r_2 = 1.27$ [10].

Характеристические степени превращения, соответствующие началу автоускорения q' , максимальному темпу автоускорения q'' , максимальной скорости сополимеризации q''' и полному завершению реакции q'''' определяли следующим образом: q' – по перегибу кривой в координатах логарифм приведенной скорости сополимеризации $v/[M]$ –степень превращения q после начального стационарного участка [11]; q'' – по максимальной зависимости производной приведенной скорости по степени превращения $d(v/[M])/dq$ от q [12]; q''' и q'''' – из дифференциальных кинетических кривых в координатах $v/[M]$ от q . Значения q приведены в мольных процентах.

Степень проявления гель-эффекта характеризовали величинами I'' и I''' , определяемыми соответственно отношениями приведенных скоростей сополимеризации при глубинах превращения q'' и q''' к скоростям на начальных участках. Характеристические степени превращения и соответствующие им интенсивности показаны на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены зависимости абсолютной v и приведенной скоростей сополимеризации пары MMA–LMA от глубины превращения для различных составов мономерной смеси в сопоставлении с кинетическими кривыми гомополимеризации мономеров. Аналогичные кинетические кривые для двух других концентраций инициатора, необходимые для определения кинетических характеристик сополимеризации MMA–LMA, качественно соответствуют показанным на рис. 2.

Видно, что всю область степеней превращения на кинетических кривых можно условно разбить на три участка, на каждом из которых кинетика сополимеризации имеет свои особенности. Первый участок – область начальных степеней превращения, второй – область автоускорения полимеризации от его начала до максимальной скорости реакции и третий – область автоторможения реакции и предельной степени превращения.

Кинетика сополимеризации на начальных степенях превращения

Видно, что на начальных участках, выделенных на рис. 2, скорости реакции растут с увеличением доли LMA в мономерной смеси. При этом

Таблица 1. Степени превращения, соответствующие началу гель-эффекта q' , максимальному темпу автоускорения q'' и максимальной интенсивности гель-эффекта q''' в зависимости от состава исходной мономерной смеси

$f_{1,0}$	$q', \%$			$q'', \%$	$q''', \%$
	[I] ₀ = 0.001 моль/л	[I] ₀ = 0.005 моль/л	[I] ₀ = 0.01 моль/л	[I] ₀ = 0.005 моль/л	[I] ₀ = 0.005 моль/л
0.00	24	30	33	87	93
0.05	—	26	—	89	95
0.20	25	26	32	92	96
0.30	—	26	—	92	95
0.41	—	26	—	—	95
0.50	19	25	29	93	95
0.58	—	23	—	91	94
0.65	—	20	—	91	93
0.73	—	18	—	81	91
0.80	12	17	20	78	89
0.87	—	15	—	73	84
0.94	—	14	—	71	78
0.97	—	13	—	69	75
1.00	8	13	16	66	78

на зависимостях $v/[M]$ от q этот эффект выражен ярче, чем на зависимостях v от q , так как концентрация ЛМА в массе (3.3 моль/л) почти в 3 раза меньше концентрации ММА (9 моль/л).

Кинетика сополимеризации ММА–ЛМА на начальных степенях превращения была ранее подробно рассмотрена в работах [9, 10]. Показано, что рост скорости процесса при увеличении доли ЛМА в мономерных смесях является следствием падения эффективной константы обрыва. Известно [13], что скорость реакции обрыва в радикальной гомополимеризации на начальных степенях превращения лимитируется сегментальной диффузией. Причины ограничения сегментальной подвижности обрывающихся цепей, особенно ярко проявляющиеся при полимеризации высших АМА и подробно рассмотренные в работе [14], по-видимому, характерны и для случая сополимеризации мономеров этого гомологического ряда.

Кинетика сополимеризации в области автоускорения

Как видно из рис. 2б, в ходе сополимеризации ММА–ЛМА при достижении некоторых степеней превращения наблюдается более или менее резкое увеличение скорости реакции при всех соотношениях мономеров в исходной смеси. При этом автоускорение начинается тем раньше, чем больше ММА в ней содержится. Значения степеней превращения, соответствующих началу автоускорения сополимеризации в зависимости от доли ММА в исходной мономерной смеси $f_{1,0}$ для не-

скольких концентраций инициатора приведены в табл. 1.

Для характеристики степени превращения, соответствующей началу автоускорения, в настоящей работе была выбрана величина q' по аналогии с наблюдаемой в гомополимеризации. В случае гомополимеризации к этой степени превращения в реакционной массе формируется устойчивая структура сетки топологических зацеплений и лимитирующей стадией реакции обрыва становится трансляционная подвижность макрорадикалов [7, 8].

