

**Национальный исследовательский центр
« Курчатовский институт »**

На правах рукописи



Никитин Анатолий Николаевич

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАЗЕРНЫМИ
МЕТОДАМИ**

1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук,
профессор, академик РАН
Панченко Владислав Яковлевич

Москва – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ	18
1.1. Распределения при иницировании полимеризации произвольной последовательностью лазерных импульсов	19
1.1.1. Решение для классической модели радикальной полимеризации	19
1.1.2. Решение для малых степеней конверсии мономера в полимер	23
1.1.3. Решение для “неклассической” модели радикальной полимеризации	24
1.2. ММР для ингибированной полимеризации при иницировании произвольной последовательностью лазерных импульсов	25
1.3. ММР при полимеризации в псевдостационарном режиме	27
1.3.1. Подход для решения систем уравнений	28
1.3.2. Решение для классической полимеризации	29
1.3.3. Решение для схемы с передачей цепи	29
1.3.4. Решение для схемы с непрерывной составляющей иницирования	31
1.3.5. Учет влияния константы иницирования на ММР	32
1.3.6. Решение с внутримолекулярной передачей цепи	33
Выводы к главе 1	38
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ PLP-SEC МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РОСТА ЦЕПИ	39
2.1. Рост цепи при радикальной полимеризации	39
2.2. Методы определения константы роста цепи	42
2.3. Еще раз о PLP-SEC методе определения константы роста цепи	47
2.4. Влияние различных факторов на точность определения k_p PLP-SEC методом	49
2.4.1. Зависимость периодической структуры в ММР от различных факторов для классической модели полимеризации	50

2.4.1.1. Режимы псевдостационарной полимеризации	50
2.4.1.2. Влияние различных факторов на ММР при псевдостационарной полимеризации...	53
2.4.1.3. Определение k_p при полимеризации в режиме слабого обрыва цепи	55
2.4.1.4. Определение k_p при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи	59
2.4.1.5. Анализ экспериментального распределения	61
2.4.2. Влияние различных реакций на применимость PLP-SEC метода	62
2.4.3. PLP-SEC метод при наличии зависимости кинетических параметров от длины цепи ...	64
2.4.4. Подход группы Olaj для улучшения точности определения k_p	68
2.4.5. Влияние повышения температуры на точность определения k_p PLP-SEC методом	69
2.4.5.1. 3D моделирование	72
2.4.5.2. Исследование полимеризации винилацетата и акриловой кислоты: отличия	73
2.4.5.3. Моделирование полимеризации винилацетата	75
2.4.5.4. Моделирование полимеризации акриловой кислоты	79
2.5. N-импульсное периодическое инициирование радикальной полимеризации	82
Выводы к главе 2	89

ГЛАВА 3. КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ С УЧЕТОМ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ	91
3.1. Разработка подходов для численного расчета ММР с учетом зависимости кинетических констант от длины цепи	91
3.1.1. ММР при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи.....	92
3.1.1.1. Выражения для концентрации радикалов и ММР для композитных моделей зависимостей констант роста и обрыва цепи от длины цепи	96
3.1.1.2. Концентрации радикалов и ММР для композитной модели обрыва цепи с $k_p = \text{const}$	98
3.1.1.3. Концентрации радикалов и ММР для упрощенных моделей роста и обрыва цепи ...	99
3.1.1.4. Выражения для концентрации радикалов для случая $L _{t=0} = 1$	100
3.1.1.4.1. Выражения для композитных моделей зависимостей констант роста и обрыва от длины цепи	101
3.1.1.4.2. Выражения с учетом композитной модели обрыва цепи и зависимости константы роста коротких радикалов от длины цепи	102
3.1.1.4.2. Выражения для композитной модели обрыва цепи с $k_p = \text{const}$	102
3.1.2. Новый подход для расчета ММР с учетом зависимости кинетических констант от длины цепи	103

3.2. Определение параметров, характеризующих зависимость кинетических параметров от длины цепи	105
3.2.1. О зависимости константы роста от длины цепи	105
3.2.2. О зависимости константы обрыва от длины цепи	106
3.2.3. Измерение скорости полимеризации в режиме сильного обрыва цепи	110
3.2.4. Применение наклона в ММР, сформированного при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи	111
3.2.5. Исследование обрыва цепи по SP-PLP-EPR методу	114
3.2.5.1. Новый подход для анализа экспериментальных данных при применении SP-PLP-EPR метода для определения параметров композитной модели обрыва цепи.....	117
3.2.5.2. Анализ для $k_p = \text{const}$	119
3.2.5.3. Анализ с учетом зависимости константы роста коротких радикалов от длины цепи	122
3.2.5.4. Анализ для композитной модели зависимости константы роста от длины цепи	125
3.3. Влияние зависимости кинетических параметров от длины цепи на кинетику радикальной полимеризации сложных систем	129
3.3.1. Решение одной из проблем определения кинетических констант для полимеризации сложных систем	129
3.3.2. Трехмерная сополимеризация стирола и дивинилбензола	130
3.3.2.1. Проблемы исследования трехмерной (со)полимеризации	130
3.3.2.2. Разработка модели	132
3.3.2.3. Результаты исследований и обсуждение	136
3.3.2.3.1. Описание экспериментальных данных	136
3.3.2.3.2. Влияние зависимости константы обрыва от длины цепи на точку гелеобразования	137
Выводы к главе 3.....	140
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТОВ	142
4.1. Полимеризация акрилатов при низких и средних температурах ($T \leq 80$ °C)	144
4.1.1. Вывод соотношений для параметров радикальной полимеризации акрилатов в стационарном приближении	146
4.1.1.1. Наиболее общий подход при выводе соотношений	146
4.1.1.2. Вывод соотношений в приближении “длинной цепи”.....	147
4.1.1.3. Вывод соотношений с учетом изменения концентрации мономера	149
4.1.1.4. Соотношения без учета ММПЦП.....	150

4.1.2. Особенности полимеризации акрилатов.....	152
4.1.2.1. Обоснование необычной кинетики полимеризации акрилатов при непрерывном инициировании	152
4.1.2.1.1. Скорость полимеризации акрилатов	152
4.1.2.1.2. Аномалии при определении кинетических параметров по скорости полимеризации	154
4.1.2.1.3. ММР при полимеризации акрилатов	154
4.1.2.2. Обоснование необычной кинетики полимеризации акрилатов при импульсно- периодическом лазерном иницировании	155
4.1.2.2.1. Особенности ММР при иницировании полимеризации акрилатов лазерным излучением разной частоты следования импульсов	155
4.1.2.2.2. Особенности ММР для полимеризации акрилатов при различных температурах	158
4.1.3. Применение полученных соотношений для определения кинетических параметров....	161
4.1.3.1. Определение констант по скорости полимеризации	161
4.1.3.2. Определение константы ВМППП по уровню разветвлений цепи	163
4.1.3.3. Определение константы передачи цепи по новому соотношению для уравнения Майо	166
4.1.3.4. О разработанных другими группами исследователей методах определения констант для радикальной полимеризации акрилатов	167
4.2. Полимеризация акрилатов при высоких температурах ($T > 80^{\circ}\text{C}$).....	168
4.2.1. Модель полимеризации акрилатов при высоких температурах.....	170
4.2.2. Использование модели для описания полимеризации акрилатов.....	171
4.3. Модель предконцевого звена для полимеризации акрилатов	176
4.3.1. Вывод соотношений для параметров модели предконцевого звена	177
4.3.2. Результаты расчетов по полученным соотношениям	180
4.3.3. Результаты расчетов с учетом конверсии мономера в полимер	183
Выводы к главе 4	186
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА НОВЫХ ЛАЗЕРНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	188
5.1. FT-PLP-SEC метод для определения констант скорости ВМППП и повторного инициирования для полимеризации акрилатов	188
5.1.1. Суть метода	189
5.1.2. Определение σ и ρ по экспериментальным ММР.....	194

5.1.3. Результаты применения метода и обсуждение	195
5.2. TA-FT-PLP-SEC метод для определения констант скорости реакции передачи цепи	201
5.2.1. Суть метода	202
5.2.2. Об определении $k_{тА}$ по <i>подходу I</i>	207
5.2.2.1. Значения b_m в численном эксперименте.....	207
5.2.2.2. О точности измерения $k_{тА}$ при использовании <i>подхода I</i>	207
5.2.3. Результаты применения метода и их обсуждение	209
5.3. HTRL-PLP-SEC методы для определения механизма обрыва цепи	211
5.3.1. Суть методов	213
5.3.1.1. Соотношения для определения δ для классической модели радикальной полимеризации	213
5.3.1.2. Рекомендации для обработки экспериментальных распределений	216
5.3.1.3. Сравнение методов	217
5.3.1.4. Учет зависимостей констант скоростей роста и обрыва от длины цепи	221
5.3.2. Результаты по применению методов	222
5.3.2.1. Определение механизма обрыва цепи для полимеризации метилметакрилата	222
5.3.2.2. Определение механизма обрыва цепи для полимеризации н-бутилметакрилата	223
5.4. Метод определения параметров для зависимости константы роста длинных радикалов от длины цепи	227
5.4.1. О зависимости константы скорости роста от длины цепи	227
5.4.2. Суть метода	229
5.4.2.1. Соотношения для определения параметров зависимости константы роста от длины цепи	229
5.4.2.2. Коррекция определяемых по ММР длин цепей	231
5.4.3. Об <i>in silico</i> анализе PLP-SEC-CLD метода	233
5.4.4. Результаты по применению PLP-SEC-CLD метода к экспериментальным данным	235
Выводы к главе 5	241
ГЛАВА 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	243
6.1. Используемые в экспериментах вещества	243
6.2. Описание деталей экспериментов	245
6.2.1. Применение 2PPLP-SEC-CLD метода	245
6.2.2. Применение AE-PLP-SEC метода	246
6.2.3. Применение FT-PLP-SEC метода	246
6.2.4. Применение TA-FT-PLP-SEC метода	247

6.2.5. Применение HTRL-PLP-SEC методов	248
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	249
БЛАГОДАРНОСТИ	254
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	256
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Решение уравнений (1.1) при инициировании полимеризации произвольной последовательностью импульсов излучения	397
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Решение уравнений (1.1) для радикальной полимеризации в псевдостационарном режиме	303
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Описание 3D моделирования	306
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Подход для численного расчета ММР при инициировании радикальной полимеризации произвольной последовательностью лазерных импульсов с учетом зависимости констант скоростей реакций от длины цепи.....	310

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы. В настоящее время невозможно представить жизнь человека без синтетических полимерных материалов. Широкому распространению и использованию эти материалы обязаны своим уникальным разнообразным физико-химическим свойствам и доступным ценам. Во всем мире идет процесс вытеснения высокотехнологичными, прочными и долговечными полимерами традиционных материалов, таких как стекло, дерево и металл. Сегодня ежегодное потребление полимеров на душу населения служит мерилом уровня развития каждой страны. Поэтому производство полимеров в мире неуклонно возрастает из года в год и занимает лидирующие позиции, как по объему, так по капиталовложению в химической промышленности.

Полимеры получают путем ступенчатой или цепной полимеризации, приводящей к образованию макромолекул из мономеров. При цепной полимеризации происходит последовательное присоединение к растущей цепи с активным центром мономеров в результате раскрытия содержащихся в них ненасыщенных связей или циклов. Если в качестве активного центра выступает радикал, то такая цепная полимеризация называется радикальной полимеризацией. В настоящее время радикальная полимеризация является одним из основных промышленных методов для производства полимера: более половины создаваемых в мире полимеров получают с использованием этого процесса.

Пионерские работы Штаудингера [1-2], верно обосновавшие строение полимеров, заложили основы для исследований процессов, протекающих при полимеризации. После этих работ появились многие сотни тысяч работ по данной тематике, в том числе и по исследованию радикальной полимеризации. И в настоящее время количество публикаций в мире держится на высоком уровне (не менее нескольких десятков тысяч в месяц); в них решаются известные или постоянно появляющиеся новые актуальные проблемы в области формирования разнообразного и удивительного мира макромолекул.

Одной из таких проблем, которая в течение долгого времени (до середины 80-ых прошлого столетия) оставалась практически нерешенной, являлось отсутствие в достаточной степени точных и надежных кинетических параметров радикальной полимеризации. В свою очередь, эта ситуация сложилась из-за отсутствия методов, позволяющих определить такие параметры даже для малых конверсий мономера в полимер. При этом и для наиболее важных параметров как константы скоростей роста (k_p) и обрыва (k_t) цепи имеющиеся методы позволяли находить только их комбинации k_p/k_t и k_p^2/k_t в разных экспериментах [3-10]. В результате, даже для таких наиболее исследованных процессов, как полимеризации

метилметакрилата или стирола, значения k_p и k_t , определенные по таким комбинациям при одних и тех же температуре и давлении, варьировались в диапазоне выше, чем на порядок [11]. Очевидно, что использование таких значений в практических целях (при моделировании для конструирования реакторов, при предсказании поведения мономеров в различных условиях полимеризации, и т. д.) было проблематичным.

Ситуация коренным образом поменялась с появлением лазерного метода определения k_p [12]. В этом методе импульсно-периодическое лазерное инициирование радикальной полимеризации приводит к формированию периодической структуры в образующемся молекулярно-массовом распределении (ММР), которое измеряется с помощью гелепроникающей хроматографии (ГПХ). k_p находится по соотношению (1) для длин цепей $L_{i_p}^{PLP}$, соответствующим максимумам периодической структуры на кривых дифференцирования этого распределения [12]

$$L_{i_p}^{PLP} = i_p k_p [M] t_d, \quad i_p = 1, 2, 3 \dots, \quad (1)$$

где $[M]$ – концентрация мономера, t_d – период следования лазерных импульсов, i_p – номер пика в периодической структуре. Наличие двух и более пиков в периодической структуре, независимость определяемого k_p от частоты следования ($f = 1/t_d$) и энергии импульсов лазерного излучения существенно повышают надежность этого метода, получившего название - Pulsed Laser Polymerization (PLP) - Size Exclusion Chromatography (SEC) метод. Помимо простоты и надежности PLP-SEC метод позволяет определить k_p с точностью выше 10 %. Также значительно повысилась точность определения других констант радикальной полимеризации, так как они, как правило, определяются через параметры, связанные с константой роста цепи. Исследовательские группы из разных стран осознали, что, наконец, появился метод, который сдвинул с мертвой точки проблему определения в достаточной степени точных и надежных параметров хотя бы для начальной стадии радикальной полимеризации. Ими были закуплены необходимое для использования метода экспериментальное оборудование, регулярно начали появляться публикации с результатами применения метода [13].

Появление PLP-SEC метода привело к началу пересмотра всей базы надежных кинетических констант радикальной полимеризации, определенных при малых конверсиях мономера в полимер. Этот пересмотр контролируется и, в некоторой степени, направляется [14,15] подкомитетом ИЮПАК *Subcommittee on "Modeling of Polymerization Kinetics and Processes"*, вобравшим в себя представителей исследовательских групп различных стран. Подкомитетом опубликованы работы, в которых на основе анализа экспериментальных данных для k_p , полученных по PLP-SEC методу различными группами исследователей, предложены наиболее достоверные (benchmark) значения этой константы для стирола [16], различных

метакрилатов [17-19], н-бутилакрилата [20], метакриловой кислоты [21], метилакрилата [22] и винилацетата [23]. Эти достоверные значения также корректируются с учетом новых опубликованных работ [24,105].

Оказалось, что не всегда применение PLP-SEC метода приводит к успешному определению k_p [428-431]. Помимо отсутствия периодической структуры в ММР, необходимой для нахождения константы, встречаются также случаи зависимости определяемой по методу константы от частоты следования лазерных импульсов [25-26,429], от концентраций мономера [21,27-35,438] и инициатора [27], от числа лазерных импульсов [36]. Для выяснения причин отсутствия периодической структуры в ММР и указанных особенностей измеряемых k_p необходимы исследования кинетики радикальной полимеризации, инициированной импульсно-периодическим инициированием. Эти исследования должны учитывать факторы, которые влияют на периодическую структуру в ММР, и, тем самым, сказываются на точности PLP-SEC метода.

Необычные результаты были получены при применении PLP-SEC метода для полимеризации акрилатов – мономеров, нашедших широкое практическое применение. Во-первых, полученные в экспериментах k_p оказались значительно выше значений, необходимых для описания кинетики стационарной полимеризации [37]. Во-вторых, при температуре выше 30 °С распределения оказались уширенными и лишенными периодической структуры, необходимой для нахождения k_p [38-40,429]. В-третьих, в некоторых экспериментах наблюдалась зависимость измеряемых k_p от частоты следования лазерных импульсов [25,429,430]. Эти результаты по применению PLP-SEC метода вновь привлекли внимание исследователей к кинетике полимеризации акрилатов, необычные особенности которой не имели общепринятого объяснения с 70-ых годов прошлого столетия [41-44] для случая непрерывного инициирования. После того, как в работах [45-49] было показано, что при полимеризации акрилатов имеет место внутримолкулярная передача цепи на полимер (ВМПЦП), эта и связанные с ней реакции стали рассматриваться как возможная причина аномальной кинетики полимеризации акрилатов. Для окончательного обоснования этой причины были необходимы теоретические исследования полимеризации акрилатов с учетом указанных реакций, как для случая стационарного, так и для случая импульсно-периодического лазерного инициирования.

Был также разработан ряд лазерных методов для определения константы обрыва цепи, k_t [50-60]. Из-за того, что обрыв лимитируется диффузией [61-64], k_t зависит от длин цепей обрывающихся радикалов. Экспериментальные результаты, полученные на основе лазерных методов, подтвердили наличие такой зависимости [51,53-54,56,60]. Также применение PLP-SEC метода показало [65-68], что и константа роста цепи может зависеть от длины цепи. Эти

результаты свидетельствуют о необходимости разработки новых подходов для численного моделирования кинетики радикальной полимеризации с учетом зависимости кинетических параметров от длины цепи.

Лазерные методы показали свою существенную эффективность при определении констант роста и обрыва цепи. В зависимости от условий полимеризации, а также для полимеризации конкретных мономеров становится важной роль и других реакций для кинетики полимеризации. Определение в достаточной степени точных и надежных констант для этих реакций также является актуальной задачей, и, поэтому, необходимы исследования, направленные на разработку новых методов определения этих констант.

Следует отметить, что в настоящее время количество констант радикальной полимеризации, удовлетворяющих по точности и надежности, сравнительно небольшое, и даже для полимеризации каждого из наиболее востребованных мономеров неизвестна вся совокупность таких констант для реакций, оказывающих заметный вклад в кинетику полимеризации этого мономера. Увеличение совокупности известных констант с повышением их точности и надежности для полимеризации как востребованных мономеров, так и множества других является в настоящее время и будет в будущем предметом исследований.

Цели и задачи данной работы. На основании вышеизложенного целью данной работы является развитие новых подходов в исследовании кинетики радикальной полимеризации для усовершенствования наиболее востребованных и разработки новых методов определения кинетических параметров с повышением их точности и надежности.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- решение систем дифференциальных уравнений для концентраций растущих и неактивных макромолекул для различных схем радикальной полимеризации, инициированной импульсно-периодическим лазерным излучением;
- исследование факторов, влияющих на точность и надежность определения константы роста PLP-SEC методом;
- разработка подходов для численного моделирования кинетики радикальной полимеризации с учетом зависимости кинетических параметров от длины цепи;
- теоретическое исследование роли внутримолекулярной передачи цепи для кинетики радикальной полимеризации акрилатов, как при непрерывном, так и при импульсно-периодическом лазерном инициировании;
- разработка новых методов определения кинетических параметров радикальной полимеризации и их экспериментальная реализация.

