

УДК 542.952.6:541.6

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ В МАССЕ ПРИ ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Г. П. Гладышев и С. Р. Рафигов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	918
II. Общая теория «гель-эффекта»	918
III. Количественные данные	920
IV. Реакции передачи цепи	927
V. Новые теоретические положения	927
VI. Другие исследования	933

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование полимеризации в массе при глубоких степенях превращения представляет как теоретический, так и практический интерес. Хотя полимеризация до глубоких степеней превращения часто встречается в повседневной практике, этому вопросу, в отличие от полимеризации при начальных стадиях превращения, посвящено сравнительно мало систематических работ, что в основном связано со сложностью количественной интерпретации результатов.

В настоящее время имеются полуколичественные теории, в целом удовлетворительно объясняющие особенности полимеризации при глубоких степенях превращения. Однако многие вопросы остаются нерешенными, что, например, не позволяет регулировать «гель-эффект» при полимеризации таких важных винильных мономеров как метилметакрилат, бутилметакрилат и т. п.

В обзоре рассматривается полимеризация винильных соединений, не сопровождающаяся появлением новой фазы. Не затронуты вопросы, связанные с образованием новой фазы при ω -полимеризации, полимеризации мономеров, в которых нерастворимы образующиеся полимеры, и т. п. Литературу по этим вопросам можно найти в ряде монографий¹⁻³.

II. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ «ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА»

В конце 30-х годов было обнаружено, что полимеризация некоторых винильных мономеров в массе характеризуется резким увеличением скорости реакции при определенных степенях превращения мономера в полимер¹⁻¹⁸. Это явление получило название «гель-эффекта» или «эффекта Тромсдорфа». При полимеризации метилметакрилата ускорение обычно наблюдается при конверсии ~15—25%. При полимеризации веществ, полимеры которых нерастворимы в мономерах, скорость реакции возрастает сразу после образования заметных количеств полимера.

Ход кинетических кривых полимеризации с самоускорением определяется природой мономера, концентрацией инициатора и условиями проведения процесса.

Первоначально считали, что увеличение скорости реакции связано с неизотермичностью процесса^{2, 16}. Предполагали, что теплота, выделяю-

щаяся при полимеризации, способствует разогреву реакционной массы. Однако от такой точки зрения вскоре пришлось отказаться^{13, 17}. Во-первых, было показано, что полимеризация, протекающая в строго изотермических условиях, также характеризуется значительным самоускорением. Во-вторых, было установлено, что на стадии ускорения реакции молекулярные веса образующихся полимеров увеличиваются, тогда как из уравнения

$$\frac{d \ln P}{dT} = \left(E_p - \frac{1}{2} E_0 - \frac{1}{2} E_{\text{ин}} \right) / RT^2 \quad (1)$$

следует, что увеличение температуры полимеризации в случае химического инициирования должно, наоборот, привести к снижению молекулярного веса.

Норриш и Смит¹⁷ высказали предположение, что причиной самоускорения является уменьшение константы скорости реакции обрыва цепи k_0 . Они показали, что увеличение концентрации инициатора или температуры полимеризации метилметакрилата приводит к смещению начала самоускорения в сторону больших степеней превращения. Так как увеличение температуры и концентрации инициатора приводит к снижению молекулярного веса полимера, а, следовательно, и вязкости среды, то очевидно, что изменение k_0 связано с ростом вязкости.

Чтобы подтвердить свои выводы Норриш и Смит¹⁷ изучили полимеризацию метилметакрилата в присутствии различных растворителей и установили, что системы, имеющие низкую вязкость, характеризуются минимальным самоускорением. Молекулярные веса полимеров, как и предполагалось, увеличиваются с ростом вязкости среды. Аналогичные представления о возможности уменьшения константы скорости обрыва высказывали Медведев и сотрудники¹⁸, которые изучали полимеризацию хлоропрена.

Несколько позже Шульц и Харборт¹⁹ подробно изучили полимеризацию метилметакрилата в присутствии перекиси бензоила и установили, что скорость реакции при глубоких степенях превращения может в десятки раз превышать начальную скорость полимеризации. Изменяя концентрацию перекиси они показали, что максимальная скорость полимеризации на стадии самоускорения реакции прямо пропорциональна начальной скорости. Объяснение явления самоускорения было таким же как у Норриша и Смита¹⁷.

Тромсдорф и сотрудники¹⁵ установили, что введение полиметилметакрилата в мономер вызывает самоускорение в самом начале полимеризации. Кроме того они показали, что если систему на стадии самоускорения реакции резко охладить до -20° , а затем, спустя длительное время, снова нагреть до прежней температуры, то скорость реакции будет такой же, как и до замораживания. Эти данные также подтвердили общую теорию «гель-эффекта».

С другой стороны, скорость полимеризации определяется скоростью роста цепи, которая также может меняться с увеличением вязкости среды. Однако если учесть, что размер молекул мономера мал по сравнению с размером макрорадикалов, при взаимодействии которых происходит обрыв цепи, то можно считать, что изменение k_p по мере полимеризации незначительно при малых степенях превращения. Можно было ожидать заметное изменение k_p при глубине превращения порядка 50—70%. К такому выводу пришли Шульц и Харборт¹⁹, которые отметили резкое уменьшение скорости полимеризации при конверсии, превышающей 70—80%.

Таким образом, качественная теория «гель-эффекта» была разработана на рубеже 30 и 40-х годов нашего столетия. Количественная проверка теории стала возможной лишь после разработки методов определения констант скоростей элементарных реакций.

III. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ДАННЫЕ

После того, как методы вращающегося сектора и термометрии стали применять для определения отношения k_p/k_o в цепной полимеризации, появились работы, посвященные изучению изменения k_p и k_o с глубиной превращения.

Мэтисон и сотрудники^{20, 21, 22} впервые провели надежные измерения (вращающийся сектор) и количественно подтвердили трактовку «гель-эффекта», предложенную Норришем, Смитом, Шульцем и другими. Исследование полимеризации метилметакрилата²² показало, что при глубине превращения 33% константа роста цепи практически остается постоянной, а константа обрыва уменьшается более чем в сто раз. С другой стороны, исследуя фотополимеризацию метилакрилата в присутствии диацетила и динитрила азоизомасляной кислоты Мэтисон и сотрудники²² нашли, что скорость полимеризации непрерывно возрастает сразу после начала реакции. Сопоставив свои результаты с данными других исследователей, они подтвердили теорию Норриша, Смита и сотрудников. Аналогичные результаты были получены и при полимеризации стирола, однако изменение отношения k_p/k_o было значительно меньше, чем в случае метилметакрилата. Это связано с практическим отсутствием «гель-эффекта» при полимеризации стирола. Процент превращения, при котором начинается самоускорение, определяется молекулярным весом образующегося полимера, а следовательно вязкостью среды. Величины отношений k_p/k_{p_0} и k_o/k_{p_0} полученные Мэтисоном и сотрудниками²², приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

«Гель-эффект» при полимеризации некоторых мономеров

Мономер	Температура, °C	Точка самоускорения, %	$\frac{k_p}{k_p(35\%)} \cdot \frac{k_p(0\%)}{k_p(35\%)}$	$\frac{k_o}{k_o(35\%)} \cdot \frac{k_o(0\%)}{k_o(35\%)}$	Степень полимеризации, $R_{нач}$
Винилацетат	25	>40	—	—	2400
Стирол	50	30	0,67	0,075	4000
Метилметакрилат	30	15	1,42	0,0066	5000
Метилакрилат	30	0	—	—	10000

Найлор и Бильмейер²³ получили интересные данные по изменению молекулярного веса полиметилметакрилата с глубиной превращения при фотополимеризации. Они подчеркнули, что наблюдаемое увеличение степени полимеризации связано с уменьшением скорости обрыва полимерных цепей и должно сопровождаться изменением молекулярно-весового распределения по мере превращения мономера в полимер. Рассмотрение зависимости «степень превращения — (время) (интенсивность) $^{1/2}$ » наглядно показало, что с увеличением интенсивности облучения точка самоускорения становится менее выраженной и наблюдается при более высоких степенях превращения. При высоких интенсивностях облучения молекулярные веса полимера ниже, чем при низких интенсивностях. Отсюда следует, что при одинаковой степени превращения в первом слу-

чае вязкость среды ниже и ускорение должно наблюдаться при более высоких степенях превращения. Авторы рассматриваемой работы пришли к заключению, что использование светофильтров позволяет регулировать «гель-эффект». Несколько позже Праведников^{24, 25} подтвердил теорию Норриша, Смита и других и отметил, что рассмотрение явления самоускорения как следствия образования пространственной полимерной сетки²⁶ неверно.