Естественно предполагать, что те же закономерности будут справедливы и для случая сополимеризации. Однако, если в гомополимеризации как макрорадикалы, так и макромолекулы, образующие сетку топологических зацеплений, идентичны по своему химическому строению, то при статистической сополимеризации возможна более сложная картина. В зависимости от соотношения констант сополимеризации средний состав сополимера $\langle F_i' \rangle$, накопленного к началу гель-эффекта, который формирует сетку зацеплений, может не соответствовать мгновенному составу сополимера при конверсии $q'(F_i')$. Последний в свою очередь идентичен составу обрывающихся цепей. Предельным случаем такого несоответствия является бимолекулярный обрыв макрорадикалов, полностью состоящих из мономерных звеньев одного типа, в реакционной системе с сеткой зацеплений, заранее сформированной макромолекулами другого гомополимера. Так, в работе [15] было показано, что наличие в полимеризующейся системе устойчивой сетки топологических

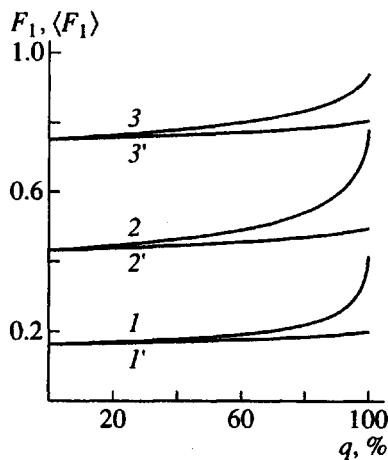


Рис. 3. Расчетные зависимости мгновенных ($1-3$) и средних ($1'-3'$) составов сополимера от глубины превращения для различных составов исходной мономерной смеси $f_{1,0} = 0.2$ ($1, 1'$), 0.5 ($2, 2'$) и 0.8 ($3, 3'$).

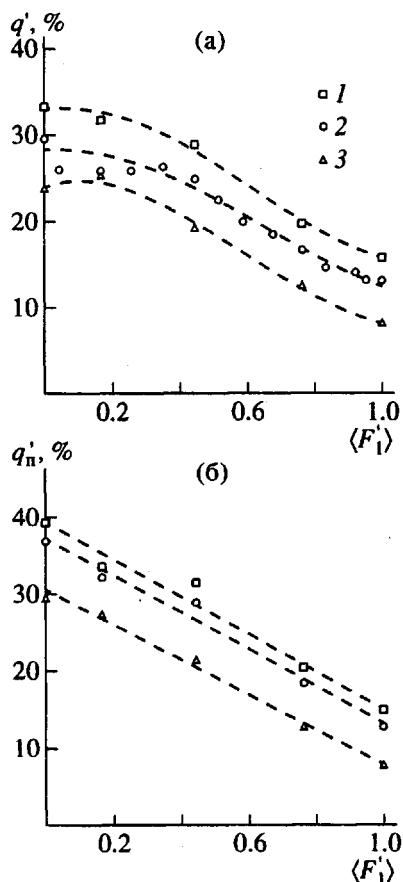


Рис. 4. Зависимости степеней превращения, соответствующих началу автоускорения полимеризации (а), и их приведенных значений q'_n (б) от среднего состава сополимеров, образующихся к данной глубине превращения. Концентрация инициатора в исходных мономерных смесях $[I]_0 = 0.01$ (1), 0.005 (2) и 0.001 моль/л (3).

зацеплений может не приводить к ограничению трансляционной подвижности обрывающихся цепей другой природы.

В связи с этим необходимо проанализировать возникающую в ходе реакций композиционную неоднородность сополимеров MMA-ЛМА во всей области степеней превращения. Расчетные зависимости мгновенных и средних составов сополимера от q для различных составов исходной мономерной смеси показаны на рис. 3. Видно, что расхождение между $\langle F_1 \rangle$ и F_1 вплоть до глубоких степеней превращения невелико, что обусловлено близкими значениями констант сополимеризации для данной мономерной пары. Поэтому представляется вполне естественным, что если макромолекулы состава $\langle F'_1 \rangle$ способны формировать сетку зацеплений, то и макрорадикалы состава F'_1 , по крайней мере в области степеней превращения, соответствующих началу автоускорения, будут способны образовывать зацепления.