Научная новизна. В работе впервые получены следующие результаты:

- Для инициированной импульсно-периодическим лазерным излучением радикальной полимеризации в псевдостационарном приближении получены аналитические решения системы нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка для распределений концентраций растущих радикалов по длине цепи, как для классической модели, состоящей из реакций инициирования, роста и обрыва цепи, так и для систем с учетом дополнительно по отдельности реакции передачи цепи, вещественного непрерывного инициирования, реакций внутримолекулярной передачи цепи и повторного инициирования.
- Получено математическое выражение для расчета молекулярно-массовых распределений с учетом зависимости кинетических констант от длины цепи для реакций классической модели радикальной полимеризации в режиме сильного обрыва цепи, инициируемой импульсно-периодическим лазерным излучением.
- Разработаны и программно реализованы подходы для численного моделирования молекулярно-массовых распределений, позволяющие учитывать
 - нестационарные и неоднородные процессы в фотополимерной композиции в реальных экспериментальных условиях, связанных с импульсно-периодическим инициированием полимеризации, с поглощением излучения в среде, с выделением и переносом теплоты;
 - зависимость кинетических констант от длины цепи, как для реакций классической модели полимеризации, так и с учетом дополнительно реакции ингибирования при инициировании произвольной последовательностью лазерных импульсов.
- Путем численного моделирования исследовано влияние повышения температуры и явления переноса теплоты на точность определения константы роста цепи по PLP-SEC методу.
- Предложено n -импульсное периодическое инициирование для исследования радикальной полимеризации. Разработан и экспериментально реализован использующий 2-импульсное периодическое инициирование 2PPLP-SEC-CLD метод для нахождения параметров степенной зависимости константы роста от длины цепи.
- Путем численного моделирования показано:
 - при трехмерной сополимеризации мономеров с одной и с двумя двойными связями наличие зависимости константы обрыва от длины цепи заметно ускоряет гелеобразование;
 - аномальные особенности полимеризации акрилатов обусловлены наличием внутримолекулярной передачи цепи и реакций, связанных с этой передачей цепи;
 - макромолекулы, образованные в результате β -распада третичных радикалов, участвуют в росте макромолекул при высокотемпературной полимеризации n -бутилакрилата.

- Предложена модель предконцевого звена для полимеризации акрилатов и показано, что в зависимости от концентрации мономера влияние предконцевого звена на кинетику полимеризации акрилатов может быть значительным.

- Получены аналитические выражения для аналога соотношения Майо и уровня разветвлений цепи при непрерывном иницировании полимеризации акрилатов с учетом конверсии мономера в полимер, реакций внутри- и межмолекулярных передач цепи. Эти выражения впервые были использованы для нахождения констант внутримолекулярной передачи и передачи цепи на ароматические углеводороды при различных температурах для полимеризации н-бутилакрилата.

- Разработаны и экспериментально реализованы:

- FT-PLP-SEC метод для нахождения констант внутримолекулярной передачи цепи и роста третичного радикала по зависимости константы скорости роста цепи, определяемой по PLP-SEC методом, от частоты следования лазерных импульсов; впервые получены параметры Аррениуса для роста третичного радикала при исследовании полимеризации н-бутилакрилата;

- TA-FT-PLP-SEC метод для определения константы реакции передачи цепи на выбранный агент по молекулярно-массовым распределениям, имеющим одновременно пики (или плечо вместо пика) от бирадикального обрыва цепи и передачи цепи;

- HTRL-PLP-SEC методы для нахождения механизма обрыва цепи по особенностям молекулярно-массового распределения при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи;

- PLP-SEC-CLD метод для нахождения параметров степенной зависимости константы роста длинных радикалов от длины цепи по полученным впервые соотношениям; такие параметры впервые получены для полимеризации акрилата.

Теоретическая и практическая значимость работы. Проблема определения надежных и в достаточной степени точных значений кинетических параметров радикальной полимеризации поднята в настоящее время на уровень ИЮПАК. При решении этой проблемы основное внимание в исследованиях уделяется определению параметров для полимеризации наиболее востребованных на рынке мономеров, и практически все крупные западные производители полимерных материалов финансируют эти исследования. Результаты, полученные в данной работе, являются также заметным шагом в решении указанной проблемы.

Теоретическая значимость работы заключается

- в появлении новых возможностей для теоретического анализа кинетики радикальной полимеризации в различных условиях на основе выведенных математических выражений и разработанных подходов для численного моделирования;

– в повышении достоверности моделирования при повышении точности и надежности кинетических параметров радикальной полимеризации, определенных при использовании усовершенствованных и новых методов.

Практическая значимость этой работы заключается

– в потенциале расширения базы кинетических констант радикальной полимеризации, определяемых с удовлетворительной точностью, с использованием усовершенствованных, а также новых разработанных методов; в результате экспериментальной реализации этих методов в диссертации получены свыше 200 кинетических параметров радикальной полимеризации и 5 зависимостей Аррениуса;

– в повышении точности и надежности определения константы роста, как путем оптимизации выбора условий полимеризации при подготовке экспериментов, так и с использованием новых подходов для их определения;

– в возможности определить важнейшие характеристики системы при полимеризации (скорость полимеризации, среднечисловая степень полимеризации, уровень разветвления цепи и т.д.) на основе полученных аналитических выражений без выполнения экспериментов.

Практическая значимость этой работы заключается и в том, что кинетические константы, определенные с удовлетворительной точностью, необходимы для моделирования, направленного на решение практических задач при производстве полимеров, таких как, например,

- конструирование реакторов;
- оптимизация промышленных технологий;
- сокращение времени и затрат;
- минимизация влияния токсичных материалов.

На защиту выносятся

1. Новые математические выражения, полученные для расчета молекулярно-массовых распределений при импульсно-периодическом лазерном иницировании радикальной полимеризации для малых конверсий мономера в полимер

– с использованием псевдостационарного приближения, как для классической модели, состоящей из реакций иницирования, роста и обрыва цепи, так и для моделей, дополнительно учитывающих по отдельности реакцию передачи цепи на различные соединения, непрерывную составляющую вещественного иницирования, реакции внутримолекулярной передачи цепи и повторного иницирования;

– в режиме сильного обрыва цепи с учетом зависимости кинетических констант от длины цепи для реакций классической модели.

2. Подходы для численного моделирования молекулярно-массовых распределений

– с учетом реальной геометрии фотополимерной композиции в эксперименте, нестационарных и неоднородных процессов в фотополимерной композиции, связанных с импульсно-периодическим инициированием полимеризации, с поглощением излучения в среде, с выделением и переносом теплоты, с изменениями во времени и в пространстве кинетических констант полимеризации, температуры, концентраций мономера и инициатора;

– с учетом зависимости кинетических констант от длины цепи, как для реакций классической модели полимеризации, так и для учитываемой дополнительно реакции ингибирования при инициировании произвольной последовательностью лазерных импульсов.

3. Теоретическая интерпретация аномальных особенностей полимеризации акрилатов наличием внутримолекулярной передачи цепи и реакций, связанных с этой передачей цепи.

4. Аналитическое выражение, полученное в приближениях длинных цепей и отсутствия полирадикалов для уровня разветвления цепи с учетом конверсии мономера в полимер, межмолекулярной и внутримолекулярной передач цепи при непрерывном вещественном инициировании радикальной полимеризации акрилатов; это выражение применено для определения константы внутримолекулярной передачи цепи для полимеризации н-бутилакрилата при различных температурах.

5. Модель предконцевого звена для полимеризации акрилатов с аналитическими выражениями, полученными для скорости полимеризации, среднечисловой степени полимеризации, средней константы роста цепи и уровня разветвлений.

6. Лазерные методы, разработанные и экспериментально реализованные для определения следующих параметров на начальной стадии радикальной полимеризации:

– констант внутримолекулярной передачи цепи и роста третичного радикала для полимеризации акрилатов;

– константы реакции передачи цепи;

– механизма обрыва цепи;

– параметров степенной зависимости константы роста длинных радикалов от длины цепи.

7. N-импульсное периодическое инициирование для исследования радикальной полимеризации. Разработан и экспериментально реализован использующий 2-импульсное периодическое инициирование радикальной полимеризации 2PPLP-SEC-CLD метод для нахождения параметров степенной зависимости константы роста от длины цепи.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Российских и Международных конференциях, а также на Международных семинарах: Современные проблемы науки о полимерах. Российская конференция с международным участием, 2023, Санкт-Петербург; World Polymer Congress - Macro2022, Winnipeg, Canada, 2022, Восьмая Всероссийская Каргинская конференции «Полимеры -2020», Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ, 2020, Москва; 13th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, Hamburg, Germany, 2019; 37th Australasian Polymer Symposium, Queensland's Sunshine Coast, Australia, 2019; X Czech - Slovakian Conference POLYMERS-2018, Praha, Czech Republic, 2018; World Polymer Congress - Macro2018, Cairns, Australia, 2018; Седьмая Всероссийская Каргинская конференции «Полимеры -2017», Москва, 2017; seminar at Polymer Institute, Bratislava, Slovakia, 2017; Polymer Reaction Engineering IX, Cancun, Mexico, 2015; XI конференция ILLA2014, Шатура, 2014; Шестая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры - 2014», Москва, 2014; Nanopoly -2nd Progress Meeting, San Sebastián, Spain, 2011; Nanopoly Mid-Term Review Meeting, November, Ludwigshafen, Germany, 2011; World Polymer Congress -Macro2010, Glasgow, United Kingdom, 2010; Пятая Всероссийская Каргинская Конференция “Полимеры 2010”, Москва, 2010; International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Hawaii, USA, 2010; Четвертая Всероссийская Каргинская Конференция, посвященная 100-летию со дня рождения академика В. А. Каргина “Наука о полимерах 21-му веку”. Москва, 2007; EUPOC2006, Branched macromolecular structures, Controlled synthesis, morphology, biomimetics, binding imteractions and release, Gargano, Italy, 2006; Fourth IUPAC sponcored Intenational Symosium on Radical Polymerization: Kinetics and Mechanisms, Il Chiocco (Lucca), Italy, 2006; Polymer Reaction Engineering VI, Halifax, Canada, 2006; seminar at School of Chemistry, University of Sydney Australia, 2005; seminar at UMR6517, Chimie Biologie et Radicaux Libres, Marseille, France, 2004; seminar at UMR5076, Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Montpellier, France, 2004; seminar at Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz, Germany, 2004; Makromolekulares, Kolloquium, Freiburg, Germany, 2004; World Polymer Congress - Macro2004, Paris, France, 2004; Symposium on Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules, Amsterdam, Netherlands, 2003; Workshop on "New trends in photopolymerization", Paris, 2002; Workshop on "Recent developments in SEC and HPLC of polymers", Paris, September, 2002; Internationl Symposium on Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanisms. Il Chiocco (Lucca), Italy, 2001; World Polymer Congress -Macro2000, Warsawa, Poland, 2000; World Polymer Congress -Macro98, Gold Coast, Australia, 1998;

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов и списка литературы (440 наименований). Объем диссертации составляет

313 страниц. Диссертация включает 68 рисунков и 10 таблиц. Работа выполнена в Отделении “Институт проблем лазерных и информационных технологий – Шатура” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” в соответствии с планом научных работ лабораторий.

Личный вклад автора. Подавляющее большинство результатов, представленные в диссертации, были получены автором. Им разработаны и реализованы в программах на языке ФОРТРАН различные подходы для расчетов молекулярно-массовых распределений, представленных в главах 1, 2 и 3. Также им разработаны новые методы определения кинетических параметров радикальной полимеризации, которые описаны в главах 2, 3, 4 и 5. Часть этих методов реализована экспериментально; при этом эксперименты, выполненные в группе профессора Buback (Геттинген, Германия) совместно студентами и аспирантами из этой группы, планировались автором. В главах 2 и 3 при исследовании и оптимизации PLP-SEC метода, а также в главе 4 при исследовании полимеризации акрилатов приведены только те результаты, в получении которых основной вклад сделан автором.

Публикация результатов работы. По теме диссертации опубликовано 79 научных работ в российских и зарубежных журналах, в трудах международных и российских конференций, в тезисах докладов. Из них 31 работ опубликовано в ведущих отечественных и зарубежных рецензируемых журналах, учитываемых ВАК (12, 7 и 11 работ в журналах с квартилем Q1, Q2 и Q3, соответственно), 2 работы опубликованы в коллективной монографии (эти публикации в диссертации выделены жирным цветом). Средняя цитируемость для 33 работ – 31. Индекс Хирша - 16 (Web of Science).

ГЛАВА 1. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО- МАССОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Казалось бы, теория радикальной полимеризации в виде простых математических выражений уже была разработана в работах Флори [260], Френкеля [4], Берлина [7], Кучанова [8] и других исследователей. Но практическая целесообразность иногда вновь возвращает исследователей к проблеме с неожиданной стороны. После появления PLP-SEC метода определения k_p из-за значимости этого метода появилась необходимость исследования кинетики полимеризации, инициируемой импульсно-периодическим лазерным излучением; особенно были необходимы расчеты ММР, формируемые при таком инициировании. Пионерской работой по исследованию кинетики радикальной полимеризации, инициируемой импульсно-периодическим лазерным излучением, является работа Александрова и др. [69]. В этой работе кинетика полимеризации рассматривалась в псевдостационарном приближении, как и в работе [12], и ММР можно было рассчитывать только для классической модели радикальной полимеризации (показанной на схеме 1.1). Применительно к PLP-SEC методу оставался ряд важных нерешенных задач; например, как влияет на точность определения k_p условия полимеризации, отличные от псевдостационарной, и наличие других реакций (ингибирования, передачи цепи на различные соединения и др.) при полимеризации в фотополимерной композиции. Также же оказалось, что и другие кинетические параметры радикальной полимеризации (константы обрыва цепи, k_t , [50], передачи цепи, k_{trA} [71] и др.) можно определить по ММР, сформированным при инициировании импульсно-периодическим лазерным излучением. Поэтому выводились новые аналитические выражения или разрабатывались новые подходы для расчета ММР для различных схем полимеризации. Так подход для численного расчета распределений, предложенный в работе [72] изначально для классической модели радикальной полимеризации, получил дальнейшее развитие в работах [73-75] с учетом передачи цепи на различные соединения (на мономер, на растворитель) и при наличии одновременно как импульсно-периодического, так и непрерывной составляющей инициирования. Огромную популярность получил пакет программ PREDICI, позволяющий в удобной для пользователя форме учитывать различные реакции для расчета ММР при помощи $h-p$ метода Горелкина [76-80]. Также метод Монте Карло является эффективным способом для расчета ММР с учетом реакций, которые отсутствуют в классической модели радикальной полимеризации [81-89, 436]. В то же время постоянно разрабатывались различные варианты упрощенных подходов для расчета ММР (как например, в работах [90-92]), позволяющие

рассчитывать ММР быстро, точно и надежно. Далее в данной диссертации также будут приведены результаты по развитию теории радикальной полимеризации, инициированной лазерными импульсами. В данной главе будут представлены новые математические выражения для расчета ММР, полученные для разных схем радикальной полимеризации при различных способах инициирования.

1.1. Распределения при инициировании полимеризации произвольной последовательностью лазерных импульсов

1.1.1. ММР для классической модели радикальной полимеризации

Система элементарных реакций (инициирования, роста и обрыва цепи) для базовых стадий радикальной полимеризации приведена на схеме 1.1. В соответствии с этой схемой в результате распада инициатора (k_d – константа скорости распада инициатора) образуются первичные радикалы R_0 (реакция (C1.1a)), которые инициируют полимеризацию присоединением мономера M (реакция (C1.1б), k_i – константа скорости реакции инициирования). В результате реакции (C1.1в) происходит рост вторичных радикалов R_i (i – длина цепи). Их рост прекращается из-за реакций обрыва цепи путем диспропорционирования (C1.1г) и рекомбинации (C1.1д) радикалов (k_{tc} и k_{td} – константы скорости реакции обрыва цепи путем рекомбинации и диспропорционирования, соответственно, причем $k_t = k_{tc} + k_{td}$). Приведенная система реакций будет называться далее классической моделью радикальной полимеризации. Этот подход, позволяющий лучше разграничивать различные модели радикальной полимеризации, не является новым, так как полимеризация с участием таких реакций в диссертациях Геттингенского Университета (например, в [93-96]) определена как идеальная при выполнении следующих допущений:

- а) реакции являются необратимыми;
- б) расход мономера происходит только в результате реакции роста цепи;
- в) реактивность радикалов не зависит от длины цепей и степени конверсии мономера в полимер;
- г) обрыв цепи происходит только в результате реакций обрыва цепи путем диспропорционирования и/или рекомбинации радикалов.

Положения а) - г) также рассматриваются в данной работе как допущения классической модели радикальной полимеризации.

Рассматривая далее радикальную полимеризацию для этой классической модели, усложним процесс инициирования – намеренно введем разные от импульса к импульсу значения периодов облучения и концентраций создаваемых лазерными импульсами радикалов (т.е. рассмотрим произвольную последовательность иницирующих импульсов) – с целью обнаружения дополнительных возможностей в исследовании полимеризации при таком инициировании. Расчеты ММР для подобного способа инициирования невозможны на основе выражений, полученных в работах в [12] и [69] для полимеризации в псевдостационарном режиме, так как этот режим не реализуется. Но, как будет показано далее, удастся получить новые выражения для расчета распределений.

Схема 1.1 . Реакции для классической модели радикальной полимеризации



Обрыв цепи путем диспропорционирования



Обрыв цепи путем рекомбинации



Далее везде будет использовано допущение $k_i = k_p$, что значительно упрощает выводимые математические выражения. Расчеты показывают, что при $k_i \geq k_p$ (а это неравенство выполняется для большинства фотоинициаторов) это допущение практически не сказывается на ММР. Влияние же на ММР отличия k_i от k_p при выполнении $k_i < k_p$ будет рассмотрено далее отдельно. При указанном допущении система кинетических уравнений для реакций, приведенных на схеме 1.1 для классической полимеризации, имеет вид

$$\frac{d[R_0]}{dt} = v_{in} - k_p[R_0][M] - k_t[R_0] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j] , \quad (1.1a)$$

$$\frac{d[R_i]}{dt} = k_p[R_{i-1}][M] - k_p[R_i][M] - k_t[R_i] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j] , \quad i=1,2, \dots \quad (1.1б)$$

$$\frac{d[P_i]}{dt} = 0.5k_{tc} \sum_{j=0}^i [R_j][R_{i-j}] + k_{td}[R_i] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j], \quad i=1,2, \dots, \quad (1.1b)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j], \quad (1.1g)$$

где v_{in} – скорость инициирования. При получении точного решения этой бесконечной системы нелинейных уравнений первого порядка используется тот факт, что под лазерными импульсами подразумевается короткое излучение с длительностью порядка 10 нс. Такое излучение создает первичные радикалы практически мгновенно по сравнению со временем присоединения мономера к растущему радикалу ($\sim 10^{-5} \div 10^{-3}$ с), так как константы разложения используемых фотоинициаторов $\sim 10^6 \div 10^{12} \text{ с}^{-1}$ [97-98]. Поэтому v_{in} при инициировании полимеризации лазерными импульсами можно представить в виде последовательности концентраций первичных радикалов, возникающих мгновенно в определенные моменты времени. Пусть при таком инициировании полимеризации 1, 2, ..., N-1, N лазерных импульсов создают в среде концентрации радикалов $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{N-1}, \rho_N$, и следуют друг за другом, соответственно, через промежутки времени $t_1, t_2, \dots, t_{N-2}, t_{N-1}$. При таких начальных условиях и с учетом выражения (1.1г) для конверсии мономера в полимер (предполагается, что начальная концентрация мономера известна и равна $[M_0]$) система (1.1) решается методом производящих функций [7, 8, 100]. Вывод решения приведен в приложении А. В соответствии с этим решением для распределений концентраций растущих ($[R_i^{(N)}]$) и неактивных ($[P_i^{(N)}]$) макромолекул в момент времени t после N-ого лазерного импульса, создающего в среде иницирующие радикалы с концентрацией ρ_N , получаются следующие выражения [57, 102]:

$$[R_i^{(N)}] = \frac{1}{(1+V_N t)} \sum_{j=1}^N S_j^N \chi_i(G_j^N + g_N(t)), \quad (1.2a)$$

$$[P_i^{(N)}] = 0.5(1-\delta)k_{tc} \sum_{n=1}^N \sum_{j,m=1}^n S_j^n S_m^n \int_0^{t_n} \frac{\chi_i(G_j^n + G_m^n + 2g_n(p))}{(1+V_n p)^2} dp +$$

$$\delta \sum_{n=0}^N V_n \sum_{j=0}^n S_j^n \int_0^{t_n} \frac{\chi_i(G_j^n + g_n(p))}{(1+V_n p)^2} dp, \quad (1.2b)$$

где

$$g_r(p) = \frac{k_p[M_0^{(r)}]}{(1-\gamma)V_r} \left[(1+V_r p)^{1-\gamma} - 1 \right]; \quad (1.2b)$$

$$S_j^k = \rho_k, \quad \text{если } j=1$$

$$\rho_{k-j+1} \prod_{r=1}^{j-1} (1 + V_{k-r} t_{k-r})^{-1}, \quad \text{если } 1 < j \leq k \quad (1.2\Gamma)$$

$$G_r^{(p)} = 0, \quad \text{если } r=1$$

$$= \sum_{j=1}^{r-1} g_{p-j}(t_{p-j}), \quad \text{если } 1 < r \leq p; \quad (1.2\Delta)$$

$$V_r = k_t \sum_{k=1}^r S_k^{(r)} = k_t \rho_r + V_{r-1} (1 + V_{r-1} t_{r-1})^{-1}, \quad V_1 = k_t \rho_1, \quad r = 1, 2, \dots, N; \quad (1.2\epsilon)$$

$$\chi_r(p) = \frac{p^r \exp(-p)}{r!}; \quad (1.2\text{ж})$$

$$[M_0^{(r)}] = \frac{[M_0^{(r-1)}]}{(1 + V_{r-1} t_{r-1})^\gamma}; \quad (1.2з)$$

$$\gamma = k_p / k_t, \delta = k_{td} / k_t, t_N = t.$$

Таким образом, в соответствии с выражением (1.2а) при облучении среды произвольной последовательностью из N импульсов в любой момент времени t после N -ого импульса распределение растущих радикалов по количеству элементарных звеньев представляет собой сумму имеющих распределение Пуассона N групп частиц. Коэффициенты S_j^k представляют собой оставшуюся к моменту появления k -ого импульса концентрацию радикалов, созданных $(k-j+1)$ импульсом. G_j^N - средняя длина радикалов, созданных j -ым импульсом непосредственно перед появлением N - го импульса. $g_r(t)$ – приращение длины цепи растущего радикала за время t после r -ого импульса. $[M_0^{(r)}]$ - начальная концентрация мономера после r -го импульса. V_k связаны с суммарной концентрацией радикалов сразу после k -ого импульса $[R_m^{(k)}(0)]$ простым соотношением [57, 102]:

$$V_k = k_t [R_m^{(k)}(0)]. \quad (1.3)$$

Выражения для концентраций неактивного полимера также содержат под интегралом распределения Пуассона, что является следствием образования неактивных макромолекул в результате реакций обрыва групп радикалов, имеющих указанное распределение.