Мелвил и Бенгоу^{27, 28}, используя метод термпары, показали, что при полимеризации винилацетата при степенях превращения 50% значение k_0 уменьшается в 3 раза, тогда как величина k_p практически не меняется (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Фотополимеризация винилацетата при 25° в присутствии динитрила 1,1-азодициклогексилкарбонной кислоты

Конверсия, %	k_p , л/моль·сек	$k_0 \cdot 10^{-5}$, л/моль·сек	E_p , ккал/моль	E_0 , ккал/моль
4	860	240	4,2	1
23	990	126	4,2	1
46	1070	90	3,6	3,9
57	238	6,7	8,6	11,8
65	30	1,15	11,4	13,0
73	—	—	14,4	15,4

Аналогично этому происходит изменение энергии активации реакции обрыва и роста цепи. Подобные результаты были получены для бутилакрилата и метилметакрилата. В случае полимеризации бутилакрилата было установлено, что скорость реакции увеличивается незначительно с ростом степени превращения; падение скорости начинается при конверсии 20—30%. В табл. 3 приведены данные по измерению k_p и k_0 .

Из табл. 3 видно, что параллельно уменьшению k_0 наблюдается резкое уменьшение k_p . Этот факт, по мнению авторов, связан со структурой полимера, которая обуславливает «гель-эффект» при степенях превращения значительно меньших 20%. При полимеризации метилметакрилата обнаружено²⁷, что k_0 уменьшается, начиная со степени превращения ~20%, тогда как k_p — примерно с 50%.

Позже Бенгоу и Мелвил²⁹ показали, что при полимеризации метилметакрилата величина показателя степени n в уравнении

$$V = kI^n [M] \quad (2)$$

(I — интенсивность облучения, или концентрация сенсibilизатора) уменьшается с 0,5 при глубинах превращения 0—15% до ~0,3 при конверсии 15—25%, а затем растет и достигает 1 при конверсии порядка 40%. Было также найдено, что с увеличением степени превращения от 0 до 35% (32°) величина $k_p/k_0 \times 10^5$ возрастает с 1,9 до 110, в то время как k_0 уменьшается от $5,7 \cdot 10^6$ до $8,8 \cdot 10^4$ (л/моль·сек). Недавно Хайден

ТАБЛИЦА 3

Полимеризация бутилакрилата при 25°. Скорость иницирования $2,1 \cdot 10^{-8}$, моль/л·сек

% превращения	$k_p \cdot 10^{-3}$	$k_0 \cdot 10^{-5}$
1	2,93	4,8
20	0,76	0,38
40	0,46	0,115
60	0,26	0,43
70	0,0044	0,0073

и Мелвил³⁰ подтвердили эти данные. Они нашли, что при степенях превращения 10—40% значение n уменьшается до 0,25, энергия активации обрыва заметно возрастает, а k_p и E_p остаются постоянными. При конверсии свыше 50% n увеличивается, k_o и k_p — уменьшаются, а E_o и E_p растут.

Фаджи^{31, 32} провел оригинальные исследования полимеризации стирола и метилметакрилата при глубоких степенях превращения и показал, что для вычисления времени жизни свободных радикалов в вязких средах удобно пользоваться методом фотохимического последствия (изучать пост-эффект). Он использовал уравнение

$$\ln \left(\frac{V_p + V_\alpha}{V_p - V_\alpha} \right) = \ln \left(\frac{V_{pL} + V_\alpha}{V_{pL} - V_\alpha} \right) + 2 \frac{V_\alpha}{V_{pL}} \cdot \frac{t}{\tau}, \quad (3)$$

выведенное исходя из предположения, что радикалы после прекращения облучения исчезают по закону

$$-\frac{d[R\cdot]}{dt} = k_o[R\cdot]^2 - k_{ин}[M]^2, \quad (4)$$

где V_α — стационарная скорость термической полимеризации (темповая скорость), V_p — скорость полимеризации в момент t после прекращения облучения, V_{pL} — стационарная скорость фотополимеризации, другие обозначения общепринятые.

Из выражения (3) следует, что построение зависимости

$$\frac{V_{pL}}{2V_\alpha} \ln \left(\frac{V_p + V_\alpha}{V_p - V_\alpha} \right)$$

от t позволяет определить $1/\tau$, а следовательно, время жизни свободных радикалов и отношение k_p/k_o .

Полученные результаты приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Фотополимеризация стирола *

Превращение, %	Температура, °C	k_p/k_o	$k_o(x\%)/k_o(0\%)$
0	20	$0,55 \cdot 10^{-6}$	
38 ± 1	30	$2,36 \cdot 10^{-6}$	1
43 ± 2	30	$6,36 \cdot 10^{-4}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$
	30	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$9,22 \cdot 10^{-4}$
60 ± 2	30	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$
70 ± 2	30	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$

* Интенсивность облучения $4 \cdot 10^{-8}$ эйн/см²/сек.

Фаджи также показал, что порядок реакции обрыва уменьшается с 1,9—2,1 до 1,4—1,6 при глубине превращения ~0 и 68% соответственно. Эти результаты согласуются с данными Мелвила и сотрудников^{29, 30}.

Аналогичные результаты были получены при полимеризации метилметакрилата³² (табл. 5).

Порядок реакции обрыва для этого мономера изменяется от 1,9—2,1 до 1,65—1,8 при превращении 0 и 60% соответственно. При полимеризации стирола³¹ и метилметакрилата³² кажущаяся энергия активации уменьшается с глубиной превращения.

Мияма³³⁻³⁶ использовал метод термистра для определения изменения k_p/k_o с глубиной превращения при полимеризации винильных мономеров. Интересные результаты получили Фаджи и Танака³⁷, измеряя время жизни свободных радикалов при фотополимеризации стирола в присутствии четыреххлористого углерода. Добавление CCl_4 способствует увеличению начальной скорости полимеризации, однако при глубоких степенях превращения приводит к уменьшению жизни макрорадикалов.

Чтобы привести в соответствие результаты по изменению k_o и k_p с глубиной полимеризации и найденные значения молекулярных весов, Робертсон³⁸, изучая кинетику полимеризации стирола и метилметакрилата, предположила, что с глубиной превращения меняется эффективность иницирования f . Было показано, что по мере полимеризации значение f для ряда изученных инициаторов (перекись бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты, перекиси третичного бутила и лаурила) резко падает и при глубинах превращения свыше 50—60% становится очень малым.

Вычисления значения f при полимеризации стирола в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты были проведены также Нишимурой³⁹, который использовал для расчета уравнение

$$\bar{P}_n = \frac{[M]_0}{f[c]_0} \cdot \frac{x}{1 - \exp(-k_{рас}t)}, \quad (5)$$

где P_n — накопленная степень полимеризации, $[c]$ — концентрация инициатора, $k_{рас}$ — константа скорости его распада, x — глубина превращения. Подобный расчет был проделан также с учетом изменения объема с глубиной превращения. Однако Нишимура полагает, что изменение f только кажущееся.

После накопления значительного материала по влиянию глубины превращения винильных мономеров на кинетические константы элементарных реакций появилась необходимость количественно связать изменение этих параметров с вязкостью среды. Первые серьезные попытки в этой области были сделаны Воганом⁴⁰ и Шульцем⁴¹⁻⁴². Шульц, рассмотрев уравнение Смолуховского, показал⁴¹, что реакции обрыва цепи в результате взаимодействия радикалов могут контролироваться диффузией даже в сравнительно невязких средах. Рост цепи должен лимитироваться диффузией только в средах с очень высокой вязкостью.