Таким образом, анализ зависимости q' от среднего состава сополимера, образующегося к началу автоускорения реакции, на наш взгляд, вполне физически обоснован. Зависимости q' от $\langle F'_1 \rangle$ для нескольких концентраций инициатора в исходной мономерной смеси представлены на рис. 4а. Видно, что экспериментальные данные во всех случаях достаточно точно описываются нелинейными зависимостями, вид которых практически одинаков. Значения q' слабо понижаются при введении в сополимер до 40% звеньев MMA. Дальнейшее увеличение содержания звеньев данного мономера в сополимере приводит к более резкому падению величин q' .

Тем не менее эта зависимость не учитывает изменения молекулярных масс сополимеров при переходе от гомополимеризации MMA к гомополимеризации ЛМА. Такой учет позволяет провести следующее уравнение, которое применяют в реологии расплавов и концентрированных растворов полимеров [16] для описания условий образования флюктуационной структуры сетки зацеплений

$$(P'_n)^\alpha q' = K, \quad (1)$$

где P'_n – среднечисленная степень полимеризации полимеров к началу гель-эффекта. Уравнение (1) ранее использовали для описания условий наступления автоускорения гомополимеризации мономеров ряда АМА [6]. В последнем случае параметры α и K – константы для каждого мономера независимо от применяемого инициатора, наличия и природы передающего агента. Можно ожидать, что в случае сополимеризации параметры уравнения (1) будут изменяться с составом мономерной смеси в пределах значений, характерных для гомополимеризации каждого из сомономеров.

Величину P_n' , входящую в это уравнение, можно оценить, как длину кинетической цепи v , так как реакция обрыва растущих цепей при полимеризации АМА практически полностью происходит путем диспропорционирования, т.е.

$$P_n' \equiv v = v_0/v_{i0}$$

Здесь v_0 и v_{i0} – начальные скорости сополимеризации и инициирования, моль/л с. Значения v_{i0} для различных составов исходной мономерной смеси были определены ранее в работе [9].

Результаты расчета подтверждают возможность использования уравнения (1) для сополимеризации исследуемой пары мономеров. Экспериментальные данные для каждого состава мономерной смеси удовлетворительно спрятываются в координатах $\lg P_n' - \lg q'$. Необходимо отметить, что в этом случае мы постулируем независимость состава сополимера от длины цепи.

Определенные таким образом параметры K и α в зависимости от состава мономерной смеси, приведены в табл. 2. Отметим, что рассчитанные нами на основании значений v параметры K и α для гомополимеризации MMA и LMA удовлетворительно соответствуют полученным ранее с помощью непосредственных измерений P_n' [6]. Видно, что величина α , характеризующая зависимость q' от длины цепи, уменьшается с увеличением доли LMA в реакционной смеси и соответственно его доли в образующихся сополимерах.

Полученные значения коэффициентов уравнения (1) позволяют привести зависимости q' от $\langle F_1' \rangle$ для каждой концентрации инициатора к единой степени полимеризации сополимеров, образующихся к началу гель-эффекта. В качестве нормировочных величин нами были выбраны расчетные значения (P_n')_{MMA}, которые составляют 6800, 2700 и 2100 для концентраций инициатора 0.001, 0.005 и 0.01 моль/л соответственно. Зависимости q_n' , приведенные к единым степеням полимеризации сополимеров, от их среднего состава для нескольких концентраций инициатора представлены на рис. 4б. Видно, что нормированные с помощью уравнения (1) значения q' хорошо аппроксимируются линейными зависимостями с коэффициентами корреляции ~0.99. Аддитивный характер зависимости q_n' от $\langle F_1' \rangle$, по-видимому, связан с аддитивным изменением масштаба зацеплений макромолекул сополимера от его состава.

Таким образом, характеристическая концентрация полимера, при которой начинается автоускорение сополимеризации MMA-LMA, определяется двумя независимыми факторами – составом накопленных к моменту начала гель-эффекта в

Таблица 2. Параметры уравнения (1) в зависимости от доли MMA исходной мономерной смеси

$f_{1,0}$	α	K
0	0.25	265
0.2	0.27	272
0.5	0.32	361
0.8	0.39	400
1.0	0.57	1161

реакционной системе полимерных цепей и их средней длиной.

Далее рассмотрим изменение скорости сополимеризации на участке автоускорения реакции. Из рис. 2 видно, что в некоторой области степени превращения наблюдается инверсия скоростей сополимеризации. Кроме того, темп автоускорения тем выше, чем больше MMA содержится в исходной мономерной смеси.

В области гель-эффекта скорость реакции обрыва зависит от нескольких факторов – природы и плотности сетки зацеплений, а также от природы и ММР обрывающихся макрорадикалов. Автокаталитический характер процесса определяется уменьшением масштаба зацеплений образующейся сетки i_e с ростом q согласно скейлинговому соотношению [17]: $i_e = i_{e0}/q^n$, где i_{e0} – масштаб зацеплений в расплаве полимера, а показатель степени n зависит от термодинамических свойств раствора полимера и всегда больше единицы.