Лазерные методы определения кинетических параметров (PLP-SEC метод и др.), как правило, используются при малых конверсиях ($\leq 5\%$) мономера в полимер. Поэтому далее этот случай малых конверсий рассматривается отдельно.

1.1.2. Решение для малых степеней конверсии мономера в полимер

При малых степенях конверсии мономера в полимер считаем, что концентрация мономера практически не меняется, то есть $[M] = \text{const}$. Тогда решение (1.2) переписывается в виде [103-104]

$$[R_i^{(N)}] = (1 + V_N t)^{-1} \sum_{j=1}^N S_j^N \chi_i (U(Q_j^N + t)) , \quad (1.4a)$$

$$[P_i^{(N)}] = 0.5k_t(1-\delta) \sum_{k=1}^N \int_0^{t_k} (1 + V_k t)^{-2} \left(\sum_{j,m=1}^k S_m^k S_j^k \chi_i (U(Q_m^k + Q_j^k + 2t)) \right) dt + \\ \delta \sum_{k=1}^N \int_0^{t_k} V_k (1 + V_k t)^{-2} \left(\sum_{j=1}^k S_j^k \chi_i (U(Q_j^k + t)) \right) dt , \quad (1.4b)$$

где

$$Q_j^k = 0 , \quad r = 1 \\ = \sum_{r=1}^{j-1} t_{k-r} , \quad 1 < r \leq j \quad . \quad (1.4b)$$

В этом решении Q_j^k - время между $(k-j+1)$ и k импульсами и $U = k_p[M]$ – число мономеров, присоединенных к растущему радикалу за единицу времени.

Для этого случая также получены математические выражения для первых трех моментов. Как известно многие важнейшие характеристики полимеризующихся сред (степень конверсии мономера в полимер, средняя длина цепи и др.) определяются через моменты $\bar{M}_p$, где p - порядок соответствующего момента. По определению [6-8] моменты представляют собой суммы:

$$\bar{M}_p = \sum_{i=1}^{\infty} i^p ([P_i] + [R_i]) . \quad (1.5)$$

Используя (1.4) получены следующие выражения для моментов ($p \leq 2$) после облучения системы N лазерными импульсами [59]:

$$\bar{M}_0 = 0.5(1+\delta) \sum_{j=1}^N \rho_j + \frac{(1-\delta)V_N}{2k_t(1+V_N t)} - ([R_0^{(N)}] + [P_0^{(N)}]) , \quad (1.6a)$$

$$\bar{M}_1 = \frac{U}{k_t} \sum_{j=1}^N \ln(1 + V_j t_j), \quad (1.66)$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_2 = & \frac{U^2(3-\delta)}{k_t} \sum_{j=1}^N t_j - \frac{2U^2(2-\delta)}{V_1} \sum_{j=1}^N \frac{\ln(1 + V_j t_j)}{V_j} S_j^j + \\ & \frac{U^2(1-\delta)}{\rho_1 V_1} \sum_{j=1}^N t_j S_j^j S_{j+1}^{j+1} + \frac{U}{k_t} \sum_{j=1}^N \ln(1 + V_j t_j), \end{aligned} \quad (1.6b)$$

где

$$\begin{aligned} [R_0^{(N)}] + [P_0^{(N)}] = & \frac{1}{1 + V_N t} \sum_{j=1}^N S_j^N \exp(-U(Q_j^N + t)) + \\ & 0.5k_t(1-\delta) \sum_{k=1}^N \left(\int_0^{t_k} \frac{\exp(-2Ut)}{(1 + V_k t)^2} dt \right) \sum_{j,m=1}^k S_m^k S_j^k \exp(-U(Q_m^k + Q_j^k)) + \\ & \delta \sum_{k=1}^N V_k \left(\int_0^{t_k} \frac{\exp(-Ut)}{(1 + V_k t)^2} dt \right) \sum_{j=1}^k S_j^k \exp(-UQ_j^k) \end{aligned} \quad (1.6r)$$

и $t_N = t$.

1.1.3. Решение для “неклассической” модели радикальной полимеризации

Решение (1.2) уравнений (1.1) можно обобщить на более общий случай, выходя за рамки допущений для классической полимеризации. В частности учесть зависимость кинетических параметров от конверсии мономера. Достоинством такого подхода является возможность использования полученных соотношений до глубоких конверсий мономера в полимер, учесть изменение температуры в системе и т.д. Для такого подхода кинетические уравнения для реакций из схемы 1.1 запишутся в виде:

$$\frac{d[R_0]}{dt} = v_{in} - k_p^{(N)}[R_0][M]^{(N)} - k_t^{(N)}[R_0] \sum_{m=0}^{\infty} [R_m] \quad , \quad (1.7a)$$

$$\frac{d[R_i]}{dt} = k_p^{(N)}[R_{i-1}][M]^{(N)} - k_p^{(N)}[R_i][M]^{(N)} - k_t^{(N)}[R_i] \sum_{m=0}^{\infty} [R_m] \quad , \quad (1.7b)$$

$$\frac{d[P_i]}{dt} = 0.5(1-\delta)k_t^{(N)} \sum_{m=0}^r [R_m][R_{r-m}] + \delta k_t^{(N)}[R_i] \sum_{m=0}^{\infty} [R_m] \quad . \quad (1.7b)$$

Рассматривается произвольная последовательность лазерных импульсов. При таком инициировании полимеризации N лазерных импульсов создают в среде концентрации

радикалов $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{N-1}, \rho_N$, и следуют друг за другом, соответственно, через промежутки времени $t_1, t_2, \dots, t_{N-2}, t_{N-1}$. Допустим, что константы $k_p^{(N)}$ и $k_t^{(N)}$ не меняются в течение полимеризации в промежутке N и $N+1$ импульсами (это допущение позволяет получить нижеприведенные выражения). При таких условиях и с учетом выражения (1.1г) для конверсии мономера в полимер (предполагается, что начальная концентрация мономера известна и равна $[M_0^{(0)}]$) система (1.7) решается методом производящих функций, как в приложении А. В соответствии с этим решением для распределений концентраций растущих ($[R_i^{(N)}]$) и неактивных ($[P_i^{(N)}]$) макромолекул в момент времени t после N -ого лазерного импульса, создающего в среде иницирующие радикалы с концентрацией ρ_N , получаются следующие выражения (упрощенный вариант этого решения приведен в работе [106]):

$$[R_i^{(N)}] = \sum_{j=1}^N S_j^{(N)} \chi_i(G_j^{(N)}) , \quad (1.8a)$$

$$\text{где } S_j^{(N)} = \rho_j \prod_{r=0}^{N-j} (1 + V'_{N-r} t_{N-r})^{-1} \quad (1.8б)$$

$$G_r^{(N)} = \sum_{j=0}^{N-r} g'_{N-j}(t_{N-j}) \quad (1.8в)$$

$$g'_r(p) = \frac{k_p^{(r)} [M_0^{(r)}]}{(1 - \gamma_r) V'_r} \left[(1 + V'_r p)^{1-\gamma_r} - 1 \right] ; \quad (1.8г)$$

$$V'_r = k_t^{(r)} \rho_r + \frac{k_t^{(r)}}{k_t^{(r-1)}} \frac{V'_{r-1}}{1 + V'_{r-1} t_{r-1}}^{-1}, \quad V'_1 = k_t \rho_1, \quad r = 2, 3, \dots, N ; \quad (1.8д)$$

$$[M_0^{(r)}] = \frac{[M_0^{(r-1)}]}{(1 + V'_{r-1} t_{r-1})^{\gamma_{r-1}}} ; \quad (1.8е)$$

$$\gamma_r = k_p^{(r)} / k_t^{(r)} \text{ и } t_N = t.$$

Соответственно, для распределения концентраций неактивных макромолекул, образованных за время t после N -го лазерного импульса ($[P_i^{(N)}]$), можно написать:

$$[P_i^{(N)}] = 0.5 k_t^{(N)} (1 - \delta) \int_0^t \sum_{j=0}^i [R_j^{(N)}(t')] [R_{i-j}^{(N)}(t')] dt' + \delta V'_N \int_0^t R_i^{(N)}(t') (1 + V'_N t')^{-1} dt' \quad (1.8ж)$$

При этом предполагается, что механизм обрыва цепи (δ) не зависит от конверсии мономера.

1.2. ММР для ингибированной полимеризации при иницировании произвольной последовательностью лазерных импульсов.

Случай иницирования произвольной последовательностью иницирующих импульсов также рассмотрен для других (“неклассических”) схем полимеризации, учитывающих реакции помимо тех, что показаны на схеме 1.1. Но только для случая ингибированной полимеризации получено решение в аналитическом виде для концентраций радикалов. При этом рассмотрен простейший случай ингибирования с реакцией (стехиометрический коэффициент ингибирования равен 1)



где Z – ингибитор, k_z – константа скорости ингибирования. Система кинетических уравнений для реакций из схемы 1 и (1.9) запишется в виде

$$\frac{d[R_0]}{dt} = v_{in} - k_p[R_0][M] - k_t[R_0] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j] - k_z[Z][R_0], \quad (1.10a)$$

$$\frac{d[R_i]}{dt} = k_p[R_{i-1}][M] - k_p[R_i][M] - k_t[R_i] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j] - k_z[Z][R_i], \quad i=1,2,3, \dots \quad (1.10б)$$

$$\frac{d[P_i]}{dt} = \frac{k_{tc}}{2} \sum_{j=0}^i [R_j][R_{i-j}] + k_{td}[R_i] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j] + k_z[Z][R_i], \quad i=1,2,3, \dots \quad (1.10в)$$

Решение уравнений (1.10) находится методом производящих функций практически так же, как это сделано в приложении А. При этом между двумя импульсами концентрация ингибитора выбирается равной некоторому усредненному значению с учетом заранее известного закона изменения концентрации ингибитора. Такое рассмотрение также учитывает случай полимеризации со слабым ингибированием, в этом случае можно пренебречь изменением концентрации ингибитора ($[Z]=const$).

Рассматривается случай малых степеней конверсии мономера в полимер ($[M] = const$). Пусть полимеризация иницируется произвольной последовательностью коротких лазерных импульсов 1, 2, ..., N-1, N, которые создают в среде концентрации радикалов $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{N-1}, \rho_N$ и следуют друг за другом через промежутки времени $t_1, t_2, \dots, t_{N-2}, t_{N-1}$, соответственно. Тогда для распределений концентраций растущих $[R_i^{(N)}]$ и неактивных $[P_i^{(N)}]$ макромолекул в момент времени t после N-ого лазерного импульса получены следующие выражения [107-108]:

$$[R_i^{(N)}] = \varphi_N(t) \sum_{j=1}^N \kappa_j^N \chi_i(Q_j^N + t), \quad (1.11a)$$

$$[P_i^{(N)}] = 0.5(1-\delta)k_t \sum_{r=1}^N \sum_{l,m=1}^r \kappa_l^r \kappa_m^r \int_0^{t_d} \varphi_r^2(v) \chi_i(Q_l^r + Q_m^r + 2v) dv$$

$$+ \delta k_t \sum_{r=1}^N F_1^r(0) \sum_{l=1}^r \kappa_l^r \int_0^{t_r} \varphi_r^2(v) \chi_i(Q_l^r + v) dv \quad (1.11б)$$

$$+ \sum_{r=1}^N \frac{1}{\tau_r} \sum_{l=1}^r \kappa_l^r \int_0^{t_d} \varphi_r(v) \chi_i(Q_l^r + v) dv, \quad (1.11в)$$

где

$$\varphi_n(p) = \frac{\exp(-p/\tau_n)}{1 + k_t \tau_n F_1^n(0) (1 - \exp(-p/\tau_n))}, \quad (1.11в)$$

$$F_1^k(0) = \rho_k + F_1^{k-1}(0) \varphi_{k-1}(t_{k-1}), \quad (1.11г)$$

$$\kappa_m^k = \rho_k, \quad \text{если } m = 0$$

$$= \rho_{k-m+1} \prod_{r=1}^{m-1} \varphi_{k-r}(t_{k-r}), \quad \text{если } m > 0, \quad (1.11д)$$

$$\tau_k = 1/k_Z[Z_k], \quad (1.11е)$$

где Q_j^k определяется выражением (1.4в) и $t_N = t$.

При интегрировании уравнения (1.1г) для ингибированной полимеризации при малой степени конверсии мономера в полимер для концентрации мономера $[M]$ после N -го импульса получается выражение [107-108]

$$[M^{(N)}] = [M^{(N-1)}] - \frac{U}{k_t} \ln(1 + k_t \tau_N F_1^{(N)}(0) (1 - \exp(-t/\tau_N))) =$$

$$[M^{(0)}] - \sum_{j=1}^{N-1} \frac{U}{k_t} \ln(1 + k_t \tau_j F_1^{(j)}(0) (1 - \exp(-t_j/\tau_j))) -$$

$$\frac{U}{k_t} \ln(1 + k_t \tau_N F_1^{(N)}(0) (1 - \exp(-t/\tau_N))) \quad (1.12)$$

Для других “неклассических” схем полимеризации аналитические решения систем уравнений для концентраций растущих радикалов получены только в псевдостационарном приближении. Далее рассматриваются эти решения.

1.3. ММР при полимеризации в псевдостационарном режиме

Рассмотрение кинетики полимеризации в псевдостационарном режиме, хотя и не принимает во внимание поглощение излучения в образце, изменение концентрации инициатора в среде и др., тем не менее, учитывает нестационарное изменение концентрации радикалов от импульса к импульсу. Поэтому позволяет удовлетворительно описать особенности ММР, и проследивать зависимость этих особенностей от условий полимеризации и значений кинетических параметров. К тому же для выбранной малой области облучаемого образца при определенных условиях полимеризации приближение псевдостационарной полимеризации позволяет в достаточной степени точно воспроизводить ММР. При этом при использовании аналитических выражений для концентраций растущих радикалов требуется значительно меньше времени для вычисления распределений по сравнению с расчетами при применении численных методов. По указанным причинам это приближение все еще используется исследователями.

1.3.1. Подход для решения систем уравнений

Разработан новый подход для решения кинетических уравнений для радикальной полимеризации при иницировании полимеризации импульсно-периодическим излучением в псевдостационарном приближении. В этом подходе находится аналитическое решение бесконечной системы нелинейных уравнений первого порядка для концентраций растущих радикалов. Для получения этого решения предлагается использовать следующее условие для полимеризации, иницируемой импульсно-периодическим излучением:

$$[R_i]_t = [R_i]_{t+t_d}, \quad (1.13)$$

где $[R_i]_t$ – концентрация растущих радикалов с длиной цепи i в момент времени t . Условие (1.13) отражает тот факт, что после некоторого числа лазерных импульсов в системе устанавливается псевдостационарный режим полимеризации, который характеризуется тем, что концентрации растущих радикалов в полимеризующейся системе меняются периодически с периодом t_d . Для получения аналитического решения используется упрощенный вариант условия (1.13):

$$[R_i]_{t=0} = [R_i]_{t=t_d} = A_i, \quad (1.14)$$

где A_i – концентрации радикалов с длиной цепи i непосредственно в момент времени после облучения системы очередным лазерным импульсом. A_i рассматриваются как константы, значения которых необходимо определить.

1.3.2. Решение для классической полимеризации

Решение бесконечной системы нелинейных кинетических уравнений (1.1) первого порядка для случая малых конверсий мономера в полимер и для реакций, приведенных на схеме 1.1, с использованием нового подхода приведено в приложении Б (при этом использовано $k_i = k_p$). Это решение имеет вид [109]

$$[R_i] = \frac{\exp(-Ut)}{1 + V_{ps}t} \left(A_i + \sum_{j=1}^i \frac{(Ut)^j}{j!} A_{i-j} \right), \quad (1.15a)$$

где

$$A_0 = \frac{\rho(1 + V_{ps}t_d)}{1 + V_{ps}t_d - \exp(-Ut_d)}, \quad (1.15б)$$

$$A_i = \frac{\exp(-Ut_d)}{1 + V_{ps}t_d - \exp(-Ut_d)} \sum_{j=1}^i \frac{(Ut_d)^j}{j!} A_{i-j}. \quad (1.15в)$$

Здесь $U = k_p[M]$, $V_{ps} = k_t[R_m^{ps}]$ и

$$[R_m^{ps}] = \rho \left[0.5 + \left(0.25 + (\rho t_d k_t)^{-1} \right)^{1/2} \right] \quad (1.16)$$

Используя аналитические выражения для концентраций радикалов ($[R_i]$), выражения для концентраций неактивных полимеров $[P_i]$ запишутся в виде суммы одномерных определенных интегралов, которые решаются численно. В соответствии с выражениями (1.1в) и (1.15) для неактивных макромолекул получается соотношение

$$[P_i] = 0.5k_{tc} \sum_{j=0}^i G_j^i \int_0^{t_d} \frac{\chi_j(2Ut)}{(1 + V_{ps}t)^2} dt + k_{td}[R_m^{ps}] \sum_{j=0}^i A_{i-j} \int_0^{t_d} \frac{\chi_j(Ut)}{(1 + V_{ps}t)^2} dt, \quad (1.17)$$

где $G_j^i = \sum_{m=0}^{i-j} A_m A_{i-j-m}$.