Результаты теоретического исследования Шульца в дальнейшем были использованы рядом авторов.

Фаджи³¹ отметил, что уменьшение общей энергии активации с глубиной превращения связано с увеличением энергии активации обрыва цепи:

$$E = E_p - \frac{1}{2} E_o + \frac{1}{2} E_{ин}.$$

ТАБЛИЦА 5

Фотополимеризация метилметакрилата *

Превращение, %	Температура, °C	k_p/k_o	k_o (x %)/ k_o (0%)
0~1	30	$1,93 \cdot 10^{-5}$	1
	40	$2,47 \cdot 10^{-5}$	
47 ± 2	30	$9,20 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$
52 ± 2	30	$9,33 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-3}$
	40	$9,48 \cdot 10^{-3}$	
	50	$9,86 \cdot 10^{-3}$	
72 ± 3	30	$2,96 \cdot 10^{-2}$	$6,52 \cdot 10^{-4}$

 * Интенсивность облучения $4 \cdot 10^{-8}$ эйншт/сек.

Используя уравнение, предложенное Спенсером и Вильямсом⁴³,

$$\eta = 3,63 \times 10^{-10} \exp \{0,0572 \sqrt{M} + \sqrt{W_2} (22,54 - 0,045 \sqrt{M} + 5000/T)\}, \quad (6)$$

(где η — вязкость системы стирол — полистирол в сантипуазах, M — молекулярный вес по Штаудингеру, W_2 — вес фракции полимера) Фаджи оценил энергию активации диффузии полимерных радикалов полистирола при 38 и 60%-ном превращении. Эти значения оказались равными 6,1 и 7,7 ккал/моль, соответственно, по мнению автора они хорошо согласуются с опытными данными и подтверждают вывод о том, что скорость реакции обрыва цепи контролируется диффузией. При полимеризации метилметакрилата Фаджи³² оценил энергию активации реакции обрыва при глубине превращения 52% в 5,8 ккал/моль. Эта величина хорошо согласуется с данными Спенсера и Вильямса⁴³ и энергией активации вязкого течения расплавленных полиэфиров, равной, по данным Флоры⁴⁴, ~8 ккал/моль.

Мияма³⁶ подробно изучил влияние вязкости среды на кинетические константы винильной полимеризации. Он выразил сомнение по поводу правильности уравнения, выведенного Воганом⁴⁰ на основании теоретического рассмотрения Рабиновича⁴⁵. Мияма показал, что использование уравнения, предложенного Смолуховским⁴⁶ для числа столкновений в растворе, позволяет получить соотношение, связывающее константу скорости второго порядка с вязкостью среды. Сопоставление измеренных значений k_p/k_0 и η среды позволяет записать следующие выражения:

$$(k_0)_{0\%}/k_0 = 0,76 + 0,24 [(\eta/\eta_0)^{0,20} \times 10^{-8} (\eta/\eta_0)^{1,50}] \quad (7)$$

(для винилацетата)

$$(k_0)_{0\%}/k_0 = 0,83 + 0,17 (\eta/\eta_0)^{28} \quad (8)$$

(для метилметакрилата)

Для значений $(k_p)_{0\%}/k_p$ при полимеризации винилацетата справедливо³⁶:

$$(k_p)_{0\%}/k_p = 1 + 0,65 \times 10^{-6} (\eta/\eta_0) \quad (9)$$

В уравнениях (7) — (9) индекс 0 относится к степени превращения, равной нулю.

Мияма отметил, что анализ полученных им данных с использованием уравнений Рабиновича неудовлетворителен.

Начиная с 1959 г. Норт и другие опубликовали серию работ, в которых обстоятельно изучили влияние вязкости среды на константы скорости реакций винильной полимеризации и всесторонне рассмотрели механизмы обрыва цепи, контролируемого диффузией⁴⁷⁻⁵². Эти исследования позволили сделать важные выводы.

Чтобы устранить эффекты разветвления и сшивания, при выяснении влияния вязкости на течение процессов полимеризации Бенсон и Норт⁴⁷ изучали реакции в растворителях с высокой вязкостью. Отношение k_p/k_0 определяли методом фотохимического последействия. Далее на основании изучения зависимости степени полимеризации от скорости реакции вычисляли отношение k_0/k_p^2 и отсюда k_0 и k_p . Было подтверждено ранее известное положение, что вязкость среды влияет только на k_0 и не влияет на k_p (в средах с вязкостью, превышающей в сотни раз вязкость

мономера). Исследование показало, что в интервале значений η от 0,400 до 1000 (метилметакрилат) сантипауз имеется линейная зависимость между k_0 и вязкостью среды. Для *n*-бутилакрилата такой зависимости не наблюдалось. Таким образом, обрыв цепи при полимеризации метилметакрилата контролируется диффузией даже при низкой вязкости среды, сопоставимой с вязкостью мономера, а при полимеризации *n*-бутилакрилата в сравнительно невязких средах k_0 не зависит от вязкости и реакция протекает в кинетической области (k_0 в этом случае является константой скорости химического акта). Только в средах с вязкостью, превышающей ~ 10 сантипауз, обрыв протекает в диффузионной области.

Полученные результаты авторы рассмотрели в рамках предлагаемого трехстадийного механизма взаимодействия радикалов⁴⁷. Было показано, что используемая схема приводит к уравнению

$$\frac{1}{k_0} = \frac{\eta}{k_{d'}} + \frac{1}{k_{c'}} \text{ или } k_0 = k_{c'} - \frac{k_{c'}}{k_{d'}} (k_0 \eta), \quad (10)$$

где $k_{d'}$ и $k_{c'}$ — постоянные, вычисляемые при построении зависимости k_0 от $k_0 \eta$. В этой же работе⁴⁷ рассмотрены три возможные модели бимолекулярных реакций. В дальнейшем Норт и Рид⁴⁸ подтвердили ранее полученные данные, свидетельствующие о том, что реакция обрыва цепи при полимеризации некоторых винильных мономеров контролируется диффузией даже при низких значениях вязкости среды, сопоставимых с вязкостью мономера^{47, 53, 54}. При полимеризации метилметакрилата была обнаружена обратная зависимость между k_0 и вязкостью среды⁴⁸. Наблюдаемый эффект не связан с химической природой растворителя и формой его молекул. Полученные результаты можно объяснить исходя из двухстадийного диффузионного процесса обрыва. Сравнение констант скоростей обрыва, контролируемого диффузией, и коэффициентов диффузии полиметилметакрилата, в зависимости от концентрации последнего, показало, что определяющей стадией процесса является сегментальная диффузия концов полимерных радикалов, а не трансляционная диффузия (центров тяжести) макрорадикалов. Было установлено также влияние молекулярного веса и концентрации полимера в растворе на течение процесса обрыва.

Исследования Норта и сотрудников привели к парадоксу⁴⁸, состоящему в том, что реакция обрыва контролируется диффузией уже при превращении, равном 0%, тогда как самоускорение становится заметным при степенях превращения порядка нескольких процентов или даже десятков процентов (стирол). Однако Норт и Рид⁴⁸ показали, что этот парадокс кажущийся и связан с недостаточным учетом величины вязкости микрообластей «сегмент — растворитель».

Недавно Бенсон и Норт⁴⁹ доказали, что константа скорости обрыва, контролируемого диффузией, является функцией длины цепи реагирующих радикалов. Они рассмотрели две модели сегментальной диффузии. Первая из них приводит к разумным значениям констант скорости обрыва, но не согласуется с кинетическими фактами. Рассматривая вторую модель, предполагают, что сегментальная диффузия зависит от длины цепи до тех пор, пока последняя не превышает некоторой характеристической величины N_L . В дальнейшем сегментальная диффузия не зависит от длины цепи. Если N_L меньше средней длины кинетической цепи, то

$$k_0 = (4P_{AB}kT/3\eta)(R_E/x_0N_L^{1/2}), \quad (11)$$

где $P_{\text{ЛВ}}$ — множитель, равный $1/8$; R_E — эффективное расстояние между концами цепей в переходном состоянии, x_0 — константа пропорциональности порядка $2,2 \text{ \AA}$.