В области гель-эффекта для каждой из изученных реакционных систем существует такая степень превращения q'' (табл. 1), при которой значение темпа автоускорения максимальное. В то же время и после перехода системы через q'' , как видно из рис. 2б, скорость сополимеризации продолжает возрастать вплоть до следующей характеристической степени превращения q''' , значения которой также приведены в табл. 1. Из нее видно, что q'' и q''' в значительной области составов мономерной смеси остаются практически постоянными в пределах ошибки эксперимента и резко уменьшаются для смесей с избыточным содержанием MMA.

Рассмотрим развитие гель-эффекта в интервалах степеней превращения $q'-q''$ и $q''-q'''$. Зависимости параметров интенсивности процесса I'' и I''' при степенях превращения q'' и q''' от состава мономерной смеси для нескольких концентраций инициатора представлены на рис. 5. Видно, что как I'' , так и I''' возрастают на ~1 порядок при переходе от гомополимеризации LMA к гомополимеризации MMA. В то же время изменение начальной концентрации инициатора в интервале 1×10^{-3} – 1×10^{-2} моль/л внутри одного состава исходной мономерной смеси приводит к незначительному изменению этих величин, что позволяет

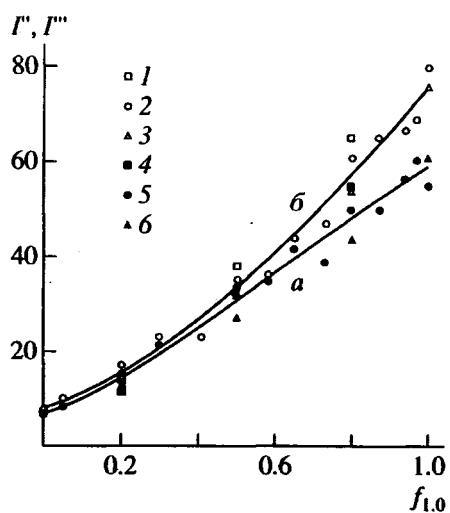


Рис. 5. Обобщенные зависимости интенсивностей процесса, соответствующих максимальному темпу автоускорения I'' (кривая a , экспериментальные точки 4–6) и максимальной приведенной скорости полимеризации I''' (кривая b , экспериментальные точки 1–3) от состава исходной мономерной смеси. Начальная концентрация инициатора в мономерных смесях $[I_0] = 0.01$ (1, 4), 0.005 (2, 5) и 0.001 моль/л (3, 6).

описать зависимости I'' и I''' от $f_{1,0}$ некоторыми обобщенными кривыми, показанными на рис. 5.

Видно, что они имеют практически одинаковую форму, причем значения I'' для каждого состава исходной мономерной смеси лежат закономерно ниже значений I''' при соответствующих концентрациях инициатора. Такой вид зависимостей I'' и I''' от $f_{1,0}$, по-видимому, свидетельствует о том, что относительный вклад увеличения скорости в интервале степеней превращения $q''-q'''$ в суммарную интенсивность гель-эффекта практически постоянен при любом соотношении мономеров в исходной смеси. Аналогичный вывод можно сделать и относительно возрастания скорости процесса в области степеней превращения $q''-q'''$.

В рассматриваемой области степеней превращения реакция протекает в системе с уже сформировавшейся устойчивой сеткой топологических зацеплений, свойства которой зависят от предыстории ее образования. Экспериментальные данные показывают, что основное влияние на кинетику сополимеризации ММА–ЛМА в этом интервале степеней превращения оказывает состав накопленного сополимера. Действительно, при переходе от ПММА к ПЛМА величина i_{e0} , характеризующая расстояние между узлами зацеплений, увеличивается на порядок от i_{e0} (ПММА) = 120 до i_{e0} (ПЛМА) = 1200 [18]. Этот вывод подтверждают данные работы [19], в которой показано,

что увеличение суммарного размера боковых заместителей независимо от места их присоединения к основной полимерной цепи и температуры стеклования соответствующих полимеров приводит к росту масштаба зацеплений i_e . Естественно, что увеличение содержания звеньев MMA в сополимере вызывает “уплотнение” образующейся в ходе реакции сетки топологических зацеплений, что в свою очередь способствует более яркому проявлению гель-эффекта.