1.3.3. Решение для схемы с передачей цепи

Для реакции передачи цепи на агент А (в качестве этого агента может быть мономер, инициатор, растворитель или специально подобранное вещество)



(где $k_{tr,A}$ – константа скорости реакции передачи цепи на агент A) предположено, что радикалы $A\cdot$ имеют такую же реактивность, какую имеют первичные радикалы R_0 . Система кинетических уравнений для схемы, состоящей из реакции (1.18) и реакций, приведенных на схеме 1.1, имеет вид:

$$\frac{d[R_0]}{dt} = v_{in} - k_p[R_0][M] - k_t[R_0]\sum_{j=0}^{\infty}[R_j] + k_{tr,A}[A]\sum_{j=0}^{\infty}[R_j] - k_{tr,A}[A][R_0], \quad (1.19a)$$

$$\frac{d[R_i]}{dt} = k_p[R_{i-1}][M] - k_p[R_i][M] - k_t[R_i]\sum_{j=0}^{\infty}[R_j] - k_{tr,A}[A][R_i], \quad i=1,2,3, \quad (1.19б)$$

$$\frac{d[P_i]}{dt} = 0.5k_{tc}\sum_{j=0}^i[R_j][R_{i-j}] + k_{td}[R_i]\sum_{j=0}^{\infty}[R_j] + k_{tr,A}[A][R_i], \quad i=1,2,3, \dots \quad (1.19в)$$

Предполагается, что концентрация $[A]$ практически не меняется в процессе полимеризации. Решение бесконечной системы нелинейных уравнений первого порядка (1.19) для концентраций растущих $[R_i]$ и неактивных $[P_i]$ макромолекул с длиной цепи i при инициировании радикальной полимеризации импульсно-периодическим излучением для малых конверсий мономера в полимер находится таким же образом, как показано в приложении Б. Это решение имеет вид [109]

$$[R_i] = \frac{\exp(-(U+U_A)t)}{1+V_{ps}t} \left[\sum_{j=0}^i \frac{(Ut)^j}{j!} A_{i-j} + \frac{U_A[R_m^{ps}]}{U+U_A} p^i \left(\exp((U+U_A)t) - \sum_{j=0}^i \frac{((U+U_A)t)^j}{j!} \right) \right] \quad (1.20a)$$

где $U_A = k_{tr,A}[A]$, $p = U/(U+U_A)$, и

$$A_0 = \rho + \frac{\exp(-(U+U_A)t_d)}{1+V_{ps}t_d - \exp(-(U+U_A)t_d)} \left[\rho + \frac{U_A[R_m^{ps}]}{U+U_A} (\exp((U+U_A)t_d) - 1) \right] \quad (1.20б)$$

$$A_i = \frac{\exp(-(U+U_A)t_d)}{1+V_{ps}t_d - \exp(-(U+U_A)t_d)} \left[\sum_{j=1}^i \frac{(Ut_d)^j}{j!} A_{i-j} + \frac{U_A[R_m^{ps}]}{U+U_A} p^i \left(\exp((U+U_A)t_d) - \sum_{j=0}^i \frac{((U+U_A)t_d)^j}{j!} \right) \right] \quad (1.20в)$$

В соответствии с (1.19в) для неактивных макромолекул можем написать

$$[P_i] = 0.5k_{tc} \int_0^{t_d} \sum_{j=0}^i [R_j][R_{i-j}] dt + k_{td}[R_m^{ps}] \int_0^{t_d} \frac{[R_i]}{1+Vt} dt + U_A \int_0^{t_d} [R_i] dt \quad (1.21)$$

1.3.4. Решение для схемы с непрерывной составляющей иницирования

В этом случае иницирование приставляет собой не только концентрации радикалов, возникающих в определенные моменты времени при облучении лазерными импульсами, но и имеет постоянную составляющую равную v'_{in} . Решение уравнений (1.19а) и (1.19б) для концентраций растущих радикалов имеет вид [110] (получено так же, как в приложении Б):

$$[R_i] = \frac{(1+c)\exp(-\lambda_1 t)}{1+c\exp(2\xi t)} \left[\sum_{j=0}^i \frac{(Ut)^j}{j!} A_{i-j} + b_1 a_1^i \left(\exp(-\lambda_1 t) - \sum_{m=0}^i \frac{(\lambda_1 t)^m}{m!} \right) + \right. \\ \left. b_2 a_2^i \left(\exp(-\lambda_2 t) - \sum_{m=0}^i \frac{(\lambda_2 t)^m}{m!} \right) \right], \quad (1.22a)$$

где $\xi = \sqrt{v'_{in} k_t}$, $\lambda_1 = U + U_A - \xi$, $\lambda_2 = U + U_A + \xi$, $a_1 = \frac{U}{\lambda_1}$, $a_2 = \frac{U}{\lambda_2}$, $b_1 = \frac{v'_{in}}{\lambda_1(1+c)} \left(1 - \frac{U_A}{\xi} \right)$,

$$b_2 = \frac{v'_{in} c}{\lambda_2(1+c)} \left(1 + \frac{U_A}{\xi} \right), \quad c = \frac{v'_{in} + \xi(F + \rho)}{v'_{in} - \xi(F + \rho)},$$

$$F = -\frac{\rho}{2} + \sqrt{\frac{\rho^2}{4} + \frac{1}{k_t} \left(v'_{in} + \rho \xi \frac{\exp(2\xi t_d) + 1}{\exp(2\xi t_d) - 1} \right)}.$$

Значения A_i определяются выражениями:

$$A_0 = \frac{r_1 \rho}{r_1 - r_2} + \frac{r_2}{r_1 - r_2} \left[b_1 (\exp(\lambda_1 t_d) - 1) + b_2 (\exp(\lambda_2 t_d) - 1) \right], \quad (1.22б)$$

$$A_i = \frac{r_2}{r_1 - r_2} \left[\sum_{j=1}^i \frac{(Ut_d)^j}{j!} A_{i-j} + b_1 a_1^i \left(\exp(-\lambda_1 t_d) - \sum_{m=0}^i \frac{(\lambda_1 t_d)^m}{m!} \right) + \right. \\ \left. b_2 a_2^i \left(\exp(-\lambda_2 t_d) - \sum_{m=0}^i \frac{(\lambda_2 t_d)^m}{m!} \right) \right], \quad (1.22в)$$

где $r_1 = c \exp(2\xi t_d) + 1$ и $r_2 = (c+1) \exp(\lambda_1 t_d)$.

В интервале времени $0 \leq t \leq t_d$ суммарная концентрация радикалов $[R]$ меняется по закону:

$$[R] = \sqrt{\frac{v'_{in}}{k_t}} \frac{c \exp(2\xi t) - 1}{c \exp(2\xi t) + 1}. \quad (1.22\Gamma)$$

Конверсия мономера в полимер $\Delta[M]$ в течении времени t_d определяется соотношением

$$\Delta[M] = U t_d \sqrt{\frac{v'_{in}}{k_t}} + \frac{U}{k_t} \ln \left(\frac{c+1}{c \exp(2\xi t_d) + 1} \right). \quad (1.22\Delta)$$

Это выражение получено интегрированием выражения (1.1г) в интервале $0 \leq t \leq t_d$ при условии, что $\Delta[M] \ll [M]$.

Распределение концентраций полимерных макромолекул по длине цепи находится по выражению:

$$[P_i] = 0.5 k_{tc} \int_0^{t_d} \sum_{j=0}^i [R_j][R_{i-j}] dt + k_{td} \sqrt{\frac{v'_{in}}{k_t}} \int_0^{t_d} \frac{c \exp(2\xi t) - 1}{c \exp(2\xi t) + 1} [R_i] dt + U_A \int_0^{t_d} [R_i] dt. \quad (1.23)$$

1.3.5. Учет влияния константы иницирования на ММР

Очевидно, что на практике k_i всегда отличается от k_p . Далее рассмотрим полимеризацию в псевдостационарном режиме с учетом этого отличия для того, чтобы а) подтвердить правильность утверждения [111], что ММР при $k_i \geq k_p$ практически ничем не отличаются от ММР при $k_i = k_p$, и б) исследовать, как полимеризация при $k_i < k_p$ отражается на ММР, формируемых при импульсно-периодическом лазерным иницированием. Отметим, что нижеприведенное решение является наиболее общим решением для классической модели, полученным впервые в данной работе в псевдостационарном приближении. И это решение для системы уравнений (1.1) для момента времени $0 \leq t \leq t_d$ при импульсно-периодическом иницировании полимеризации имеет вид (получено точно так же, как в приложении Б) [110]:

$$[R_i] = \frac{\exp(-Ut)}{1 + V_{ps} t} \left[\sum_{j=0}^{i-1} \frac{(Ut)^j}{j!} A_{i-j} + b_3 a_3^i \left(\exp(-\lambda_3 t) - \sum_{m=0}^{i-1} \frac{(\lambda_3 t)^m}{m!} \right) \right], \quad (1.24a)$$

$$\text{где } \lambda_3 = k_i[M], \quad a_3 = \frac{U}{U - \lambda_3} \quad \text{и} \quad b_3 = \frac{A_0 \lambda_3}{U - \lambda_3}.$$

Для A_i получено

$$A_0 = \frac{\rho(1 + V_{ps} t_d)}{1 + V_{ps} t_d - \exp(-\lambda_3 t_d)}, \quad (1.246)$$

$$A_i = \frac{\exp(-Ut_d)}{1 + V_{ps}t_d - \exp(-Ut_d)} \left[\sum_{j=1}^{i-1} \frac{(Ut_d)^j}{j!} A_{i-j} + b_3 a_3^i \left(\exp(-\lambda_3 t_d) - \sum_{m=0}^i \frac{(\lambda_3 t_d)^m}{m!} \right) \right]. \quad (1.24в)$$

Согласно соотношению (1.1в) распределение концентраций неактивных макромолекул по длине цепи находится по выражению:

$$[P_i] = 0.5k_{tc} \int_0^{t_d} \sum_{j=0}^i [R_j][R_{i-j}] dt + k_{td} [R_m^{ps}] \int_0^{t_d} \frac{[R_i]}{1 + V_{ps}t} dt. \quad (1.24г)$$

1.3.6. Решение для схемы с внутримолекулярной передачей цепи

Известно, что существенную роль при полимеризации акрилатов играет реакция внутримолекулярной передачи цепи [20],[22]. Более подробно о том, как исследователи пришли к пониманию этой роли, будет описано в главе 4. Совокупность реакций для полимеризации акрилатов с учетом внутримолекулярной передачи цепи приведена на схеме 1.2. На этой схеме $R_{0,0}$ – первичные радикалы, $R_{i,j}$ и $R_{i,j}^t$ – вторичные и третичные радикалы с длиной цепи i и числом разветвлений j , $P_{i,j}$ – неактивные макромолекулы с длиной цепи i и числом разветвлений j , δ – доля обрыва цепи путем диспропорционирования. В добавление реакциям, приведенным на схеме 1.1, схема 1.2 содержит реакцию внутримолекулярной передачи цепи (C1.2г) с константой k_{bb} и реакции с участием третичного радикала: повторного инициирования цепи (C1.2д) с константой k_p^t , обрыва цепи путем диспропорционирования ((C1.2ж), (C1.2з)) и рекомбинации ((C1.2к), (C1.2л)). Константы для всех реакций обрыва цепи выбраны равными одной и той же величине (k_t). В соответствии с приведенной схемой особенностью внутримолекулярной передачи цепи на полимер является и то, что макрорадикалы имеют только один активный центр, превращаясь последовательно из вторичных в третичные (C1.2г), а из третичных обратно во вторичные радикалы (C1.2д).

Схема 1.2. Совокупность реакций для полимеризации акрилатов

Инициирование



Рост



Внутримолекулярная передача цепи на полимер



Рост третичного радикала



Обрыв цепи путем диспропорционирования



Обрыв цепи путем рекомбинации



В соответствии со схемой радикальной полимеризации (C1.2а)–(C1.2л) система уравнений для концентраций радикалов $[R_{i,j}]$, $[R_{i,j}^t]$ и неактивных макромолекул $[P_{i,j}]$ имеет вид

$$\frac{d[R_{0,0}]}{dt} = v_i - k_p[R_{0,0}][M] - k_t[R_{0,0}] \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^j [R_{j,k}^s] - k_{bb}[R_{0,0}], \quad (1.25а)$$

$$\frac{d[R_{i,1}^t]}{dt} = k_{bb}[R_{i,0}] - k_p^t[R_{i,1}^t][M] - k_t[R_{i,1}^t] \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^j [R_{j,k}^s], \quad (1.25б)$$

$$\frac{d[R_{i,m}]}{dt} = k_p^t[R_{i-1,m}^t][M] + k_p[R_{i-1,m}][M] - k_p[R_{i,m}][M] - k_t[R_{i,m}] \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^j [R_{j,k}^s] - k_{bb}[R_{i,m}], \quad (1.25в)$$

$$\frac{d[R_{i,m}^t]}{dt} = k_{bb}[R_{i,m-1}] - k_p^t[R_{i,m}^t][M] - k_t[R_{i,m}^t] \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^j [R_{j,k}^s], \quad (1.25г)$$

$$\frac{d[P_{i,m}]}{dt} = 0.5(1-\delta)k_t \sum_{k=0}^m \sum_{j=0}^i [R_{j,k}^s][R_{i-j,m-k}^s] + \delta k_t[R_{i,m}^s] \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^j [R_{j,k}^s], \quad (1.25д)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M] \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^j [R_{j,k}] - k_p^t[M] \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^j [R_{j,k}^t], \quad (1.25е)$$

где $[R_{i,m}^s] = [R_{i,m}] + [R_{i,m}^t]$.

Описанный выше подход нахождения аналитических выражений здесь расширен включением двух популяций радикалов - вторичных и третичных. В соответствии с этим подходом система уравнений (1.25) решается для начальных условий

$$\left[R_{i,k} \right]_{t=0} = \left[R_{i,k} \right]_{t=t_d} = A_{i,k} \quad (1.26a)$$

$$\left[R_{i,k}^t \right]_{t=0} = \left[R_{i,k}^t \right]_{t=t_d} = A_{i,k}^t, \quad (1.26b)$$

где $A_{i,k}$ и $A_{i,k}^t$ – концентрации вторичных и третичных радикалов с длиной цепи i и с числом разветвлений цепи k непосредственно в момент времени после облучения системы очередным лазерным импульсом; эти концентрации в подходе должны быть определены.

Решение системы уравнений (1.25a)–(1.25г) для концентраций радикалов в псевдостационарном приближении имеет вид [112] (это решение получено точно так же, как показано в приложении Б):

$$\begin{aligned} [R_{i,j}] = \frac{\exp(-(U + k_{bb})t)}{1 + V_{ps}t} & \left[\sum_{m=0}^j \sum_{k=m}^{i-j+m} C_k^m A_{i-k,j-m} U^{k-m} (k_{bb} U_2)^m \phi_m^k(t) + \right. \\ & \left. + U_2 \sum_{m=0}^{j-1} \sum_{k=m}^{i-j+m} C_k^m A_{i-k-1,j-m}^t U^{k-m} (k_{bb} U_2)^m \phi_{m+1}^k(t) \right], \end{aligned} \quad (1.27a)$$

$$\begin{aligned} [R_{i,j}^t] = \frac{\exp(-(U + k_{bb})t)}{1 + V_{ps}t} & \left[k_{bb} \sum_{m=0}^{j-1} \sum_{k=m}^{i-j+m+1} C_k^m A_{i-k,j-m-1} U^{k-m} (k_{bb} U_2)^m \phi_{m+1}^k(t) + \right. \\ & \left. + U_2 \sum_{m=0}^{j-2} \sum_{k=m}^{i-j+m+1} C_k^m A_{i-k-1,j-m-1}^t U^{k-m} (k_{bb} U_2)^m \phi_{m+2}^k(t) \right] + \frac{\exp(-U_2 t)}{1 + V_{ps}t} A_{i,j}^t, \end{aligned} \quad (1.27b)$$

где $C_j^k = \frac{j!}{k!(j-k)!}$ - биномиальные коэффициенты, $U_2 = k_p^t[M]$ и

$$\begin{aligned} \phi_j^i(t) = \frac{1}{(U - U_2 + k_{bb})^{i+j}} & \left[(-1)^j \sum_{k=0}^i C_{j+k-1}^{j-1} \frac{((U - U_2 + k_{bb})t)^{i-k}}{(i-k)!} + \right. \\ & \left. + \exp((U - U_2 + k_{bb})t) \sum_{k=0}^{j-1} C_{i+k}^i \frac{((U - U_2 + k_{bb})t)^{j-k-1}}{(j-k-1)!} (-1)^k \right], \quad j \geq 1 \\ \phi_0^i(t) = \frac{t^i}{i!}. \end{aligned}$$

Концентрации $A_{i,k}$ и $A_{i,k}^t$ определяют по выражениям

$$A_{0,0} = \frac{\rho(1+Vt_d)}{1+Vt_d - \exp(-(U+k_{bb})t_d)}, \quad (1.27\text{В})$$

$$A_{j,j} = \frac{\exp(-(U+k_{bb})t_d)}{1+V_{ps}t_d - \exp(-(U+k_{bb})t_d)} \left[\sum_{k=1}^j A_{j-k,j-k} (k_{bb}U_2)^k \phi_k^k(t_d) + \right. \\ \left. + U_2 \sum_{k=0}^{j-1} A_{j-k-1,j-k}^t (k_{bb}U_2)^k \phi_{k+1}^k(t_d) \right], \quad (1.27\Gamma)$$

$$A_{j-1,j}^t = \frac{\exp(-(U+k_{bb})t_d)}{1+V_{ps}t_d - \exp(-U_2t_d)} \left[k_{bb} \sum_{k=0}^{j-1} A_{j-k-1,j-k-1} (k_{bb}U_2)^k \phi_{k+1}^k(t_d) + \right. \\ \left. + \sum_{k=0}^{j-2} A_{j-k-2,j-k-1}^t (k_{bb}U_2)^{k+1} \phi_{k+2}^k(t_d) \right], \quad (1.27\text{Д})$$

$$A_{i,j} = \frac{\exp(-(U+k_{bb})t_d)}{1+V_{ps}t_d - \exp(-(U+k_{bb})t_d)} \left[\sum_{m=1}^j \sum_{k=m}^{i-j+m} C_k^m A_{i-k,j-m} U^{k-m} (k_{bb}U_2)^m \phi_m^k(t_d) + \right. \\ \left. + U_2 \sum_{m=0}^{j-1} \sum_{k=m}^{i-j+m} C_k^m A_{i-k-1,j-m}^t U^{k-m} (k_{bb}U_2)^m \phi_{m+1}^k(t_d) + \sum_{k=1}^{i-j} A_{i-k,j} U^k \phi_0^k(t_d) \right], \quad (1.27\text{Е})$$

$$A_{i,j}^t = \frac{\exp(-(U+k_{bb})t_d)}{1+V_{ps}t_d - \exp(-U_2t_d)} \left[k_{bb} \sum_{m=0}^{j-1} \sum_{k=m}^{i-j+m+1} C_k^m A_{i-k,j-m-1} U^{k-m} (k_{bb}U_2)^m \phi_{m+1}^k(t_d) + \right. \\ \left. + U_2 \sum_{m=0}^{j-2} \sum_{k=m}^{i-j+m+1} C_k^m A_{i-k-1,j-m-1}^t U^{k-m} (k_{bb}U_2)^m \phi_{m+2}^k(t_d) \right]. \quad (1.27\text{Ж})$$

Рассмотрим случай, для которого радикалы не учитывают число разветвлений. Тогда как вторичные, так и третичные радикалы превращаются из двумерных в одномерные радикалы. И для этих радикалов дифференциальные уравнения (1.25) запишутся в виде

$$\frac{d[R_0]}{dt} = v_{in} - k_p[R_0][M] - k_t[R_0] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j^s] - k_{bb}[R_0], \quad (1.28\text{а})$$

$$\frac{d[R_i]}{dt} = k_p[R_{i-1}][M] - k_p[R_i][M] - k_t[R_i] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j^t] - k_{bb}[R_i] + k_p^t[R_{i-1}^t][M], \quad i=1,2,3, \dots \quad (1.28\text{б})$$

$$\frac{d[R_i^t]}{dt} = k_{bb}[R_i] - k_p^t[R_i^t][M] - k_t[R_i^t] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j^s], \quad (1.28\text{в})$$

$$\frac{d[P_i]}{dt} = \frac{k_{tc}}{2} \sum_{j=0}^i [R_j^s][R_{i-j}^s] + k_{td}[R_i^s] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j^s], \quad i=1,2,3, \dots \quad (1.28\text{г})$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j] - k_p^t[M] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j^t] \quad , \quad (1.28д)$$

где $[R_i^s] = [R_i] + [R_i^t]$.

Для суммарной концентрации радикалов $[R] = \sum_{j=0}^{\infty} [R_j^s]$ верны соотношения для классической полимеризации, что является следствием выбора констант скоростей обрыва всех радикалов (как вторичных, так и третичных) равными друг другу.