Из уравнения (11) следует, что константа обрыва цепи есть функция T/η , т. е.

$$k_0 = f(T/\eta). \quad (12)$$

Расчет по уравнению (11) удовлетворительно согласуется с экспериментом. Например для мономера типа стирола $\eta = 0,5 \text{ спуаз}$ ($R_E/x_0 = 1,4$, $N_L = 100$). Отсюда при 300°K $k_0 = 1,1 \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$. Если длина цепи мала и ν (длина кинетической цепи) $< N_L$, то кинетика полимеризации не может быть описана обычными уравнениями.

Позднее Норт и Рид⁵⁰ еще раз подтвердили свои теоретические выводы. Они показали, что при полимеризации метил-, *n*-бутил-, изобутил- и 3,5,5-триметилгексилметакрилата в растворителях с различной вязкостью скорость реакции обрыва для всех изученных алкилметакрилатов определяется сегментальной диффузией концов цепей макрорадикалов. В средах с вязкостью $0,42\text{--}5,72 \text{ спуаз}$ k_0/k_p при полимеризации изученных мономеров пропорциональна η^{-n} , причем для метилметакрилата $n=1$, а для других алкилметакрилатов $n < 1$.

Аллен и Патрик⁵⁵ рассмотрели влияние диффузии на реакции роста и передачи цепи при глубоких степенях превращения. Используя опубликованные ранее данные⁵⁶, они показали, что обычное предположение, что при глубоких степенях превращения реакция роста (передачи) контролируется диффузией, не согласуется с величинами коэффициентов диффузии малых молекул в полимерах. Действительно известно⁵⁶, что коэффициент диффузии D малых молекул (мономер) в полимерной сетке имеет порядок $10^{-7} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$, а чтобы реакция роста цепи ($k_p < 10^3$) контролировалась диффузией, он должен быть значительно меньше.

Гузман и Фратоу⁵⁷ провели анализ самоускорения при фотополимеризации винилацетата, используя уравнения Рабиновича, Смолюховского, и на основании экспериментальных данных получили соотношение:

$$\frac{k_0}{k_0^*} = 0,97 + 0,03 (\eta/\eta_0)^{0,41}, \quad (13)$$

где k_0 — константа скорости обрыва цепи без учета диффузии, k_0^* — значение k_0 , найденное из эксперимента. Они утверждают, что диффузия макрорадикалов начинает лимитировать процесс со степеней превращения порядка 2%.

Гэртин⁵⁸ получил кинетические выражения с учетом влияния вязкости на реакции обрыва цепи при свободно-радикальной полимеризации. Он также показал, что передача цепи приводит к снижению «гель-эффекта», поскольку она не зависит от вязкости среды, как это имеет место для реакции обрыва.

Рябов и другие^{59, 60} показали, что скорость реакции сополимеризации метилметакрилата с метакриловой кислотой начинает заметно увеличиваться при вязкости среды равной $100\text{--}500 \text{ пуаз}$, что, по их мнению, свидетельствует о значительном уменьшении диффузии макрорадикалов⁶⁰. Авторы полагают, что начало самоускорения определяется только вязкостью среды и не зависит от природы и концентрации инициатора.

IV. РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

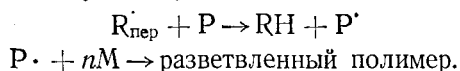
Общая теория «гель-эффекта» не учитывает влияния реакций передачи цепи на течение полимеризации при глубоких степенях превращения. Этому вопросу посвящено сравнительно мало работ^{23, 61, 62}, среди которых следует отметить хороший обзор, сделанный Пырковым и Френкелем⁶¹.

С увеличением степени превращения мономера в полимер роль реакции передачи цепи через молекулы последнего будет увеличиваться. Очевидно, это явление связано с ростом концентрации полимера в системе. Кроме того может оказаться, что константа передачи цепи через полимер зависит от степени полимеризации, которая растет с конверсией. Шульц и другие^{3, 63, 64} показали, что при полимеризации метилметакрилата константа передачи цепи через полимер существенно зависит от его молекулярного веса, уменьшаясь с ростом последнего. Это явление обусловлено тем, что передача цепи происходит в основном через концевые группы, возникающие в результате обрыва путем диспропорционирования, а не через группы, содержащие фрагмент инициатора. Одним из доводов в пользу последнего утверждения является то, что константа передачи через полимер не зависит от природы инициатора (перекись бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты). Значения констант передачи через внутренние и концевые группы могут быть выражены уравнениями:

$$\left(\frac{k_{\pi}}{k_p}\right)_{\text{вн}} = 2,2 \cdot 10^{-5}$$

$$\left(\frac{k_{\pi}}{k_p}\right)_{\text{конц}} = 0,10.$$

Заметим, что результаты Шульца и других не исключают возможности влияния природы инициатора на структуру синтезируемых полимеров. Изучая полимеризацию стирола, Хенрици-Оливе и Оливе⁶⁵⁻⁶⁹ отметили, что степень полимеризации при глубоких степенях превращения выше, чем это следует из величины скорости реакции. Это явление можно объяснить, если принять, что с увеличением степени превращения удельный вес реакции передачи цепи при взаимодействии первичных радикалов с макромолекулами увеличивается:



Так, при полимеризации стирола с динитрилом азоизомасляной кислоты при 50° среднее число фрагментов инициатора, приходящееся на одну молекулу полимера, увеличивается от 2,03 до 2,48 при конверсии 0,05 и 0,93 соответственно.

Реакции передачи цепи могут привести к кажущемуся изменению эффективности иницирования (рассчитанной, исходя из молекулярного веса полимера) с глубиной превращения. Передача цепи через полимер приводит к аномальному росту его молекулярного веса и величина \bar{f} , вычисленная по уравнению (5), будет иметь заниженное значение.

V. НОВЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Рассмотрение количественных данных, полученных Норришем, Смитом и Шульцем, показывает, что создать строго количественную теорию «гель-эффекта» чрезвычайно сложно. Тем не менее ряд авторов пошли по пути разработки других полуколичественных теорий⁷⁰⁻⁷⁴. Первая

серьезная попытка была сделана Барнетом с сотрудниками. Они предположили⁷⁰, что явление самоускорения может быть объяснено с точки зрения изменения концентрации растущих радикалов при полимеризации. Барнет и сотрудники^{70,71} показали, что при степенях превращения 20—60% скорость полимеризации метилметакрилата является линейной функцией степени превращения. Суммарная энергия активации процесса по мере полимеризации сначала падает, а затем резко возрастает:

Превращение, %	0	19	30	36	41	50	57	62	67	71
E , ккал/моль (25—60°)	5,2	4,7	3,4	2,7	2,0	1,7	3,1	4,1	5,0	8,4

Показатель степени n в уравнении скорости реакции, равный в начале процесса 0,5, изменяется, проходя через минимум при конверсии ~20%, и становится равным 0,8 при конверсии ~60%. Эти результаты согласуются с данными Бенгоу и Мелвила²⁹ и показывают, что обрыв цепей не является реакцией второго порядка. Отсюда следует, что старая интерпретация результатов исследования блочной полимеризации не имеет надежного обоснования, так как используемые кинетические выражения предполагают, что гибель цепей происходит в результате их взаимодействия. Объяснение «гель-эффекта» надо искать в изменении концентрации макрорадикалов при полимеризации не только в возможном изменении констант элементарных реакций. В результате полимеризации увеличивается вязкость среды, и макрорадикалы становятся неспособными к взаимодействию. При не очень высоких степенях превращения молекулы мономера диффундируют к макрорадикалам и взаимодействуют с ними. Таким образом, общая скорость реакции возрастает благодаря снижению скорости обрыва и повышению скорости роста цепей. Последнее, как уже указывалось, скорее связано не с изменением констант скоростей элементарных процессов, а с изменением концентрации радикалов. Барнет с сотрудниками приняли, что начиная с некоторой степени превращения, скорость увеличения числа радикалов пропорциональна концентрации образовавшегося полимера. Отсюда следует:

$$d[R\cdot]/dx = k_1(x - x_1), \quad (14)$$

где $[R\cdot]$ — концентрация радикалов; k_1 — постоянная; x — удельное превращение мономера в полимер; x_1 — критическая степень превращения, зависящая от молекулярного веса полимера, образующегося на начальных стадиях.