Проведенный анализ показывает, что кинетические закономерности процесса радикальной сополимеризации MMA–ЛМА в области автоускорения зависят от двух независимых факторов – ММ сополимеров и их состава. При этом определяющее влияние на кинетику сополимеризации оказывает химическое строение полимерных цепей, образующих сетку топологических зацеплений.

Область автоторможения сополимеризации и предельных степеней превращения

Как уже отмечено выше, после достижения степени превращения q''' начинается резкое уменьшение скорости сополимеризации. Однако причины, приводящие к автоторможению реакции на этом участке, проявляются заметно раньше – при степени превращения q'' , когда начинается уменьшение темпа автоускорения.

В настоящее время при обсуждении вопроса о природе торможения радикальной полимеризации на глубоких стадиях превращения дискутируются две наиболее реальные причины, приводящие к такому эффекту. Одна связана с ограничением падения константы обрыва по механизму “обрыва через рост” [17], другая – с переходом к диффузионному контролю элементарных реакций роста и инициирования (“косвенный клеточный эффект”) [20]. Не вдаваясь в обсуждение этих моделей, отметим, следующее обстоятельство. На наш взгляд, постоянство величин q'' и q''' , а также величины предельной степени превращения q'''' (рис. 2) в большой области составов исходной мономерной смеси свидетельствует о достаточно большом удалении реакционных систем даже с 100%-ным содержанием полимера от температуры стеклования. В то же время уменьшение значений q'' , q'''' , q''''' при полимеризации мономерных смесей, обогащенных MMA, по-видимому, является следствием возможности стеклования реакционных смесей на глубоких степенях превращения. Необходимо отметить, что зависимости характеристических степеней превращения q'' , q'''' , q''''' от $f_{1,0}$ для всех концентраций инициатора практически совпадают.

Таким образом, полученные результаты позволили оценить влияние различных факторов на кинетические закономерности сополимеризации

ММА–ЛМА в широкой области степеней превращения. Для обобщения сделанных выводов требуется дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

Авторы выражают искреннюю признательность В.Б. Голубеву за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *O'Driscoll K.F., Huang G.* // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. P. 629.
2. *Sharma D.K., Soane D.S.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 3. P. 700.
3. *Yaraskavitch I.M., Brash J.L., Hamielec A.E.* // Polymer. 1987. V. 28. № 4. P. 489.
4. *Кучанов С.И., Гельфер М.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 4. С. 286.
5. *MacManus N.T., Penlidis A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 34. № 2. P. 237.
6. *Череп Е.И., Лачинов М.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 165.
7. *Лачинов М.Б., Королев Б.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.
8. *Королев Б.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.
9. *Траченко Д.В., Лачинов М.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1093.
10. *Ito K., O'Driscoll K.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. № 12. P. 3913.
11. *Schulz G.V., Harborth G.* // Makromol. Chem. 1946. B. 1. S. 106.
12. *Radicevic R., Korugic L., Stoiljkovic D., Jovanovic S.* // J. Serb. Chem. Soc. 1995. V. 60. № 5. P. 347.
13. *North A.M., Reed G.A.* // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. № 4. P. 1311.
14. *Machabadi H.K., O'Driscoll K.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed. 1976. V. 14. P. 671.
15. *Гузеева Е.В., Лачинов М.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 723.
16. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
17. *Litvinenko G.I., Kaminsky V.A.* // Prog. Reaction Kinetics. 1994. V. 19. P. 139.
18. *Липатов Ю.С., Несторов А.Е.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. С. 205.
19. *Сидорович Е.А.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2020.
20. *Ревнов Б.В., Будтов В.П., Иванчев С.С., Подосенова Н.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 184.

The Kinetics of Radical Copolymerization of Methyl and Lauryl Methacrylates in a Wide Range of Conversions

D. V. Trachenko and M. B. Lachinov

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The kinetics of radical copolymerization of methyl and lauryl methacrylates was studied by isothermal calorimetry in the entire range of conversions and monomer feed compositions. It was found that, for different monomer feed compositions, the conversion corresponding to the onset of gel effect is controlled by the length and composition of polymer chains formed to that moment. The condition for the gel effect to take place can be described by the equation similar to the equation for homopolymerization which characterizes the formation of a network of topological entanglements in the reaction mass. In the case of copolymerization, the parameters of this equation are a function of the copolymer composition. For monomer mixtures of different composition, variation of the autoacceleration pattern and the intensity of gel effect are controlled by the fraction of MMA in the feed. The interplay between the reaction conditions and the kinetic characteristics of the gel effect are discussed from the viewpoint of the effect that the copolymer composition has on the density of the network of topological entanglements formed during the course of the reaction.