Решение бесконечной системы нелинейных уравнений (1.28) первого порядка для начальных условий

$$[R_i] \Big|_{t=0} = [R_i] \Big|_{t=t_d} = A_1 \quad , \quad (1.29а)$$

$$[R_i^t] \Big|_{t=0} = [R_i^t] \Big|_{t=t_d} = A_1^t \quad (1.29б)$$

имеет вид [109]:

$$[R_i] = \frac{\exp(-(U + k_{bb})t)}{1 + V_{ps}t} \left[\sum_{k=0}^i A_{1-k} \sum_{j=0}^k C_j^k U^{k-j} (k_{bb} U_2)^j \varphi_j^k(t) + \right. \\ \left. U_2 \sum_{k=0}^{i-1} A_{1-k-1}^t \sum_{j=0}^k C_j^k U^{k-j} (k_{bb} U_2)^j \varphi_{j+1}^k(t) \right] \quad , \quad (1.30а)$$

$$[R_i^t] = \frac{\exp(-(U + k_{bb})t)}{1 + V_{ps}t} \left[k_{bb} \sum_{k=0}^i A_{1-k} \sum_{j=0}^k C_j^k U^{k-j} (k_{bb} U_2)^j \varphi_{j+1}^k(t) + \right. \\ \left. \sum_{k=0}^{i-1} A_{1-k-1}^t \sum_{j=0}^k C_j^k U^{k-j} (k_{bb} U_2)^{j+1} \varphi_{j+2}^k(t) \right] + \frac{\exp(-U_2 t)}{1 + Vt} A_1^t \quad , \quad (1.30б)$$

где

$$A_0 = \frac{\rho(1 + V_{ps}t_d)}{1 + V_{ps}t_d - \exp(-(U + k_{bb})t_d)} \quad , \quad (1.30в)$$

$$A_0^t = \frac{k_{bb} A_0 \exp(-(U + k_{bb})t_d)}{(U - U_2 + k_{bb})(1 + V_{ps}t_d - \exp(-U_2 t_d))} (\exp(U - U_2 + k_{bb}) - 1) \quad , \quad (1.30г)$$

$$A_1 = \frac{\exp(-(U + k_{bb})t_d)}{1 + V_{ps}t_d - \exp(-(U + k_{bb})t_d)} \left[\sum_{k=1}^i A_{1-k} \sum_{j=0}^k C_j^k U^{k-j} (k_{bb} U_2)^j \varphi_j^k(t_d) + \right.$$

$$U_2 \sum_{k=0}^{i-1} A_{1-k-1}^t \sum_{j=0}^k C_j^k U^{k-j} (k_{bb} U_2)^j \varphi_{j+1}^k(t_d) \Bigg] , \quad (1.30д)$$

$$A_1^t = \frac{\exp(-(U + k_{bb})t_d)}{1 + V_{ps} t_d - \exp(-U_2 t_d)} \left[k_{bb} \sum_{k=0}^i A_{1-k} \sum_{j=0}^k C_j^k U^{k-j} (k_{bb} U_2)^j \varphi_{j+1}^k(t_d) + \right. \\ \left. \sum_{k=0}^{i-1} A_{1-k-1}^t \sum_{j=0}^k C_j^k U^{k-j} (k_{bb} U_2)^{j+1} \varphi_{j+2}^k(t_d) \right] . \quad (1.30е)$$

Распределение концентраций неактивных макромолекул запишется в виде

$$[P_i] = 0.5k_{tc} \int_0^{t_d} \sum_{j=0}^i [R_j^s][R_{i-j}^s] dt + k_{td}[R_m^{ps}] \int_0^{t_d} \frac{[R_i^s]}{1 + Vt} dt . \quad (1.30ж)$$

Полученные в этой главе соотношения использовались для исследования кинетики радикальной полимеризации, инициированной импульсным лазерным излучением, как показано в последующих главах.

Выводы к главе 1

Разработан новый подход для вывода аналитических решений бесконечной системы нелинейных уравнений первого порядка для концентраций растущих радикалов в псевдостационарном приближении для радикальной полимеризации, инициируемой импульсно-периодическим лазерным излучением. Решения получены как для классической модели радикальной полимеризации, так и для моделей, дополнительно учитывающих по отдельности реакцию передачи цепи на различные соединения, непрерывную составляющую вещественного инициирования, реакции внутримолекулярной передачи цепи и повторного инициирования.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ PLP-SEC МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РОСТА ЦЕПИ

Как было указано во введении, PLP-SEC метод нахождения k_p играет значительную роль в области определения кинетических параметров радикальной полимеризации, и, поэтому, исследователи уделяли много времени оптимизации этого метода. Далее также будут представлены результаты исследований по выявлению области применимости и по повышению точности определения k_p при применении метода. Необходимость такого исследования вызвана тем, что метод был введен на базе классической модели (схема 1.1) и на соотношениях, полученных в приближении псевдостационарной полимеризации [12, 69]. Но предельные возможности метода все еще определены недостаточно корректно даже для классической модели, и, поэтому, здесь будут представлены результаты исследования и для этой модели. Также будет исследовано влияние на метод реакций, которые не учитываются классической моделью, и условий полимеризации, отличающихся от псевдостационарного, по соотношениям, полученным в главе 1. Но, прежде чем представить эти результаты, рассмотрим более подробно о том,

- а) что представляет собой реакция роста цепи в радикальной полимеризации;
- б) почему выбор ИЮПАК пал на PLP-SEC метод в качестве самого точного и надежного метода (анализ методов нахождения k_p).

2.1. Рост цепи при радикальной полимеризации

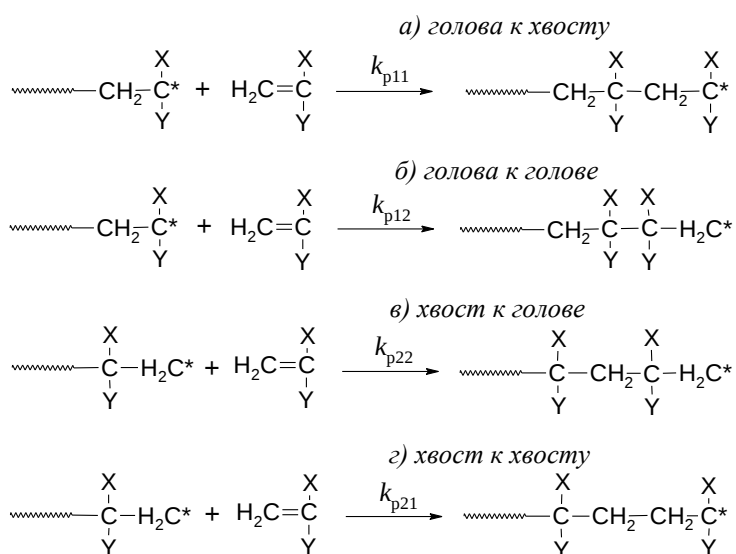
Как известно, в общем виде реакция роста цепи (схема 1.1, реакция (C1.1в)) в радикальной полимеризации является совокупностью 4 реакций, представленных на схеме 2.1 [6]. Экспериментальные исследования структуры полимеров показали, что для большинства мономеров рост по типу “голова к хвосту” является доминирующим по сравнению с реакцией роста по типу “голова к голове” из-за того, что стерический и резонансный факторы более предпочтительны [6]. Для полимеризации некоторых мономеров рост по типу “голова к голове” не обнаружен (например, для метилметакрилата и стирола [113-115]). С другой стороны, имеются также мономеры, при полимеризации которых образуются полимеры с более чем 10 % содержанием связей “голова к голове” [6]. Известно, что наличие реакцией роста по типу “голова к голове” способно сильно повлиять на физические характеристики образующихся при полимеризации полимеров, так как из-за стерического фактора связь “голова к голове” менее устойчива, чем связь “голова к хвосту” [6].

Нам удалось получить соотношение для константы скорости роста цепи, усредняющей действие четырех реакций, приведенных на схеме 2.1 [116]. Эта средняя константа роста цепи имеет вид:

$$k_p^{av} = k_{p11} - \frac{k_{p11} - k_{p22} - 2k_{p21}}{1 + \frac{k_{p21}}{k_{p12}}}, \quad (2.1)$$

где k_{p11} , k_{p12} , k_{p22} и k_{p21} – константы скорости роста реакций по типам “голова к хвосту”, “голова к голове”, “хвост к голове” и “хвост к хвосту”, соответственно (схема 2.1).

Схема 2.1. Реакции роста при радикальной полимеризации



Полученное соотношение для k_p^{av} применимо, например, при определении числа мономеров ΔL , присоединенных к растущей цепи за время Δt по выражению [116]

$$\Delta L = k_p^{av} [M] \Delta t, \quad (2.2)$$

и скорости полимеризации R_p по соотношению

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p^{av} [M] ([R_{p1}] + [R_{p2}]), \quad (2.3)$$

где $[R_{p1}]$ и $[R_{p2}]$ – концентрации радикалов, отличающихся по структуре, как показано на схеме 2.1. На рис. 2.1 приведены зависимости k_p^{av} от значений k_{p21} , рассчитанные по соотношению (2.1) для $k_{p11} = 5000 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$; $k_{p22} = 0$ и $50 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$; $k_{p12} = 0.5, 5, 50$ и $500 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ (что соответствует содержанию связей “голова к голове” на 0.01, 0.1, 1 и 10 %, соответственно). По этим зависимостям можно сделать следующие заключения:

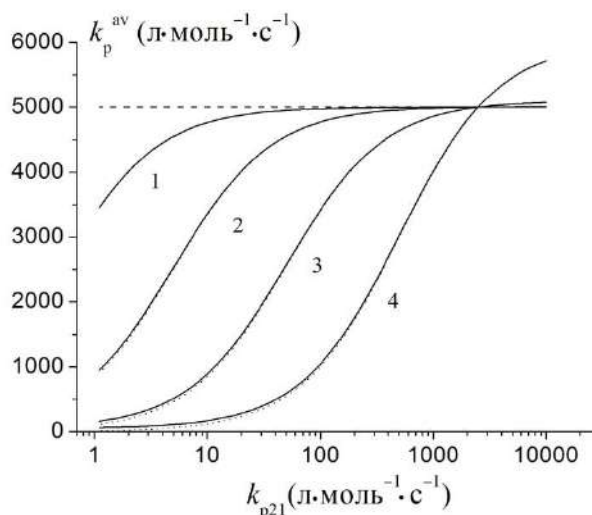


Рис. 2.1. Зависимости средней константы обрыва цепи (k_p^{av}) от константы k_{p21} при разных значениях k_{p12} , равных 0.5 (1), 5 (2), 50 (3) и 500 (4) л·моль⁻¹·с⁻¹. Рассчитаны для $k_{p11} = 5000$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (показано пунктирной горизонтальной линией), $k_{p22} = 0$ (показано точками) и 50 л·моль⁻¹·с⁻¹ (показано сплошной линией).

- Даже если при полимеризации реакция по типу “голова к голове” происходит намного реже, чем реакция по типу “голова к хвосту”, тем не менее, k_p^{av} может быть заметно меньше, чем k_{p11} . Например, для зависимости 1, соответствующей 0.01% содержанию связей “голова к голове”, k_p^{av} заметно (выше 10%) отличается от k_{p11} , если k_{p21} меньше, чем 8 л·моль⁻¹·с⁻¹.
- Для зависимости 3 на рис.2.1 k_p^{av} находится в пределах 10 % от значения k_{p11} только если $k_{p21} > 500$ л·моль⁻¹·с⁻¹, хотя содержание связей “голова к голове” составляет всего 1 %.
- Если наличие связи “голова к голове” в полимере составляет 10 %, то k_p^{av} близка по значению к константе k_{p11} только для малой области значений k_{p21} (вблизи $k_{p21} = (k_{p11} - k_{p22})/2$). Интересно, что, если $k_{p21} > (k_{p11} - k_{p22})/2$, то k_p^{av} может заметно превышать k_{p11} (кривая 4).

Эти результаты свидетельствуют, что наличие роста цепи по типу “голова к голове” при радикальной полимеризации мономера способно существенно повлиять на кинетику этого процесса. Можно указать еще на следующие важные обстоятельства, связанные с наличием реакции по этому типу:

а) В настоящее время квантово-химические методы также используются для определения констант реакций радикальной полимеризации (как, например, в работе [117]). Определенная по этим методам, константа k_{p11} может и не совпадать экспериментально определенным значениям константы роста цепи из-за наличия связи “голова к голове”. Для того чтобы добиться совпадения, квантово-химические методы должны использоваться для определения

четырёх констант роста цепи для реакций, показанных на схеме 2.1, и использовать соотношение (2.1), так как экспериментальное значение константы равно k_p^{av} .

б) В методе определения константы скорости обрыва цепи по измерению зависимости конверсии мономера в полимер от времени после облучения фотополимерной композиции лазерным излучением (известного как Single Pulse – Pulsed Laser Polymerization – Near Infrared (SP-PLP-NIR) метод, [55]) указанная константа определяется из отношения k_p/k_t . В начале роста цепи в течение времени $1/k_{p12}[M]$ рост радикалов определяется константой k_{p11} , а после истечения этого времени – k_p^{av} . Если k_{p11} и k_p^{av} заметно отличаются друг от друга, то результатом применения SP-PLP-NIR метода будет наличие мнимой зависимости константы обрыва от длины цепи. Эта мнимая зависимость может быть причиной того, что другой метод определения константы обрыва – Single Pulse - Pulsed Laser Polymerization - Electron Paramagnetic Resonance (SP-PLP-EPR метод, [56]), основывающийся на прямом измерении концентрации радикалов, – будет выдавать такие константы, которые будут отличаться от значений, полученных при применении SP-PLP-NIR метода при тех же условиях полимеризации. То есть наличие связи “голова к голове” при полимеризации мономера может быть причиной того, что при применении двух указанных методов будут получены разные значения k_t .

в) При применении PLP-SEC метода с периодами облучения $t_d \ll 1/k_{p12}[M]$ и $t_d > 1/k_{p12}[M]$ ожидаемые значения констант роста цепи примерно равны k_{p11} и k_p^{av} , соответственно. Так как эти константы могут заметно отличаться друг от друга, то наличие связи “голова к голове” может быть причиной зависимости k_p , определяемых по PLP-SEC методу, от частоты следования лазерных импульсов.

Как и следовало ожидать, приведенные примеры показывают важность учета всех четырех реакций, приведенных на схеме 2.1, при рассмотрении роста цепи, если полимеризации выбранного мономера образуются полимеры с наличием связи “голова к голове”.

2.2. Методы определения константы роста цепи

Определению одной из основных констант радикальной полимеризации – константы роста цепи – было обращено пристальное внимание исследователей с момента зарождения полимерной науки, так как от этой константы зависят скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимера [3-10]. В соответствии с классической моделью радикальной полимеризации, показанной на схеме 1.1, при вещественном иницировании со

скоростью v_i в стационарном приближении получаются следующие выражения для скорости полимеризации R_p и среднечисловой степени полимеризации $\bar{P}_n$ [3-10]

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}}[M]\sqrt{v_i} \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = (1 + \delta) \frac{k_t}{2k_p^2} \frac{R_p}{[M]^2} \quad (2.5)$$

В течение долгого времени соотношения (2.4)-(2.5) были частью методов определения k_p , позволяя находить отношение $k_p/\sqrt{k_t}$ при стационарном иницировании. В свою очередь, для применения (2.4) необходимо выяснить скорости полимеризации и иницирования. Существует множество методов определения скорости полимеризации с использованием дилатометрии, гравиметрии, спектроскопии, калориметрии и т.д. [3-10]. Для нахождения скорости иницирования также использовали несколько подходов, среди которых можно выделить количественное определение в некоторой массе полимера осколков инициатора с применением радиохимической методики [5],[118] и применение эффективных ингибиторов [5],[119]. Применение соотношения (2.5) возможно при определении средней длины полимерных цепей ($\bar{P}_n$) и доли обрыва цепи путем диспропорционирования, δ . Ранее экспериментальное нахождение $\bar{P}_n$ достигалось путем использования осмометрического метода или методов вискозиметрии [5], в настоящее время – по молекулярно-массовым распределениям, измеренным ГПХ. О методах измерения δ изложено в главе 5 этой работы.

Другая необходимая часть для нахождения k_p – определение k_p/k_t при использовании нестационарного режима полимеризации. В работе [5] выделены следующие подходы для такого определения.

а) Использование начального нестационарного этапа полимеризации до установления стационарного режима для нахождения относительной конверсии мономера в полимер ($[M_0] - [M])/[M_0] = 0.85k_p/k_t$, где $[M_0]$ – начальная концентрация мономера, $[M]$ – концентрация мономера в момент времени ($t_{nc} \approx k_p[M]/(k_t R_p)$) достижения стационарного режима полимеризации. Начало полимеризации и время t_{nc} определялись по измерениям адиабатического подъема температуры по изменению диэлектрической проницаемости реакционной среды [120], по изменению показателя преломления [121], при помощи термопары [122] и дилатометрическим методом [123]. При этом точность измерения относительной концентрации мономера должна быть не меньше 10^{-6} . В работе [5] часть методов, которые позволяют измерить время жизни радикала при стационарной полимеризации (которое равно практически t_{nc} [124]), также отнесены к данному подходу.

б) Использование кинетики нестационарной полимеризации после прекращения инициирующего эту полимеризацию облучения системы с использованием выражений для конверсии мономера в полимер. Подход реализован для различных условий полимеризации с учетом разных факторов, влияющих на конверсию мономера в полимер [5,125-126].

в) Нестационарная кинетика полимеризации при кратковременном облучении по полученным для такого случая выражениям для конверсии мономера в полимер [5].

г) Вискозиметрический метод при послесветовой полимеризации путем измерения вязкости системы во времени по выражениям, полученным для временной динамики вязкости [5,125].

д) Метод светорассеяния при фотохимической стационарной и нестационарной полимеризации по соотношениям, полученным для временной динамики интенсивности светорассеяния [125-131].

е) Метод прерывистого освещения (или метод вращающего сектора) с использованием соотношений, позволяющих определить время жизни радикала [132-138].

По значениям $k_p/\sqrt{k_t}$ и k_p/k_t , определенным по указанным методам, находились абсолютные значения констант k_p и k_t [135-141]. Найденные таким образом значения k_p при одинаковых значениях температуры и давления, даже для таких мономеров как стирол или метилметакрилат отличались друг от друга больше чем на порядок [11,435], что свидетельствовало, о невысокой точности некоторых методов, используемых для нахождения значений $k_p/\sqrt{k_t}$ и k_p/k_t . Другие методы определения k_p , в которых константа находится или с использованием ингибированной полимеризации [137,142-147], или при наличии передачи цепи [148], также не приводили к удовлетворительным значениям по точности и надежности [11]. При этом методы совершенствовались, позволяя определить константы точнее. В качестве примера, можно указать на метод прерывистого освещения, который из метода, позволяющего находить k_p/k_t путем измерения времени жизни радикала [131,135,137-138], сначала превратился в метод для одновременного определения констант k_p и k_t при дополнительном измерении средней длины цепей [149], а затем стал методом для прямого нахождения k_p по молекулярно-массовым распределениям так же, как при применении PLP-SEC метода [150-152]. Особенности кинетики полимеризации при прерывистом освещении также рассмотрены в работе [432].

Следует выделить еще следующие два метода, которые напрямую позволяют находить k_p . При разработке первого метода получено, что при определенных условиях эмульсионной радикальной полимеризации, скорость полимеризации R_p описывается простым соотношением

$$R_p = \frac{1}{2} k_p [M] N \quad , \quad (2.6)$$

где N – концентрация полимерно-мономерных частиц в среде. Это соотношение впервые предложено для нахождения k_p в работах [153-154]. Впоследствии этот метод, названный методом эмульсионной полимеризации, успешно использовалась для определения константы (например, в работе [155] для полимеризации метилметакрилата в широком диапазоне температур). В другом прямом методе используется явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), открытое советским ученым Завойским Е. К. в 1944 году, для определения суммарной концентрации радикалов $[R]$, и нахождения k_p или по соотношению для скорости полимеризации (получается из соотношения (1.1г))

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][R] \quad , \quad (2.7a)$$

или по соотношению, которое выводится интегрированием (2.7a),

$$k_p = \frac{\ln([M]_1/[M]_2)}{(t_2 - t_1)[R]} \quad , \quad (2.7b)$$

где $[M]_1$ и $[M]_2$ концентрации мономера, измеренные в момент времени t_1 и t_2 [156-166].

Необходимо указать на возможность определения константы роста с использованием эмпирических подходов. Достоинством этих подходов является то, что при их разработке исследователи стараются учесть влияние различных факторов (полярный эффект, эффекты сопряжения и др.), зависящих от структуры радикалов и мономеров, на значение константы. Наиболее известными являются эмпирические подходы Гаммета и Тафта [167,168], Алфрея и Прайса [169] и Бемфорда и Дженкинса [170,171]. Российские исследователи также вносили свой вклад в разработку таких подходов (например, в работах [172, 173]). Пока эти подходы не получили широкого применения из-за невысокой точности определения констант. Появление значительного массива надежных и в достаточной степени точных констант роста цепи, определенных PLP-SEC методом для полимеризации различных мономеров, позволило на их основе использовать новые эмпирические подходы (в том числе метод машинного обучения) для предсказания констант роста цепи; результаты их применения [433,434] были успешными. Также, для определения константы роста используются квантово-химические подходы [117, 174-177]; в настоящее время идет процесс совершенствования этих подходов и, возможно, в будущем наступит время, когда точность нахождения константы ими будет сопоставимой и, может быть, даже лучшей, чем та, которую достигают при использовании экспериментальных методов. В диссертации как эмпирические, так и квантовые подходы не использованы.