Интегрирование уравнения (14) дает:

$$[R\cdot] - [R\cdot]_0 = \frac{1}{2} k_1(x - x_1)^2, \quad (15)$$

где $[R\cdot]_0$ — значение $[R\cdot]$ при $x = x_1$.

Уравнение (15) может быть переписано в виде:

$$\frac{[R\cdot]}{[R\cdot]_0} = 1 + K_1(x - x_1)^2, \quad (16)$$

где $K_1 = \frac{1}{2} k_1(k_0/V_{ин})^{1/2}$ — константа; $V_{ин}$ — скорость инициирования ($V_{ин} = k_0[R\cdot]^2$). Приняв, что концентрация мономера вблизи растущих радикалов постоянна, можно записать вместо (16) следующее выражение:

$$(V_x/V_0 - 1)^{1/2} = K_1^{1/2}(x - x_1), \quad (17)$$

где V_x — скорость полимеризации при превращении x ; V_0 — начальная скорость полимеризации.

Из уравнения (17) следует, что на стадии самоускорения должна существовать линейная зависимость между $(V_x/V_0^{-1})^{1/2}$ и x ; отрезок прямой, отсекаемый на оси x (ось абсцисс), должен равняться x_1 , а наклон прямой соответствовать $K_1^{1/2}$. Выражение (17) хорошо выполняется только в ограниченном интервале степеней превращения. При более высоких степенях превращения ($\sim 50-60\%$) макрорадикалы становятся недоступными для молекул мономера и в этом случае справедливо уравнение

$$\frac{[R\cdot]}{[R\cdot]_0} = 1 + K_1(x - x_1)^2 - K_2(x - x_2)^2, \quad (18)$$

где x_2 — вторая критическая степень превращения.

Уравнение (18) можно записать в таком виде:

$$[1 + K_1(x - x_1)^2 - V_x/V_0]^2 = K_2^{1/2}(x - x_2). \quad (19)$$

Отсюда следует, что должна существовать линейная зависимость между $[1 + K_1(x - x_1)^2 - V_x/V_0^{1/2}]$ и x . Последнее, как показали Барнет и Данкен, имеет место при полимеризации метилметакрилата⁷¹.

Аналогичные результаты были получены для фотополимеризации *n*-пропил- и *n*-бутилметакрилатов⁷². В то же время полимеризация метилакрилата⁷³ может быть описана указанным способом только при учете дополнительных факторов, характеризующих возможность образования разветвленных и сшитых структур.

Справедливость общих рассуждений Барнета и сотрудников очевидна. Естественно, что при высоких степенях превращения следует ожидать значительного увеличения времени жизни полимерных радикалов, а следовательно, и повышения их концентрации. Метод ЭПР дал возможность непосредственно определять концентрацию радикалов в вязких средах. Было проделано много измерений⁷⁵⁻⁷⁸. Например, Бреслер и сотрудники⁷⁹, изучившие с помощью метода ЭПР фотополимеризацию метилметакрилата, установили, что концентрация радикалов при глубоких степенях превращения превышает 10^{-3} моль/л. Следует отметить, что не все радикалы, определяемые в полимерно-мономерной системе с помощью ЭПР, одинаково стабильны. После прекращения облучения большая часть их исчезает в течение нескольких минут. Оставшиеся радикалы стабильны и сохраняются в образце при комнатной температуре в течение довольно продолжительного времени.

Попытку количественно интерпретировать результаты, полученные при изучении блочной полимеризации метилметакрилата, сделал Савада⁷⁴. Он исходил из предположения, что если радикалы в высоковязкой среде становятся малоподвижными и не могут гибнуть в результате взаимодействия, то их концентрация должна непрерывно увеличиваться по мере полимеризации. При определенной (критической) степени превращения макрорадикалы так «застевают» в полимере, что не могут реагировать с мономером.

Если предположить, что концентрация радикалов пропорциональна количеству мономера, израсходованного после начала самоускорения, то справедливо следующее выражение:

$$[R\cdot] = K(x - b), \quad (20)$$

где K — константа, x — степень превращения мономера, b — степень превращения, при которой начинается самоускорение. Выразив концентрацию мономера через критическую степень превращения a , т. е. записав

$$[M] = (a - x), \quad (x < a) \quad (21)$$

и подставив значения $[R\cdot]$ и $[M]$ из равенства (20) и (21) в уравнение скорости реакции, получают уравнение:

$$dx/dt = k_p K (x - b)(a - x). \quad (22)$$

Интегрирование уравнения (22) дает:

$$[1/(a - b)] \ln[(x - b)/(a - x)] = k_p K t + C, \quad (23)$$

где C — постоянная. Из уравнения (23) следует, что должна выполняться линейная зависимость $[2,3/(a - b)] \log[(x - b)/(a - x)]$ от времени, что, по данным Савада, хорошо согласуется с экспериментом.

Аллен и Патрик⁷⁵ рассмотрели роль так называемого «родственного обрыва» на кинетику полимеризации при глубоких степенях превращения.

Таким образом, объяснение причины «гель-эффекта», данное Норришом, Шульцем и другими исследователями, предполагает существование стационарного состояния на протяжении всего процесса полимеризации в массе. Однако изменение в процессе полимеризации показателя степени n при интенсивности облучения в уравнении (2) противоречит сделанному предположению. Из теории Шульца и других следует, что при переходе от одного мономера к другому увеличение значения k_0 должно усиливать «гель-эффект». На самом же деле этого не наблюдается. Так, для стирола значение $(k_0)_{30}$ равно $5,0 \cdot 10^7$, а для метилметакрилата — $2,4 \cdot 10^7$. В то же время «гель-эффект» при полимеризации метилметакрилата значительно больше, чем при полимеризации стирола. Теория Барнета и Данкена более совершенна. Однако она остается качественной и основана на чисто эмпирических положениях. Хотя в настоящее время, по-видимому, невозможно создать строго количественную теорию, вследствие большого числа факторов, влияющих на течение процесса блочной полимеризации, следует все же учитывать ряд дополнительных положений. Так, большинство исследователей не рассматривает влияния природы инициатора на кинетику полимеризации при глубоких степенях превращения. Часто также не учитывают изменение объема при полимеризации⁸⁰, возможное изменение скорости инициирования, связанное с увеличением вязкости среды, и другие факторы.

С первого взгляда может показаться, что как на начальных стадиях, так и при глубоких степенях превращения природа инициатора достаточно полно характеризуется константой скорости распада данного инициатора $k_{\text{рас}}$ и эффективностью инициирования f . На самом деле этих величин не всегда достаточно для описания процесса полимеризации при глубоких степенях превращения⁸¹.

Хорошо известно, что для случая иницированной полимеризации справедливо¹⁻⁸

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} (2k_{\text{рас}}f)^{1/2} [c]^{1/2} [M], \quad (24)$$

где $[c]$ — концентрация инициатора.

Если распад инициатора является реакцией первого порядка, то, очевидно,

$$-\frac{d[c]}{dt} = k_{\text{рас}}[c]. \quad (25)$$

Далее,

$$[c] = [c]_0 e^{-k_{\text{рас}} t}, \quad (26)$$

где $[c]_0$ — исходная концентрация инициатора.

Подставив выражение (26) в уравнение (24), имеем:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} (2k_{\text{рас}} f)^{1/2} [c]_0^{1/2} e^{-k_{\text{рас}} t/2} [M]. \quad (27)$$

Применимость уравнения (27) для многих систем при полимеризации в растворе и в массе при малых степенях превращения не вызывает сомнения^{82, 83}. Однако для полимеризации в вязких средах уравнение (27) не выполняется. По мере полимеризации скорость инициирования и величина f в уравнении (27) становятся переменными. Например, Брайтенбах и Фритгам⁸⁴ показали, что скорость распада перекисей $[(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{O}_2]$ в полистироле ниже, чем в растворителях. Аналогичные данные получил Хаас^{85, 86, 87}. Абдуль-Саид² показал, что при десятикратном увеличении вязкости раствора скорость инициирования уменьшается в два раза. Долгоплюс с сотрудниками⁸⁸ наблюдали увеличение выхода продуктов рекомбинации первичных радикалов при распаде несимметричных диазосоединений в вязких средах.

Если исходить из теории «гель-эффекта» Шульца и других, т. е. учесть изменение констант элементарных реакций при переходе к вязким средам и внести соответствующие поправки в величину f , то и тогда выражение (27) не обязательно должно соблюдаться. Дело в том, что все изложенные теории не учитывают ряда факторов. Так, не учитываются возможности обрыва цепей при их взаимодействии с первичными радикалами и реакции передачи цепи. На возможность обрыва цепи первичными радикалами при полимеризации указывалось в ряде работ^{61, 81, 89–95}. Кинетические выражения, полученные с учетом этих процессов, значительно отличаются от уравнений, вытекающих из обычной теории^{94, 95}. Реакции передачи цепи с участием первичных радикалов при глубоких степенях превращения изучали Хенрици-Оливе и Оливе^{65–69, 101} и другие авторы⁵⁸.

Теоретическое рассмотрение показывает, что увеличение вязкости среды снижает скорость процессов с участием больших частиц (обрыв при взаимодействии макрорадикалов) и практически не влияет (по крайней мере при конверсии 50–70%) на скорость процессов, в которых принимают участие малые частицы (рост цепи, обрыв на первичных радикалах, передача цепи через молекулы инициатора и низкомолекулярного ингибитора, передача цепи с участием первичных радикалов и т. п.). Отсюда следует, что по мере полимеризации относительная роль процессов с участием малых молекул должна расти, что может привести к снижению «гель-эффекта»⁸¹. Естественно, что реакционная способность первичных радикалов наравне с другими факторами будет определять характер «гель-эффекта». Однако, по уже указанным причинам, следует учитывать и чисто геометрические факторы, а именно — размер первичных радикалов, влияющий на коэффициенты диффузии.

В относительно невязких средах величина первичных радикалов мало влияет на их способность принимать участие в реакциях обрыва (передачи) цепи. Это также относится и к величине f , которая связана с возможностью рекомбинации первичных радикалов (эффект клетки).

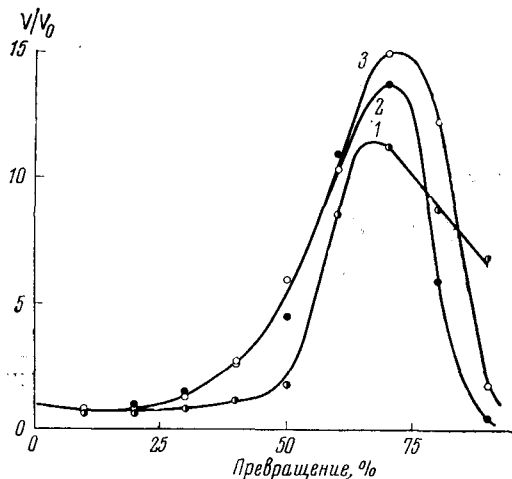


Рис. 1. Самоускорение при полимеризации метилметакрилата в присутствии различных инициаторов. Концентрация инициаторов постоянна (0,45 мол. %), температура полимеризации 60°. 1 — Дициклогексилпероксидкарбонат, 2 — динитрил азоизомасляной кислоты, 3 — перекись бензоила

При глубоких степенях превращения размер первичных радикалов будет определять как возможность их участия в реакциях обрыва (передачи) цепи, так и величину f . Связь эффекта первичной рекомбинации радикалов с вязкостью среды общеизвестна. Например, изучая распад перекиси бензоила в полимерных средах, Хаас⁸⁵⁻⁸⁷ подтвердил положения теории первичной рекомбинации. С другой стороны, очевидно, что такие радикалы, как CH_3 ; C_2H_5 ; $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ в различной степени смогут принимать участие в реакции обрыва и передачи цепи, поскольку коэффициент диффузии может сильно меняться в зависимости от размера частиц⁹⁶.

Из сказанного следует, что характер самоускорения при глубоких степенях превращения

должен определяться не только природой мономера, но и природой инициатора. Кроме того, величина «гель-эффекта» определяется концентрацией инициатора и условиями проведения опыта. «Гель-эффект» может изменяться при переходе от одного инициатора к другому⁸¹. Так, было установлено, что полимеризация метилметакрилата в массе в присутствии пероксидкарбонатов характеризуется пониженным значением «гель-эффекта»^{97, 98} по сравнению с полимеризацией в присутствии перекиси бензоила, динитрила азоизомасляной кислоты и других инициаторов. Аналогичные результаты были получены при изучении полимеризации метилметакрилата, активированного путем частичного окисления при облучении ионизирующими излучениями⁹⁹, УФ светом¹⁰⁰ и видимым светом в присутствии сенсibilизаторов^{101, 102}. Такие различия, как уже указывалось, могут быть связаны не только с разными значениями $k_{\text{рас}}$ и f соответствующих инициаторов, но и с различной природой самих инициаторов и первичных радикалов, которые могут принимать участие в реакциях обрыва и передачи цепи. Снижение «гель-эффекта» при глубоких степенях превращения фотоактивированного мономера¹⁰⁰ связано с усилением влияния ингибирующих соединений и продуктов распада перекисей, образующихся при окислении мономера. Различия в характере «гель-эффекта» при полимеризации с перекисью бензоила, динитрилом азоизомасляной кислоты, перкарбонатами, перекисью водорода обусловлены эффектами передачи цепи и обрывом цепей с участием первичных радикалов. Эти выводы были сделаны⁸¹ при сопоставлении кинетических кривых полимеризации в присутствии перечисленных инициаторов. На рис. 1 приведены кривые, характеризующие самоускорение процесса полимеризации метилметакрилата в присутствии различных инициаторов.

Приведенные данные получены при одинаковой концентрации сравниваемых инициаторов, и таким образом, различия обуславливаются величинами $k_{рас}$ сравниваемых инициаторов и процессами, не учитываемыми обычно теорией. Чтобы исключить влияние величины $k_{рас}$ на характер «гель-эффекта», целесообразно проводить сравнения при одинаковой скорости инициирования. Такие данные приведены на рис. 2, из которого видно, что природа инициатора существенно влияет на величину «гель-эффекта». Количественно учесть это влияние трудно, однако сведения

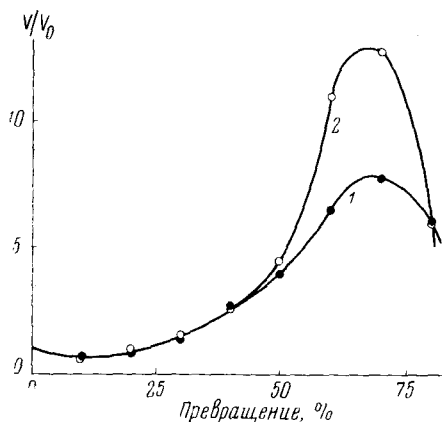


Рис. 2

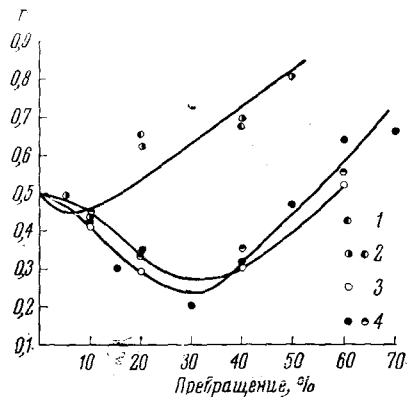


Рис. 3

Рис. 2. Самоускорение при полимеризации метилметакрилата. Начальные скорости инициирования постоянны (60°). 1 — Дициклогексилпероксидкарбонат (0,045 мол.%), 2 — динитрил изомасляной кислоты (0,45 мол.%)

Рис. 3. Изменение показателя степени n при концентрации инициатора в кинетическом уравнении скорости реакции с глубиной превращения. Инициатор — перекись бензонла (60°). 1 — n рассчитан в интервале концентраций инициатора 0,0045—0,00045 мол.%, 2 — разные серии опытов, 3 — 0,045—0,0045 мол.%, 4 — 0,45—0,045 мол.%

о реакции передачи цепи можно получить при изучении молекулярного веса и структуры полимера при различной конверсии. О возможности обрыва первичными радикалами можно косвенно судить по величине показателя степени n при концентрации инициатора (или интенсивности облучения) в уравнении (2) *. Изменения значения n с глубиной превращения определяется природой инициатора и его концентрацией (рис. 3). Эти факты хорошо согласуются с теорией.

V. ДРУГИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Имеется ряд исследований, результаты которых качественно подтверждают общую теорию «гель-эффекта». Арбузова и другие¹⁰³ изучали фотополимеризацию акриламида, метакриламида и метилолметакриламида в водных и глицериновых растворах ($\lambda \sim 3000 \text{ \AA}$). Оказалось, что акриламид и метакриламид полимеризуются только в глицерине. Скорость полимеризации метилолметакриламида в глицерине значительно выше, чем в водном растворе. Полученные результаты авторы объяснили исходя из предположения, что вязкость среды влияет на

* Следует заметить, что явление изменения n с глубиной превращения также связано с изменением коэффициента диффузии макрорадикалов с конверсией⁴⁸.

величину константы скорости обрыва полимерных цепей. Позже подобное явление наблюдалось при полимеризации акрилонитрила и других мономеров, однако инициирование осуществлялось на границе раздела двух фаз¹⁰⁴. Гузман и Делгадо¹⁰⁵ изучали кинетику полимеризации винилацетата при глубоких степенях превращения. Полученные данные согласуются с обычной теорией.

Самоускорение при полимеризации стирола наблюдал ряд исследователей^{106–109}. Было отмечено резкое возрастание молекулярного веса полимера при степенях превращения 20–25%^{107, 108}. Ускорение реакции в случае метилметакрилата и других акриловых эфиров описано рядом исследователей^{106, 110–115}. Барнет и сотрудники¹¹⁰, а также Матыска и другие¹¹¹ изучили полимеризацию *n*-бутилметакрилата. Они установили, что самоускорение наблюдается только после конверсии, равной ~40%. Подобное явление было обнаружено и для *n*-пропилметакрилата¹¹². Изучая сополимеризацию метилметакрилата с метакриловой кислотой, Тараканов и другие¹¹³ показали, что с увеличением содержания в системе метакриловой кислоты скорость полимеризации увеличивается; параллельно этому увеличивается максимальное значение скорости.

Общая теория «гель-эффекта» была использована и для трактовки механизма трехмерной полимеризации. Мелвил²⁷ и Мелвил и Хайден³⁰ впервые изучали влияние трехмерного полимера на эффекты самоускорения при глубоких степенях превращения. Было показано, что при сополимеризации метилметакрилата с этиленгликольдиметакрилатом с ростом концентрации последнего самоускорение начинается при меньших степенях превращения, и реакция обрыва цепей контролируется диффузией при превращении, равном 0. Позже Королев и Берлин с сотрудниками подробно исследовали трехмерную полимеризацию ряда олигомеров^{116–122}, их результаты полностью подтвердили справедливость общей теории полимеризации при глубоких степенях превращения. Кроме того были получены новые сведения, характеризующие особенность трехмерной полимеризации.

Таким образом, в настоящее время можно считать доказанным^{71, 98}, что особенности полимеризации при глубоких степенях превращения связаны не только с изменением константы обрыва цепи, но и других кинетических параметров, а именно: константы скорости роста цепи, скорости инициирования, концентрации макрорадикалов. Кроме того установлено, что обрыв цепи при полимеризации таких мономеров как метилметакрилат, стирол и др. протекает в диффузионной области уже при начальных степенях превращения^{47, 50}.

В то же время исследования последних лет показывают, что эти представления не позволяют создать строгую количественную теорию. Например, для интерпретации отсутствия самоускорения на начальных стадиях при полимеризации метилметакрилата и др.⁴⁸ данных явно недостаточно. Объяснение рассмотренного ранее «парадокса»⁴⁸ может быть дано, если учесть, что в средах с низкой вязкостью меняется не только константа обрыва цепи, но и эффективность инициирования и даже константа распада инициатора^{98, 123}. Последнее также обуславливает различный характер ускорения при полимеризации в присутствии различных инициаторов⁹⁸.

Интересные перспективы открываются при изучении ряда элементарных процессов при глубоких степенях превращения.

Так, было показано¹²⁴, что исследование процессов ингибирования в средах с повышенной вязкостью позволяет непосредственно количественно оценивать реакционную способность малореакционноспособных

соединений в радикальных реакциях. Последнее является недоступным для известных методов.

Можно полагать, что дальнейшее изучение полимеризации при глубоких степенях превращения позволит не только усовершенствовать методы регулирования процессов при глубоких конверсиях¹²⁵, но и некоторым образом пересмотреть имеющиеся данные по полимеризации при низких степенях превращения¹²⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. О'пьюн, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, М., ИЛ, 1961.
2. Х. Моравец, В сб. Образование и стабилизация свободных радикалов, М., ИЛ, 1962, стр. 421, 430.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
4. G. M. Burnett, Mechanism of Polymer Reaction Interscience Publishers. Inc. N. Y.—London, 1954.
5. P. S. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
6. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворах, М., ИЛ, 1960.
7. Дж. Бевингтон, Х. Мелвил, Усп. химии, **25**, 1336 (1956).
8. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1964.
9. G. V. Schulz, E. Husemann, Ztschr. Phys. Chem., **B36**, 184 (1937).
10. G. V. Schulz, H. Staudinger, Там же, **B39**, 246 (1938).
11. G. V. Schulz, A. Dinglinger, E. Husemann, Там же, **45**, 105 (1939).
12. R. Norrish, E. Brookman, Proc. Roy. Soc., **A171**, 147 (1939).
13. G. V. Schulz, F. Bloschke, Ztschr. Elektrochem., **47**, 749 (1941).
14. E. Trommsdorff, «Colloquim on High Polymers», Freiburg, 1944, Rep. № 363, Item 22.
15. E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, Makromol. Chem., **1**, 169 (1948).
16. G. V. Schulz, F. Blaschke, Ztschr. Physik. Chem., **B50**, 305 (1941).
17. R. G. W. Norrish, R. R. Smith, Nature, **150**, 336 (1942).
18. С. С. Медведев, О. Карницкая, Е. Алексеева, ЖФХ, **17**, 391 (1943).
19. G. V. Schulz, G. Harborth, Makromol. chem., **1**, 106, (1947).
20. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, J. Am. Chem. Soc., **71**, 497 (1949).
21. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, Там же, **73**, 1700 (1951).
22. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, Там же, **73**, 5395 (1951).
23. M. A. Naylor, F. W. Billmeyer, Там же, **75**, 2181 (1953).
24. А. Н. Праведников, Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности, М., Изд. АН СССР, 1955, стр. 322.
25. А. Н. Праведников, ДАН, **108**, 495 (1956).
26. П. С. Шантарович, С. С. Медведев, ЖФХ, **23**, 1426 (1949).
27. H. W. Melville, Ztschr. Elektrochem., **60**, 276 (1956).
28. W. I. Bengough, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **A230**, 429 (1955).
29. W. I. Bengough, H. W. Melville, Там же, **A249**, 445 (1959).
30. P. Hayden, H. Melville, J. Polymer Sci., **43**, 201 (1960).
31. S. Fujii, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 216 (1954).
32. S. Fujii, Там же, **27**, 238 (1954).
33. H. Miyama, Там же, **29**, 711, 715 (1956).
34. H. Miyama, Там же, **29**, 720 (1956).
35. H. Miyama, Там же, **30**, 10 (1957).
36. H. Miyama, Там же, **30**, 459 (1957).
37. S. Fujii, S. Tanaka, Kobunsi Kagaku, Chem. High. Polym., **14**, 107 (1957).
38. E. R. Robertson, Trans. Faraday Soc., **52**, 426 (1956).
39. N. Nishimura, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1158 (1961).
40. M. F. Vaughan, Trans. Faraday Soc., **48**, 576 (1952).
41. G. V. Schulz, Ztschr. Phys. Chem. (Frankfurt), **8**, 290 (1956).
42. G. Schulz, Там же, **8**, 284 (1956).