Необходимость выяснения того, какие кинетические параметры (в том числе и константа роста цепи) радикальной полимеризации, приведенные в работе [11], следует считать

наиболее достоверными, и необходимость выбора наилучшего метода определения этих параметров привело к тому, что в 1986 году в Берлине на полимерной конференции ИЮПАК было принято решение о создании рабочей группы “Modeling of Free Radical Polymerization Kinetics and Processes” под эгидой этой организации. Эта группа, состоящая из представителей ведущих лабораторий различных стран по исследованию кинетики радикальной полимеризации, на основе анализа методов определения k_p для малых конверсий мономера в полимер выделила лучшими следующие методы [14]:

- (i) метод прерывистого освещения на базе соотношений, полученных в [149];
- (ii) ЭПР метод (по соотношениям (2.7));
- (iii) метод эмульсионной полимеризации (по соотношению (2.6));
- (iv) PLP-SEC метод;
- (v) использование временной зависимости концентрации мономера, выраженной соотношением (1.23) после лазерного импульса ($N=1$), для превращения в теоретическую временную зависимость для интенсивности ИК поглощения полимером на определенной частоте излучения, и последующего применения этой зависимости для аппроксимации экспериментальных точек [14];
- (vi) метод, использующий выражение для скорости полимеризации [180]

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p[M]}{k_t t_d} \ln(1 + k_t [R_{\max}^{ps}] t_d), \quad (2.8)$$

измеряемой для псевдостационарной полимеризации для разных периодов облучения t_d .

Позже появились ИЮПАК работы [15, 178], в которых в результате сравнительного анализа выбраны только методы (i), (iv) и (v) в качестве лучших. Затем, начиная с работы [16] и до нынешнего времени, рабочая группа ИЮПАК рассматривает PLP-SEC метод (iv) наилучшим и рекомендует использовать его другим исследователям для определения k_p при малых конверсиях мономера в полимер. Как будет показано ниже, причинами этого выбора стали простота, надежность и точность этого метода.

Советские и российские ученые внесли заметный вклад в развитие и улучшение методов определения k_p . Были развиты и усовершенствованы подходы, позволяющие находить константу по значениям отношений $k_p/\sqrt{k_t}$ и k_p/k_t [134-144]. В связи с этим особенно следует выделить разработку и использование метода рассеяния Бельговским и др. [126-130].

Важнейшим вкладом в определение k_p является разработка метода ЭПР, который применим не только при малых конверсиях мономера в полимер, но и при других (высоких и промежуточных) конверсиях [156-160]. По мнению Оудиана [6], ЭПР метод в будущем будет доминировать при нахождении этой константы, так как следует ожидать, что развитие технологий позволит усовершенствовать аппаратуру измерения ЭПР сигналов. Касаясь лазерных методов определения k_p , следует упомянуть, что отечественные исследователи начали применение лазеров для фотополимеризации в 1967 году [179]. Также теоретические исследования радикальной полимеризации, инициированной импульсно-периодическим излучением, впервые начаты советскими учеными [69,101,180-181]. Ими же впервые получено, соотношение (2.8) для скорости полимеризации при таком инициировании [180], и предложен и экспериментально реализован метод определения k_p путем измерения этой скорости для разных концентраций радикалов [181].

2.3. Еще раз о PLP-SEC методе определения константы роста цепи

Импульсно-периодическое лазерное инициирование радикальной полимеризации в фотополимерной композиции, состоящей из мономера и инициатора, приводит к формированию периодической структуры в ММР, как показано на рис. 2.2 (распределения выражаются в виде зависимости $w(\log M)$ от $\log M$, где $w(\log M)$ пропорционален $M^2 n(M)$ и $n(M)$ – концентрация макромолекул с молекулярной массой M). Возникновение этой структуры связано с тем, что очередной лазерный импульс, почти мгновенно генерирующий высокую концентрацию первичных радикалов, значительно усиливает вероятность обрыва радикалов (в соответствии с выражениями (1.1а) и (1.1б)), созданных предыдущими импульсами и имеющих длины цепей, описываемые соотношением (1). Их обрыв приводит к периодической структуре в ММР (иногда выраженной в виде пиков), которая лучше выражена на кривых его дифференцирования (рис. 2.2). В настоящее время в соответствии с рекомендацией ИЮПАК первый пик (соответствующий длине цепи L_1^{PLP}) на кривой дифференцирования распределения используется для определения константы; обязательным условием применения метода является наличие второго пика на длине цепи $L_2^{PLP} \approx 2L_1^{PLP}$ (рис. 2.2), что является внутренним контролем справедливости метода. Дополнительным условием контроля PLP-SEC метода, повышающим его надежность, является независимость определяемого k_p от концентрации инициатора, энергии и частоты следования импульсов лазерного излучения. Многочисленные применения метода позволяет говорить о том, точность определения k_p не ниже 10 % [13], эта точность является пока наилучшей по сравнению с теми, которые получаются при применении других методов.

Основной трудностью применения PLP-SEC метода является превращение хроматограммы ГПХ в молекулярно-массовое распределение. Для этого используются стандартные узкодисперсные образцы с известными молекулярными массами, которые предлагаются производителями ГПХ для калибровки хроматограмм. Но такие узкодисперсные стандарты существуют не для всех полимеров; в случае их отсутствия используют метод универсальной калибровки, введенный в работе [182]. Этот метод использует тот факт, что разделение веществ в ГПХ происходит по гидродинамическому объему, который пропорционален произведению характеристической вязкости ($[\eta]$) и молекулярной массы. В свою очередь $[\eta]$ выражается через соотношение Марка-Куна-Хаувинка $[\eta] = K^{(P)} M^{a^{(P)}}$ с коэффициентами $K^{(P)}$ и $a^{(P)}$. О том, как используется это соотношение в сочетании с методом универсальной калибровки для получения молекулярно-массового распределения описано в работе [183]. Некоторые методы измерения $K^{(P)}$ и $a^{(P)}$ для выбранного полимера Р рассмотрены в работах [183,184].

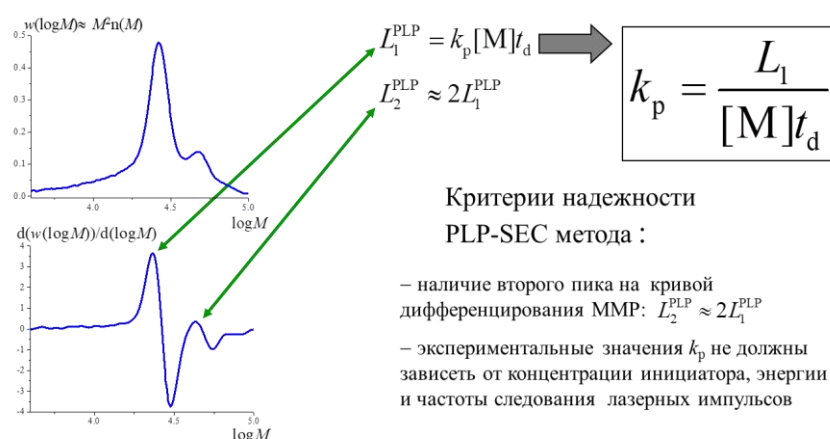


Рис. 2.2. ММР ($w(\log M)$) и кривая его дифференцирования ($d(w(\log M))/d(\log M)$) для полимеризации *n*-бутилметакрилата при иницировании импульсным лазерным излучением при температуре = – 20 °С с указанием длин цепей, используемых для определения k_p (L_1^{PLP}) и для внутреннего контроля PLP-SEC метода (L_2^{PLP}).

В настоящее время накоплен обширный материал по применению PLP-SEC метода для нахождения k_p ; краткое описание результатов этого применения можно найти в обзорных работах, опубликованных ранее [13,185-188]. На основе анализа работ, выполненных для полимеризации выбранного мономера при различных температурах исследователями из различных групп при применении PLP-SEC метода (например, для метилметакрилата выбраны результаты работ [40, 183, 189-194, 428]), ИЮПАК находит уравнение Аррениуса и рекомендует эту зависимость для получения наиболее достоверных значений константы исследователям. Подобным образом выполнены работы [16-24] для различных мономеров.

Также в результате применения PLP-SEC метода получены средние значения констант сополимеризации [195-197], определены константы при полимеризации в условиях повышенного давления [55,198-200], имеются обширные исследования константы роста в растворе различных соединений [27-36, 52, 198, 201-216, 237]. Появились обобщающие работы, в которых прослежен характер изменения константы роста цепи при полимеризации в массе с увеличением длины боковой эфирной цепи акрилатов и метилакрилатов [217-218].

Каждая работа по применению PLP-SEC метода открывает что-то новое и вносит элемент оптимизации этого метода. В контексте улучшения метода можно указать на работы [193, 219-220], где вместо ГПХ для получения ММР использован подход матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ). Как расширение возможностей метода следует рассматривать применение лазеров, излучающих в видимом диапазоне длин волн, и использование эффективных при этих длинах инициаторов [221-223]. Несомненным достижением для метода является расширение используемого частотного диапазона в сторону высоких частот [26, 217-218, 224-225], что позволило получить значения константы для полимеризации некоторых мономеров (например, для акрилатов при высоких температурах [224-225]). Для мономеров, радикалы которых отличает низкая химическая активность, и значения констант обрыва и роста цепи малы, тем не менее, метод может быть реализован при применении инициирования пакетами лазерных импульсов [59, 226], при этом из-за малости k_p радикалы, созданные в пакете, будут восприниматься как созданные одним импульсом излучения. Следует также упомянуть, что изучалась также альтернатива лазерному методу создания первичных радикалов – применение электронных пучков [227]. Помимо экспериментальных подходов, расширяющих горизонты применения PLP-SEC метода, проводились чисто теоретические исследования по оптимизации этого метода, так как оказалось, что его применение не всегда приводит к успешному определению k_p [72-76, 81-84, 87-92, 192, 228-233, 431]. Далее также будут представлены результаты исследований, направленные на усовершенствование PLP-SEC метода.

2.4. Влияние различных факторов на точность определения k_p PLP-SEC методом

Часто при применении PLP-SEC метода образуются распределения без периодической структуры, и, в результате, по ним не удастся определить k_p . Выяснению причин таких неудач способствуют расчеты молекулярно-массовых распределений, выполненных для условий, при которых проводился эксперимент. Результаты таких расчетов способствуют планированию и оптимальному выбору экспериментальных условий полимеризации исследуемого мономера для успешного применения PLP-SEC метода. И для этого выбора необходимо знать, какие факторы

и как ослабляют периодическую структуру в ММР. Далее будут представлены результаты выявления и исследования указанных факторов.

2.4.1. Зависимость периодической структуры в ММР от различных факторов для классической модели полимеризации

2.4.1.1. Режимы псевдостационарной полимеризации

В работе [192] для импульсно-периодического лазерного инициирования были выделены условия полимеризации, различающиеся по вероятности обрыва растущей цепи. Если эта вероятность мала, то протекает полимеризация в режиме слабого обрыва цепи, а при высокой вероятности – в режиме сильного обрыва цепи (polymerization at low and high termination rate limit, [192]). Полимеризация в этих режимах исследована для определения границы применимости PLP-SEC метода [229, 429, 431]. Для характеристики обрыва применен параметр β_o , определяемый по соотношению [12, 429]

$$\beta_o = \frac{\rho}{[R_m^{ps}]} = \frac{k_t [R_m^{ps}] t_d}{1 + k_t [R_m^{ps}] t_d} \quad (2.9)$$

Этот параметр показывает отношение концентрации оборвавшихся в течении t_d радикалов (эта концентрация равна ρ для псевдостационарной полимеризации) к максимальной концентрации радикалов после появления очередного импульса $[R_m^{ps}]$ (выражается соотношением (1.16)). В работе [431] для характеристики режима полимеризации был введен параметр $k_t [R_m^{ps}] t_d$, который связан с параметром β_o через соотношение (2.9). Здесь же ниже предлагается новый параметр, который находится через понятие времени жизни радикала при импульсно-периодическом инициировании. Это время выражается через среднюю концентрацию радикалов $[R_{av}]$, определяемую из условия [104]

$$k_t [R_{av}]^2 = \frac{\rho}{t_d} \quad (2.10)$$

(заметим, что соотношение (2.10) является аналогом условия стационарной полимеризации для случая непрерывного инициирования полимеризации, в соответствии с которым средняя скорость обрыва цепи ($k_t [R_{av}]^2$) равна средней скорости инициирования (ρ/t_d)). Определив из соотношения (2.10)

$$[R_{av}] = \sqrt{\frac{\rho}{k_t t_d}}, \quad (2.11)$$

вводится время жизни радикала $t_{av} = (k_t [R_{av}])^{-1}$. Слабый обрыв цепи при импульсно-периодическом инициировании полимеризации имеет место, если время жизни радикала

намного больше периода следования лазерных импульсов, то есть при выполнении условия $t_{av} \gg t_d$. В соответствии с соотношением (2.11) это условие для полимеризации в режиме слабого обрыва цепи переписывается в виде

$$\sqrt{k_t \rho t_d} \ll 1 \quad (2.12a)$$

Если же между двумя импульсами происходит обрыв практически всех радикалов, то есть при выполнении условия, $t_{av} \ll t_d$ для полимеризации в режиме сильного обрыва цепи имеем

$$\sqrt{k_t \rho t_d} \gg 1 \quad (2.12б)$$

Для полимеризации при промежуточном уровне обрыва цепи (по сравнению с уровнями, определяемыми соотношениями (2.11a) и (2.12б)) можем написать условие

$$\sqrt{k_t \rho t_d} \approx 1 \quad (2.12в)$$

В соответствии с соотношениями (2.12) вводится параметр $x_0 = \sqrt{k_t \rho t_d}$ для характеристики режимов полимеризации. С одной стороны, такая характеристика эквивалентна описанию режима параметрами β_0 и $k_t [R_m^{ps}] t_d$, так все три параметра – $k_t [R_m^{ps}] t_d$, β_0 и x_0 – взаимосвязаны соотношениями (2.9) и

$$k_t [R_m^{ps}] t_d = \frac{x_0^2}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4}{x_0^2}} \right). \quad (2.13)$$

С другой стороны, следует отметить следующие преимущества использования x_0 для характеристики режима полимеризации: (i) симметрия условия (2.12) по отношению к полимеризации в режимах слабого и сильного обрыва цепи; (ii) наглядность и простота соотношения (2.12в), соответствующего оптимальному выбору условий полимеризации для применения PLP-SEC метода; (iii) все параметры в x_0 наглядно и прямо связаны с условиями полимеризации и константой обрыва цепи.

С введением различных режимов полимеризации возникает вопрос о границах этих режимов. Ранее в работе [431] эти границы, выраженные в значениях β_0 , определились из условия неприменимости PLP-SEC метода за пределами этих границ. Как будет показано ниже, полученные при этом значения этих границ, оказались неточными. К тому же существуют другие методы определения кинетических параметров радикальной полимеризации, для которых выбор указанных границ также важен. Поэтому выбор границ режимов полимеризации должен быть универсальным и не должен зависеть от какого-либо метода, используемого для определения той или иной константы. Далее вопрос выбора границ рассмотрен подробнее. В результате такого выбора условия полимеризации разделяются на три режима: $x_0 \leq x_0^{\min}$

(полимеризация в режиме слабого обрыва цепи), $x_0^{\min} < x_0 < x_0^{\max}$ (промежуточный режим) и $x_0^{\max} \leq x_0$ (полимеризация в режиме сильного обрыва цепи). Так как обрыв цепи влияет на концентрацию радикалов, то границы режима полимеризации лучше всего ввести с учетом того, насколько меняется эта концентрация по отношению к среднему значению. Значение $x_0^{\min}$ выбрано в соответствии с условием, по которому амплитуда изменения концентрации радикалов составляет примерно 10 % от среднего значения (рис 2.3). Так как для полимеризации в режиме слабого обрыва цепи $x_0 \approx \rho/[R_m^{ps}]$, $[R_m^{ps}] \approx [R_{av}]$, а амплитуда изменения концентрации радикалов примерно равна половине ρ , то это условие приводит к границе $x_0^{\min} = 0.2$. А граница $x_0^{\max}$ для полимеризации в режиме сильного обрыва цепи выбрана симметрично выбору $x_0^{\min}$ по отношению к промежуточному значению $x_0 = 1$ и равна $x_0^{\max} = 5$. При таком выборе $x_0^{\max}$ только 3.7 % радикалов от $[R_m^{ps}]$ сохраняются от обрыва за время t_d (рис. 2.3). Для сравнения, при $x_0 = 1$ количество сохранившихся радикалов равно 38%.

Соответственно, для $\sqrt{k_t \rho t_d} = 0.2$ ($x_0^{\min}$), 1 (промежуточное значение) и 5 ($x_0^{\max}$) значения параметра β_0 равны 0.181, 0.618 и 0.963, а параметра $k_t[R_m^{ps}]t_d$ - 0.221, 1.62 и 26.0. Заметим, что выбранный диапазон промежуточных значений для x_0 по шкале β_0 шире, чем диапазон, предложенный в работе [431] ($0.19 \leq \beta \leq 0.92$) как пригодный для применения PLP-SEC метода. Рассмотрим далее, как в действительности обстоят дела с применимостью этого метода в различных режимах полимеризации.

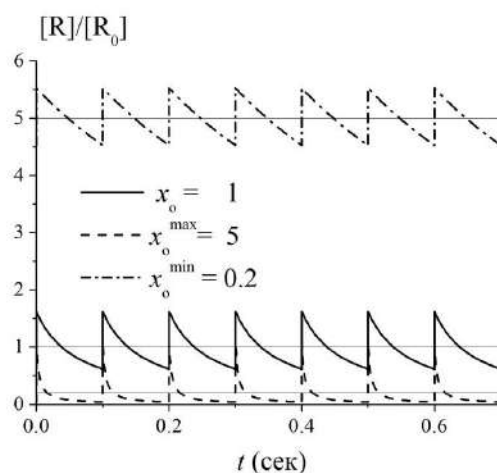


Рис. 2.3. Временная динамика концентраций радикалов, рассчитанные для псевдостационарной полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С. Рассчитаны для $t_d = 0.1$ с; $k_t = 4.0 \times 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $\rho = 10^{-8}$ ($x_0^{\min} = 0.2$), 2.5×10^{-7} ($x_0 = 1$) и 6.25×10^{-6} моль·л⁻¹ ($x_0^{\max} = 5$). Для каждой зависимости приведено значение $[R_{av}]$ в виде горизонтальной линии.

2.4.1.2. Влияние различных факторов на ММР при псевдостационарной полимеризации

Факторы, влияющие на внешний вид и форму распределений, формируемых при импульсно-периодическом иницировании радикальной полимеризации, также сказываются на точности PLP-SEC метода. На рис 2.4 приведены ММР, рассчитанные для полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С для $x_0 = 0.2$, 1 и 5. Также представлены распределения для разных значений параметра $y_0 = k_p[M]t_d$, так как в работе [104] было показано, что имеет место ухудшение периодической структуры в ММР при уменьшении этого параметра. Это ухудшение приводит к тому, что для распределений, рассчитанных для границы полимеризации в режиме слабого обрыва цепи при $y_0 = 36.0$, отсутствует периодическая структура, пригодная для определения k_p . С другой стороны, следует отметить наличие такой структуры для распределений, рассчитанных для более высоких y_0 (распределения 3 и 4) и при граничных значениях x_0 , равных 0.2 и 5. Хотя по шкале β_0 , как указывалось выше, указанные границы находятся за пределами применимости PLP-SEC метода. Этот результат свидетельствует, что задача о границах параметра x_0 , за пределами которых PLP-SEC метод не применим, остается все еще открытой.