43. R. S. Spencer, I. L. Williams, J. Colloid. Sci., **2**, 117 (1947).
44. P. Flory, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1057 (1940).
45. E. Rabinowitch, Trans. Faraday Soc., **33**, 1225 (1937).
46. M. von Smoluchowski, Ztschr. Physic. Chem., **92**, 129 (1918).
47. S. W. Benson, A. M. North, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1339 (1959).
48. A. M. North, G. A. Reed, Trans. Faraday Soc., **57**, 859 (1961).
49. S. W. Benson, A. M. North, J. Am. Chem. Soc., **84**, 935 (1962).
50. A. M. North, G. A. Reed, J. Polymer Sci., **A1**, 1311 (1963).
51. A. M. North, Makromol. chem., **49**, 241 (1961).
52. C. R. Patrick, Там же, **43**, 248 (1961).
53. J. Marphy, A. Wasserman, J. Polymer Sci., **14**, 477 (1954).
54. G. K. Oster, G. Oster, G. Prati, J. Am. Chem. Soc., **79**, 595 (1957).
55. P. E. M. Allen, C. R. Patrick, Makromol. Chem., **47**, 154 (1961).
56. M. S. Hayes, G. S. Park, Trans. Faraday Soc., **52**, 949 (1956).
57. G. M. Guzman, I. M. Traton, Sci. Real Soc. esp. fis. y quim., **B58**, 629 (1962).
58. A. T. Guertin, J. Polymer Sci., **B1**, 477 (1963).
59. А. В. Рябов, О. Г. Тараканов, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., **1958**, 112.
60. А. В. Рябов, В. В. Гусев, О. Г. Тараканов, Там же, **1959**, 954.
61. Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Усп. химии, **32**, 305 (1963).
62. O. L. Wheeler, Ann. N. Y. Acad. Sci., **57**, 360 (1953).
63. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, G. V. Schulz, Makromol. chem., **23**, 207 (1957).
64. G. Schulz, G. Henrici, S. Olivé, Ztschr. Elektrochem., **60**, 296 (1956).
65. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Makromol. Chem., **27**, 166 (1958).
66. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Там же, **28**, 176 (1958).
67. G. Henrici-Olivé, Kunststoff-Plastics, **5**, 315 (1958).
68. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, М., сек. 3, стр. 243.
69. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Makromol. Chem., **53**, 122 (1962).
70. G. M. Burnett, L. D. Loan, Collect. Czechosl. Chem. Commun., **22**, spec. issue, 113, Discuss. 188 (1957).
71. G. M. Burnett, G. L. Duncan, Makromol. Chem., **51**, 154 (1962).
72. G. M. Burnett, G. L. Duncan, Там же, **51**, 171 (1962).
73. G. M. Burnett, G. L. Duncan, Там же, **51**, 177 (1962).
74. H. Sawada, S. Polymer Sci., Part **B1**, 305 (1963).
75. P. E. M. Allen, C. R. Patrick, Trans. Faraday Soc., **59**, 1819 (1963).
76. Л. А. Блюмендель, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Изд. Сиб. филиала АН СССР, Новосибирск, 1962.
77. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, М., ИЛ, 1961.
78. Образование и стабилизация свобод. радикалов под ред. А. Басса и Г. Бройда, М., ИЛ, 1962.
79. С. Е. Бреслер, Е. Н. Казбеков, Е. М. Соминский, Высокомоле. соед., **1**, 132 (1959).
80. К. Муракаиси, Юки госэй какаку Кёкайси, **20**, 103 (1962).
81. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1964.
82. A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5927 (1958).
83. A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, R. D. Brickman, Там же, **82**, 1277 (1960).
84. J. W. Breitenbach, H. Frittm, J. Polymer Sci., **29**, 565 (1958).
85. H. C. Haas, Там же, **39**, 493 (1959).
87. H. C. Haas, Там же, **54**, 287 (1961).
88. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Г. П. Белоневская, ДАН, **120**, 783 (1958).
89. I. Gécy, E. Réthy, Magyar tud. akad. kim. tud. oszt. közl., **10**, 175 (1958).
90. A. Chapiro, J. Serban-Danor, J. Chim. Phys., **54**, 776 (1957).
91. M. Magat, Bull. Soc. chim. France, **1956**, 535.
92. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Trans. Faraday Soc., **55**, 1451 (1959).
93. C. S. Misa, A. Hafeer, K. S. Sharma, Makromol. chem., **51**, 123 (1962).
94. P. E. M. Allen, C. R. Patrick, Там же, **48**, 89 (1961).
95. M. G. Baldwin, J. Polymer Sci., **A1**, 3209 (1963).
96. F. Grün, Experientia, **3**, 490 (1947).
97. S. R. Rafikov, G. P. Gladishev, N. F. Khasanova, N. V. Churbakova, J. Polymer Sci., **A3**, 37, (1965).
98. S. R. Rafikov, G. P. Gladishev, Preprint 299, Intern. Symposium on Macromol. Chem., Prague, 1965.
99. Б. Л. Цетлин, В. А. Сергеев, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, П. Я. Глазунов, П. Б. Бубле, ДАН, **126** 123 (1959).

100. С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, *Высокомол. соед.*, **3**, 1034 (1961).
101. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Там же, **3**, 1187 (1961).
102. С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Там же, **4**, 1345 (1962).
103. И. А. Арбузова, В. Н. Ефимова, И. К. Уледло, ДАН, **112**, 645 (1957).
104. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, ДАН, **137**, 113 (1961).
105. G. M. Guzman, L. Delgado, *An. Real. soc. esp. fis. y quim. Ser.*, **B56**, 325 (1960).
106. G. M. Guzman, Там же, **B51**, 69 (1955).
107. F. Patat, K. Kirchner, *Naturwiss.*, **45**, 129 (1958).
108. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Н. И. Соломко, ДАН, **140**, 1079 (1961).
109. H. Gerrens, *Ztschr. Elektrochem.*, **60**, 400 (1956).
110. G. M. Burnett, P. Evans, H. W. Melville, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1096 (1953).
111. B. Matyska, I. Kössler, V. Srajer, *Chem. listy*, **51**, 2287 (1957).
112. G. M. Burnett, P. Evans, H. W. Melville, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1105 (1953).
113. О. Г. Тараканов, А. В. Рябов, *Тр. по химии и хим. технологии*, **1958**, в. 2, 270.
114. L. K. J. Tong, W. O. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1278 (1945).
115. M. H. Maskay, H. W. Melville, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 323 (1949).
116. Г. В. Королев, Л. И. Махонина, А. А. Берлин, *Высокомолек. соед.*, **3**, 198 (1961).
117. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Там же, **4**, 1520 (1962).
118. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Там же, **4**, 1659 (1962).
119. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, А. Б. Болховитинов, Там же, **4**, 1660 (1962).
120. Г. В. Королев, Н. Н. Творогов, Там же, **6**, 1006 (1964).
121. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Там же, **6**, 1140 (1964).
122. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, С. Г. Башкирова, А. А. Берлин, Там же, **6**, 1256 (1964).
123. П. Е. Мессерле, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, ДАН, **166**, 158 (1966).
124. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Н. В. Чурбакова, ДАН, **165**, 133 (1965).
125. Г. П. Гладышев, *Полимеризация винильных мономеров при глубоких степенях превращения*, Выставка достижений народного хозяйства СССР, М., 1965.
126. Г. П. Гладышев, ДАН, **163**, 1191 (1965).

Ин-т химических наук
АН КазССР