Расчеты подтверждают, что промежуточный режим полимеризации с выбором $x_0 = 1$ является наиболее целесообразным для применения PLP-SEC метода. Так как в этом режиме, по сравнению с другими, во-первых, периодическая структура на кривой дифференцирования лучше выражена, и, во-вторых, определенные по ММР в соответствии с процедурой PLP-SEC метода константы роста цепи ближе к константе, использованной для расчета. Например, от распределений 4 ($y_0 = 3060$) для $x_0 = 0.2$, 1 и 5 на рис.2.4 константы роста определены равными 338.5, 322.7 и 306.9 л·моль⁻¹·с⁻¹, соответственно, при использовании для расчета входного значения константы 327.0 л·моль⁻¹·с⁻¹. Распределения, полученные для границы режима слабого обрыва цепи, имеют форму, характерную для случая иницирования непрерывным излучением, и слабо выраженная периодическая структура, локализованная на распределении, видна только на кривой дифференцирования распределения. При полимеризации в режиме сильного обрыва цепи первый пик резко выражен в самом распределении. Также в распределении имеется и второй заметный пик, подтверждающий применимость PLP-SEC метода.

В соответствии с результатами расчетов применение PLP-SEC метода для $y_0 \leq 10$ практически невозможно из-за сильного ослабления (вплоть до исчезновения) периодической структуры. К тому же точность воспроизведения ММР на длинах цепи $L \leq 10$ при применении ГПХ низка. Так же сильно заметно ослабляющее периодическую структуру влияние параметра

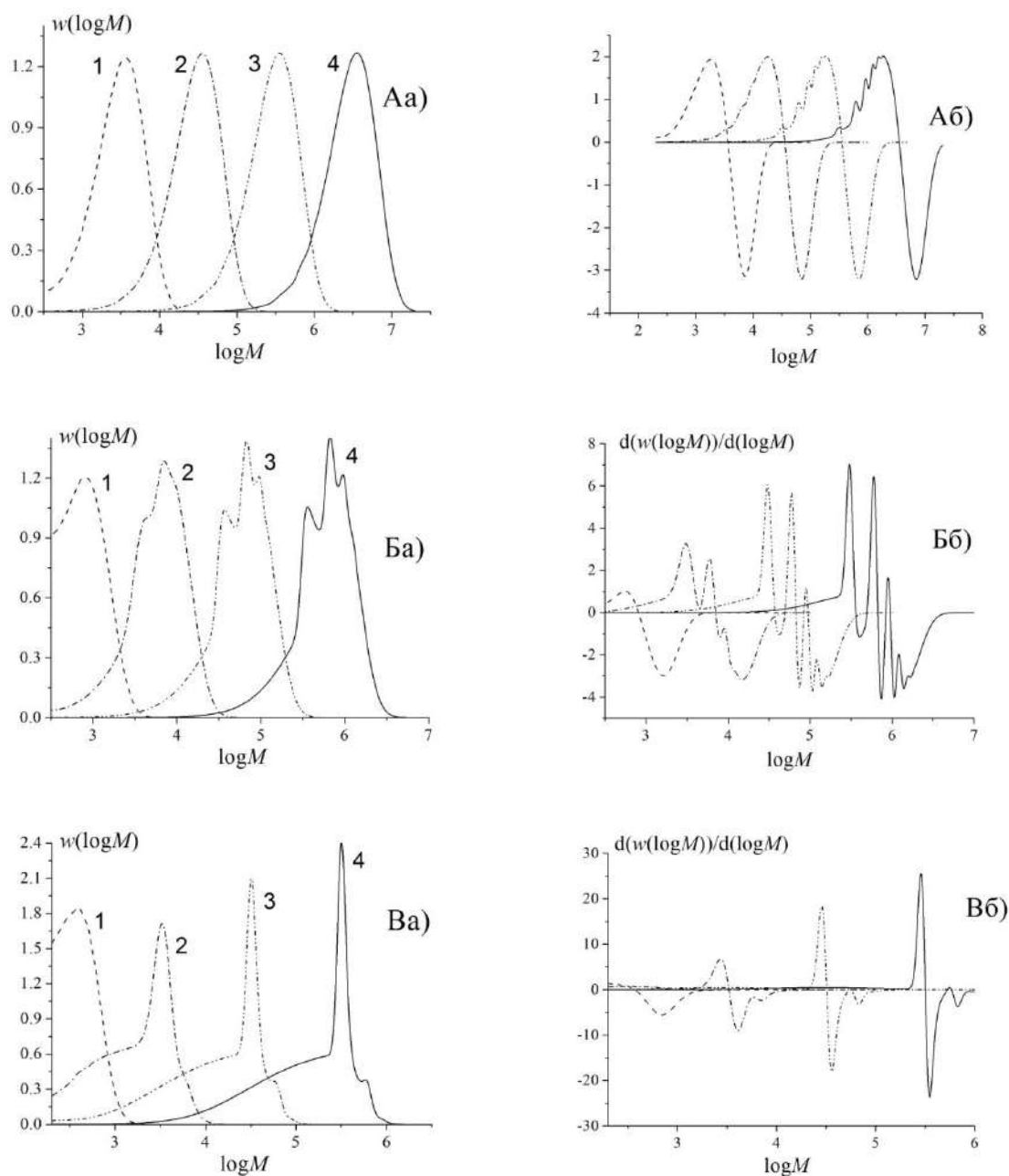


Рис.2.4. Нормированные ММР (а) и кривые их дифференцирования (б), рассчитанные для полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С для $x_0 = 0.2$ (А), 1 (Б) и 5 (В) при различных значениях параметра y_0 : 3.06 (1, $f = 1000$ Гц), 30.6 (2, 100 Гц), 306 (3, 10 Гц) и 3060 (4, 1 Гц). Для поддержания x_0 , равной одной и той же величине, концентрация ρ выбрана равной $x_0^2 f / k_t$. Другие кинетические параметры выбраны следующими: $k_p = 327$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $k_t = 4.0 \times 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $\delta = 0.7$, $[M] = 9.354$ моль·л⁻¹ и $\sigma = 0.04$.

y_0 на ММР в диапазоне значений $10 < y_0 < 30$, тем не менее, в этом случае PLP-SEC метод может быть применим. Лучше всего метод применить при $y_0 \geq 30$, так в этом случае влияние y_0 на периодическую структуру ощущается слабо (хотя эта структура не видна для распределения 2 при полимеризации в режиме слабого обрыва цепи для $y_0 = 30.6$, она может быть визуализирована в соответствии с процедурой, о которой пойдет речь ниже).

2.4.1.3. Определение k_p при полимеризации в режиме слабого обрыва цепи

Как показали расчеты выше, на границе полимеризации в режиме слабого обрыва цепи PLP-SEC метод может быть успешно применен, если $y_0 \geq 300$. Рассмотрим далее возможности метода в пределах этого режима полимеризации, т.е. когда $x_0 < x_0^{\min} = 0.2$. На рис.2.5а приведены $w(\log M)$ распределения, рассчитанные для $x_0 = 0.1$ и 0.05 . Как на распределениях, так и на кривых их дифференцирования отсутствуют периодическая структура, хотя на кривой дифференцирования (рис 2.5б), полученной для полимеризации с $x_0 = 0.1$ визуально можно

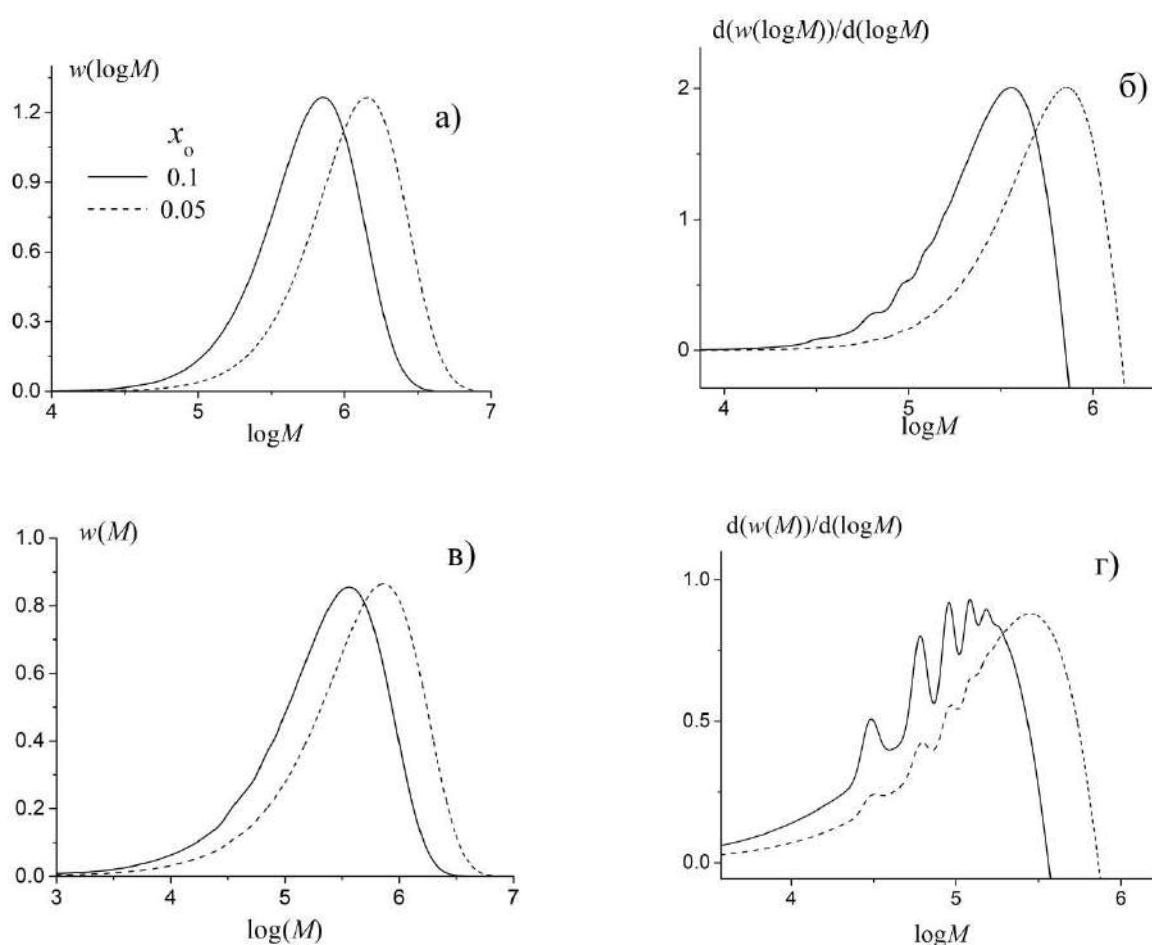


Рис. 2.5. ММР, представленные в форме $w(\log M)$ (а) и $w(M) = w(\log M)/M$ (в), и кривые их дифференцирования (б) и (г), соответственно, рассчитанные для полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С для различных x_0 . Для расчетов выбраны параметры $t_d = 0.1$ с, $k_p = 327$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $k_t = 4.0 \times 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $[M] = 9.354$ моль·л⁻¹, $\sigma = 0.04$ и $\rho = x_0^2/(k_t t_d)$.

наблюдать некую волнообразность без отсутствия пиков, пригодных для определения k_p . Интересно, что если вместо логарифмической функции распределения $w(\log M)$ рассмотреть весовую функцию распределения $w(M)$ (что, по сути, сводится делению $w(\log M)$ на M ; при этом в качестве абсциссы вместо M выбран $\log M$ как для $w(\log M)$), то оба распределения,

показанные на рис. 2.5в, показывают пики на кривой дифференцирования (рис. 2.5г). Две причины ответственны за особенности распределений на рис. 2.5. Во-первых, пики расположены в области распределения $w(\log M)$ с сильным наклоном, и, во-вторых, слабая интенсивность пиков, которая становится тем меньше, чем меньше x_0 . Уменьшение наклона распределения в той области, где расположены пики, приводит к "проявлению" пиков на кривой дифференцирования при переходе от распределения $w(\log M)$ к распределению $w(M)$.

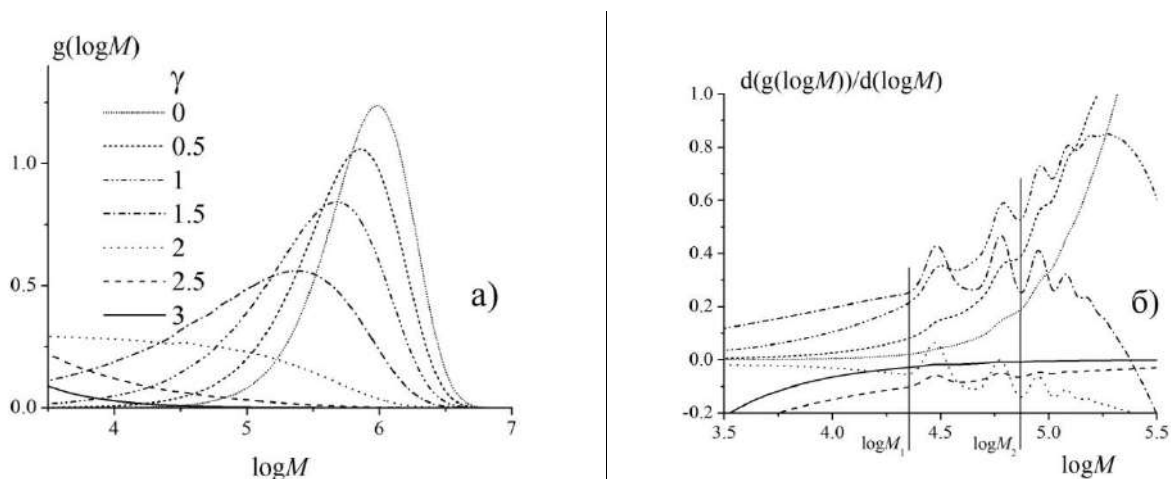


Рис. 2.6 Нормированные распределения $g(\log M)$ (а) и кривые их дифференцирования (б), рассчитанные для полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С в условиях полимеризации с $x_0 = 0.063$ для различных γ . В качестве механизма обрыва цепи выбрано диспропорционирование радикалов ($\delta = 1$). Остальные кинетические параметры выбраны следующими: $k_p = 327 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, $k_t = 4.0 \times 10^7 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, $[M] = 9.354 \text{ моль·л}^{-1}$, $\sigma = 0.04$, $y_0 = 306$. Вертикальные линии указывают на значения M_1 и M_2 для применения соотношения (2.15).

Следует отметить, что пики и на распределении $w(M)$ все еще находятся в области с некоторым наклоном, как показано на рис. 2.5в. Для того, чтобы выбрать удобный наклон выбранной области распределения, предложено гамма-распределение $g(\log M)$, определяемое соотношением

$$g(\log M) = \frac{w(\log M)}{M^\gamma}, \quad (2.14)$$

где выбор γ позволяет регулировать наклон в распределении. Заметим, что распределения, показанные на рис. 2.5в можно рассматривать как распределения $g(\log M)$ с $\gamma = 1$. Аналогом числовой функции распределения $n(M)$ можно считать распределения $g(\log M)$ с $\gamma = 2$, если выбрать в качестве абсциссы M вместо $\log M$. На рис. 2.6 показано, как в зависимости от значения γ меняется распределение.

Анализ рис. 2.5 и рис. 2.6 свидетельствует о возможности определения k_p , если даже $w(\log M)$ не показывает на кривой дифференцирования периодическую структуру, необходимую для такого определения. Если интенсивность периодической структуры слаба, то только

тщательный выбор значения γ позволит обнаружить эту структуру. Условием такого тщательного выбора является расположение структуры на такой области ММР, которая в максимальной степени была горизонтальной оси абсцисса. Предполагая, что такую область можно сформировать в распределении $g(\log M)$ соответствующим выбором γ , попробуем найти это значение. Известно, что для режима полимеризации в пределе слабого обрыва цепи основа ММР, на которой локализована слабая периодическая структура, хорошо описывается известными для стационарной полимеризации аналитическими выражениями при непрерывном иницировании со скоростью $v_{in} = \rho/t_d$ [104]. Числовая функция распределения этой основы $n(L)$ по длине цепи L пропорциональна a^L и La^L для случая обрыва цепи путем диспропорционирования и рекомбинации радикалов, соответственно (где $a = [1 + (k_t[R_{av}]/(k_p[M]))]^{-1}$) [59,104]. Так как $w(\log M)$ пропорциональна $n(L)L^2$ получаем, что основа $w(\log M)$ распределений при полимеризации в режиме слабого обрыва цепи пропорциональна $a^L L^2$ и $a^L L^3$ для случая обрыва цепи путем диспропорционирования и рекомбинации радикалов, соответственно. Следовательно, если выбрать $\gamma = 2$ и 3 , соответственно, то распределения при обоих механизмах обрыва цепи будут пропорциональной a^L , и, следует ожидать, что распределение $g(\log M)$ при таких значениях γ будет близка к горизонтальной линии, так как a^L - слабо убывающая степенная функция. Если при полимеризации мономера одновременно присутствуют оба механизма обрыва цепи, то константу γ можно выбрать равной $2+(1-\delta)$.

Кроме такого аналитического подхода в выборе γ можно также предложить следующий универсальный подход. Если примерно известно область локализации периодической структуры (между молекулярными массами M_1 и M_2), то γ можно выбрать из условия $g(\log M_1) = g(\log M_2)$, означающего, что ординаты распределения $g(\log M)$ в точках M_1 и M_2 лежат на параллельной оси абсцисс прямой. В соответствии с этим условием γ находится по соотношению

$$\gamma = \frac{\ln(w(\log M_2)/w(\log M_1))}{\ln(M_2/M_1)} \quad (2.15)$$

Можно указать на следующие достоинства такого способа выпрямления выбранной области распределения. Во-первых, он не зависит от механизма обрыва цепи; во-вторых, устраняется даже наклон степенной зависимости a^L . Для выбора молекулярных масс M_1 и M_2 при рассмотрении ММР можно предложить следующую процедуру. Вначале рассмотреть это распределение для различных γ , как показано на рис.2.6. Если, как на этом рисунке, при $\gamma > 0$ обнаруживается периодическая структура, то в качестве M_1 можно рекомендовать точку, на которой кривая дифференцирования распределения начинает свой резкий рост к своему первому пику. А в качестве M_2 рекомендуется точка, соответствующая минимуму между

вторым и третьим пиками. Такой подход позволил оценить $\gamma = 1.92$ для распределения, рассмотренного на рис. 2.6. Это значение близко к значению 2, полученному выше для обрыва цепи путем диспропорционирования радикалов; заметим, что этот механизм обрыва использовался для расчета распределений на рис. 2.6.

Периодическая структура проявляется в ММР, рассчитанных для разных γ (на рис. 2.6). Сравнивая значения k_p , определенные от этих распределений, со значением, использованным для расчета распределения $w(\log M)$, получено следующее. Обнаружилось, что хотя распределение $g(\log M)$ с $\gamma = 2$ выдает хорошее по точности значение значений k_p ($318.4 \text{ л·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$), тем не менее, наиболее точное значение получено от распределения с $\gamma = 1.5$ ($k_p = 324.0 \text{ л·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$). В работе [232] был проведен более общий анализ по точности значений k_p в зависимости от γ для распределений $g(\log M)$, рассчитанных для различных значениях x_0 , δ и σ . Этот анализ показал, что независимо от значений x_0 и σ выбор $\gamma = 1.0$ дает наиболее точное значение k_p для случая обрыва цепи рекомбинацией радикалов. Для случая обрыва цепи диспропорционированием радикалов выбор $\gamma = 1.0$ является также наилучшим, если $x_0 = 0.2$; но при более низких значениях x_0 (например, при $x_0 = 0.063$ и 0.02) наиболее точные выходные значения k_p получаются при $\gamma = 1.5$. Эти результаты свидетельствуют, что точность определения k_p зависит от выбора значения γ .

Таким образом, разработанные выше аналитические подходы для определения γ дают возможность обнаружить периодическую структуру в распределении, позволяющую определить k_p с удовлетворительной точностью; но наилучшая точность определения этой константы достигается при использовании меньших (по сравнению со значениями от этих аналитических подходов) значений γ .

Расчеты показывают, что при достаточно большом значении y_0 ($y_0 \geq 30$) практически любая слабая по интенсивности периодическая структура, скрытая в $w(\log M)$ распределении, полученном в режиме полимеризации в режиме слабого обрыва цепи, проявляется путем применения трансформации (2.14) этого распределения с константой γ , определяемой по соотношению (2.15). И, применяя к этой структуре процедуру PLP-SEC метода, k_p определяется с удовлетворительной точностью. Но слабая периодическая структура, которая таким образом легко проявляется при теоретическом подходе, на самом деле не может быть обнаружена на практике, если амплитуды этой структуры сравнима с амплитудой шума ГПХ. Так как трансформация (2.14) не меняет соотношения сигнал/шум. То есть предел применимости PLP-SEC метода при полимеризации в режиме слабого обрыва цепи определяется не существованием некоего предельного значения x_0 , а определяется уровнем шума используемого

ГПХ. И чем меньше этот уровень, тем для меньшего значения x_0 может быть применен PLP-SEC метод.

2.4.1.4. Определение k_p при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи

Рассмотрим далее другой предельный случай – полимеризацию в режиме сильного обрыва цепи. Ранее на границе этого режима ($x_0 = 5$) расчеты показали (распределения Ва и кривые их дифференцирования Вб на рис 2.4), что PLP-SEC метод может быть уверенно применен для полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С, если значение y_0 достаточно велико ($y_0 \geq 30$). Далее рассмотрим $w(\log M)$ распределения для более высоких значений x_0 ; эти распределения, рассчитанные для $x_0 = 10$ и 22.4, приведены на рис.2.7 вместе с кривыми их дифференцирования. На этих кривых виден как ярко выраженный первый пик, так и заметный второй пик, свидетельствующий, что PLP-SEC метод может быть применен для полимеризации при выбранных больших значениях x_0 . В общем случае метод может быть применен для любого разумно большого x_0 , если обрыв цепи происходит полностью или частично путем рекомбинации радикалов ($\delta < 1$) при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи. Этой

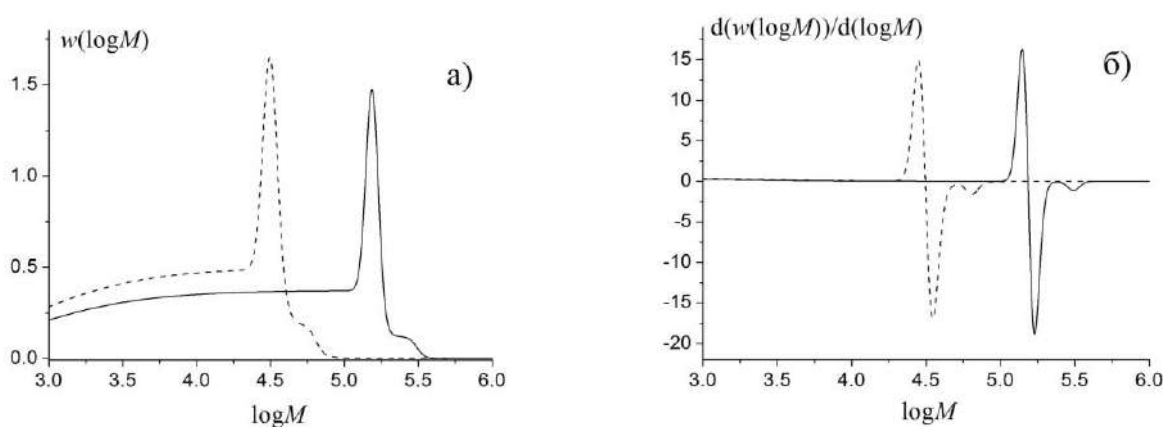


Рис. 2.7. Нормированные распределения (а) и кривые их дифференцирования для полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С в пределе сильного обрыва цепи для $t_d = 0.1$ с (пунктирная линия, $x_0 = 10$) и 0.5 с (сплошная линия, $x_0 = 22.4$). Остальные кинетические параметры выбраны следующими: $\rho = 2.5 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹, $k_p = 327$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $k_t = 4.0 \times 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $[M] = 9.354$ моль·л⁻¹, $\delta = 0.7$ и $\sigma = 0.04$.

возможности имеется следующее объяснение. Во-первых, в момент появления очередного лазерного импульса, концентрация радикалов, созданных предыдущим импульсом, равна $1/(k_t t_d)$; обрыв большинства этих радикалов в результате взаимодействия с радикалами, созданными новым лазерным импульсом, приведет к появлению сильного пика в ММР независимо от значения ρ ; за время t_d радикалы успевают дорасти до длины цепи L_1^{PLP} и,

поэтому, из-за их быстрого обрыва указанный пик локализован на длине цепи L_1^{PLP} . Во-вторых, до появления нового импульса радикалы, созданные предыдущим импульсом, также обрываются, взаимодействия друг с другом и создают “фоновое” распределение; при этом при обрыве радикалов, имеющих длину цепи L , путем рекомбинации радикалов образуются неактивные макромолекулы с длиной цепи $2L$; следовательно, фоновое распределение будет простирается до длины $2L_1^{\text{PLP}}$; на этой длине фоновое распределение претерпевает резкий спад из-за того, что концентрация радикалов, созданных предыдущим импульсом, резко уменьшается из-за взаимодействия с радикалами, созданными новым импульсом; этот резкий спад будет создавать на кривой дифференцирования второй заметный пик; в результате, как показано на рис.2.7б, на кривой дифференцирования распределения присутствуют два пика примерно на длинах цепи L_1^{PLP} и $2L_1^{\text{PLP}}$, что удовлетворяет требованиям ИЮПАК по применению PLP-SEC метода. С другой стороны, если, в соответствии с этими требованиями, определить k_p по первому максимуму на кривой дифференцирования, то от распределений на рис 2.7 эта

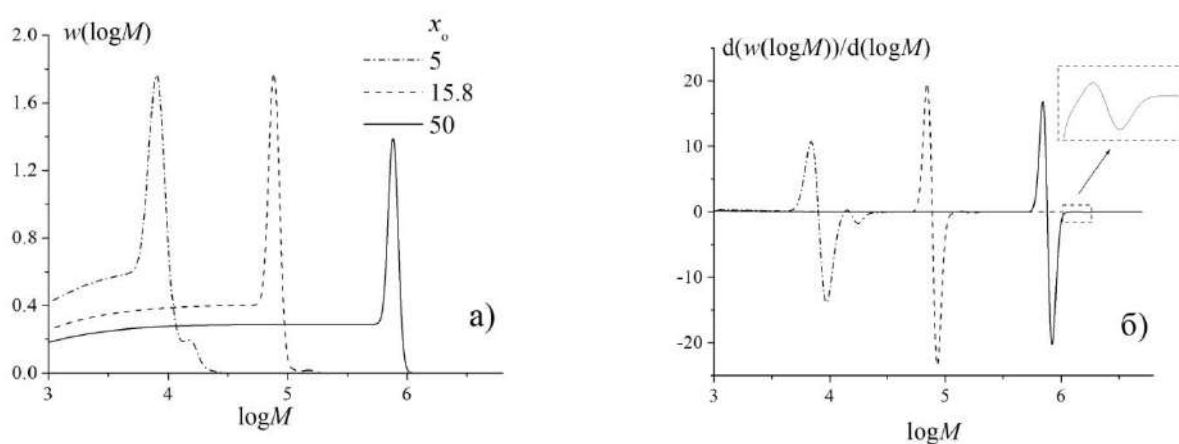


Рис. 2.8. Нормированные распределения (а) и кривые их дифференцирования для полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С в пределе сильного обрыва цепи для разных значений x_0 и для обрыва цепи путем диспропорционирования радикалов ($\delta = 1$). Период облучения выбран равным $t_d = x_0^2/(k_t\rho)$ с $\rho = 2.5 \times 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$; остальные параметры выбраны такими же, как в подписи для рис. 2.7.

константа получается равной 300.0 и 296.4 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ для $x_0 = 10$ и 22.4, соответственно. Эти значения почти на 10 % меньше, чем входное значение, 327.0 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. А с максимумы распределений дают значения 333.6 и 327.5 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, соответственно, что намного ближе к входному значению. Этот результат, в соответствии с которым максимумы распределений, полученных в режиме сильного обрыва цепи, выдают более точные значения k_p по сравнению со значениями от первого пика на кривой дифференцирования, согласуется с теми, что получены в работах [192, 229, 232, 431].

Далее рассмотрим отдельно случай обрыва цепи путем диспропорционирования ($\delta = 1$), так как в этом случае отсутствует та причина появления второго пика в распределениях, что характерна для случая обрыва цепи путем рекомбинации при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи, как показано выше. Распределения, рассчитанные для условий полимеризации с $x_0 = x_0^{\max} = 5$, $x_0 = \sqrt{10}x_0^{\max}$ и $x_0 = 10x_0^{\max}$, показаны на рис.2.8. Для всех распределений второй пик существует на кривой дифференцирования, хотя для случая полимеризации с $x_0 = 10x_0^{\max}$ визуально этот пик не виден, он обнаруживается при увеличении масштаба, как показано на рисунке. Причина появления второго пика состоит в том, что имеет место обрыв большинства радикалов, созданных вторым по очереди предыдущим импульсом и имеющих концентрацию $\frac{1}{\rho(k_t t_d)^2} = \frac{1}{x_0 k_t t_d}$ к моменту появления нового импульса [235].

Таким образом, даже для случая обрыва цепи диспропорционированием при полимеризации в режиме сильного обрыва второй пик существует из-за слабого наклона распределения в области локализации этого пика, и PLP-SEC метод может быть применен. Для визуализации слабого второго пика на кривой дифференцирования распределения можно также предложить преобразование (2.14) с отрицательным значением γ . При этом, если амплитуда слабого пика сравнима с амплитудой шума ГПХ, то различить пик не удастся. То есть и в рассмотренном случае $\delta = 1$ предел применимости PLP-SEC метода при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи определяется не существованием некоего предельного значения x_0 , а определяется уровнем шума используемого ГПХ. И чем меньше этот уровень, тем для большего значения x_0 может быть применен PLP-SEC метод.

2.4.1.5. Анализ экспериментального распределения

На рис. 2.9 сплошной линией приведено $w(\log M)$ распределение (а) для сополимеризации акриловой кислоты и акриламида в воде при температуре 25 °С. Кривая дифференцирования этого распределения (б) не содержит периодическую структуру. При использовании преобразования (2.14) с $\gamma = 1$ на кривой проявляется два пика (рис. 2.9), но полученная структура из двух этих пиков оказывается “непериодической”, так как оказывается, что отношение $L_1^{\text{PLP}}/L_2^{\text{PLP}}$ для этих пиков равно 0.33 вместо ожидаемого 0.5. Применение преобразования (2.14) с соотношением (2.15) (при этом получается $\gamma = 1.815$) позволяет обнаружить третий пик на кривой дифференцирования. Игнорируя первый пик как не относящегося к периодической структуре, рассмотрим последующие два пика. Для них $L_1^{\text{PLP}}/L_2^{\text{PLP}} = 0.46$, что позволяет предположить, что эти два пика являются периодической

структурой. И по этим пикам константа роста цепи получена равной $53\,800\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Для того, чтобы удостовериться, что полученный результат является неслучайным, экспериментальный образец вторично был использован ГПХ. Был проведен дополнительный эксперимент (при этом количество лазерных импульсов было уменьшено в два раза), и полученный экспериментальный образец два раза использовался на ГПХ. Во всех этих трех новых случаях, как распределения, так и кривые их дифференцирования были схожи с теми, что приведены на рис. 2.9 и значения определяемых k_p были близки к $53\,800\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ [232]. Полученный результат подтверждает не только важность использования преобразования (2.14), но необходимость контроля получаемой структуры отношением $L_1^{\text{PLP}}/L_2^{\text{PLP}}$.

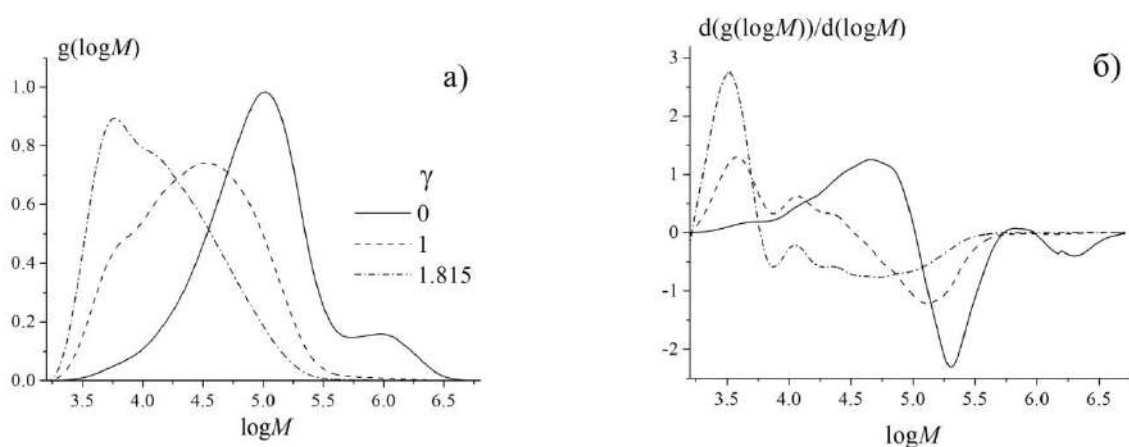


Рис.2.9. Нормированные распределения (а) и их кривые дифференцирования для сополимеризации акриловой кислоты и акриламида ($f_{\text{AA}}/f_{\text{AAm}} = 1$) в воде (10 мас.% мономеров) при температуре 25 °С. Initiator – LiTPO ($[I] = 10^{-3}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$), $N = 300$, $f = 500\text{ Гц}$ и $E_p = 3\text{ мДж}$.

2.4.2. Влияние различных реакций на применимость PLP-SEC метода

Рассмотрим далее псевдостационарную полимеризацию, инициируемую импульсно-периодическим излучением, при наличии новой реакции в дополнение тем, которые приведены на схеме 1.1. Если эта реакция влияет на концентрацию вторичных радикалов, то для такой неклассической полимеризации при выполнении условия

$$t_r \geq t_d \quad (2.16)$$

(где t_r – время жизни растущих радикалов из-за влияния реакции) в фотополимерной композиции будет существовать достаточное количество вторичных радикалов, обрыв которых создает периодическую структуру в ММР для определения k_p . Если t_r меньше t_d , то растущие радикалы, созданные очередным лазерным импульсом, практически не доживают до t_d и, следовательно, в системе будут отсутствовать радикалы, чей обрыв создал бы периодическую

структуру в ММР. Условие (2.16) впервые введено для полимеризации в присутствии реакции передачи цепи на специальный агент А в работе [71], используя время жизни $t_r = t_{tr} = 1/(k_{tr}[A])$; здесь в диссертации это условие обобщено для других реакций. Далее в качестве примера рассмотрим случай импульсно-периодического инициирования полимеризации с одновременным присутствием непрерывной составляющей v_i^c . На рис 2.10 приведены рассчитанные по соотношениям (1.23) ММР (а) и кривые их дифференцирования (б) для полимеризации стирола при 70 °С при импульсно-периодическом инициировании с периодом облучения 1 сек с разным уровнем v_i^c . На распределении, приведенной сплошной линией,

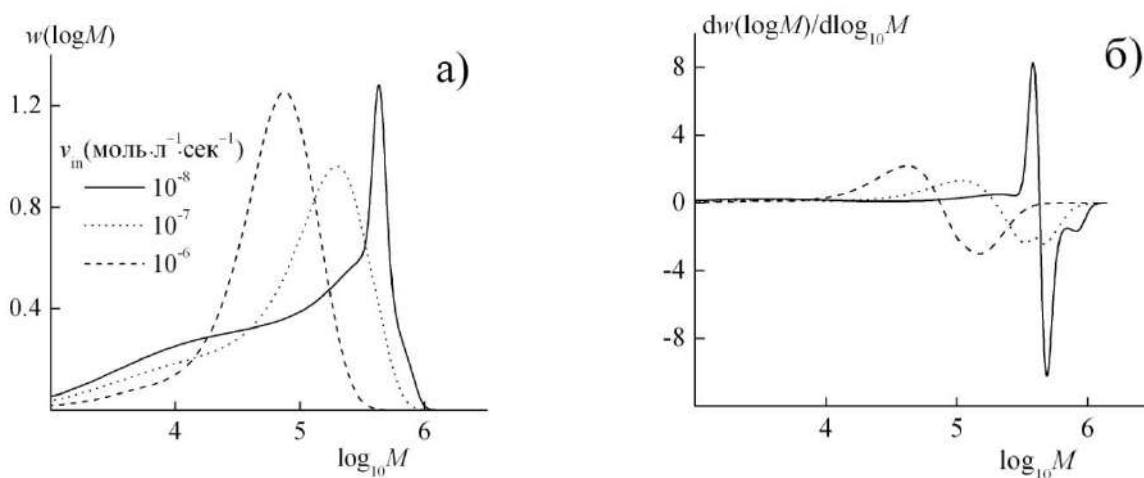


Рис. 2.10. Нормированные ММР (а) и кривые их дифференцирования (б) для полимеризации стирола при температуре 70 °С при импульсно-периодическом и непрерывном инициировании для разных скоростей v_{in} непрерывной составляющей инициирования. Рассчитаны по для $k_p = 499.0 \text{ л·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$, $k_t = 1.25 \times 10^8 \text{ л·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$, $[M] = 8.239 \text{ моль·л}^{-1}$, $t_d = 1 \text{ с}$, $\delta = 0.125$, $\sigma = 0.05$, $\rho = 2 \times 10^{-6} \text{ моль·л}^{-1}$.

первый пик резко выражен с соответствующей периодической структурой на кривой дифференцирования, удовлетворяющей критериям ИЮПАК по применению PLP-SEC метода.

Для этого распределения время жизни радикала из-за наличия непрерывной составляющей инициирования $t_r \approx (k_t v_i^c)^{-0.5} \approx 0.9 \text{ с}$, то есть близко к значению периода облучения $t_d = 1 \text{ с}$. Для других распределений $t_r \approx 0.3$ и 0.09 с для скоростей инициирования $v_{in} = 10^{-7}$ и $10^{-8} \text{ л·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$, соответственно. И на этих распределениях периодическая структура отсутствует, хотя на кривой дифференцирования распределения, полученного для $v_{in} = 10^{-7} \text{ л·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$, можно обнаружить слабый первый пик периодической структуры. Но даже применение преобразования (2.14) не позволяет обнаружить второй пик. Таким образом, при указанных условиях полимеризации стирола влияние непрерывной составляющей инициирования на ММР является существенным, а PLP метод определения k_p применим для

скоростей инициирования $v_i \leq 10^{-8}$ л·моль⁻¹·с⁻¹, что соответствует выполнению неравенства (2.16).

Рассмотрим поведение периодической структуры в предельных режимах полимеризации при наличии дополнительной реакции. Из-за слабости периодической структуры в ММР при полимеризации в режиме слабого обрыва цепи t_r должно быть заметно больше, чем t_d . Например, расчеты для полимеризации метилметакрилата в этом режиме с $x_0 = 0.2$ при температуре 25 °С в присутствии передачи цепи А показали [232], что только при $t_r = (k_{trA}[A])^{-1} \geq 2.2t_d$ появляется периодическая структура; при этом вблизи $t_r = 2.2t_d$ структура выявлена с использованием преобразования (2.14). С другой стороны, из-за сильной выраженности первого пика для полимеризации в режиме сильного обрыва цепи ($x_0 = 5$) применение (2.14) позволило обнаружить периодическую структуру при полимеризации с $t_r = \geq 0.17t_d$. Эти особенности применения (2.16) следуют учитывать при использовании PLP-SEC метода в присутствии различных реакций. Таким образом, неравенство (2.16) является “усредненным” (при $x_0 = 1$ периодическая структура получена для полимеризации с $t_r \geq 0.7t_d$) и имеет свои особенности при применении для полимеризации в режимах слабого и сильного обрыва цепи.

2.4.3. PLP-SEC метод при наличии зависимости кинетических параметров от длины цепи

Исследования подтвердили применимость PLP-SEC метода при наличии зависимости от длины цепи как константы роста [82, 252, 236], так и константы обрыва [60, 82, 87-88, 235-236] цепи. Далее, при рассмотрении зависимости константы роста от длины цепи L использован общепринятый подход, в соответствии с которым эта зависимость учитывается только для коротких радикалов в соответствии с выражением [238]:

$$k_p^L = k_p \left[1 + C_1 \exp \left(-\frac{\ln(2)}{i_{1/2}} (L-1) \right) \right], \quad (2.17)$$

(здесь k_p – константа роста цепи для длинных радикалов (по сути, эта та константа, которая определяется по PLP-SEC методу), C_1 и $i_{1/2}$ – параметры, которые характеризуют зависимость k_p^L от длины цепи L), а зависимостью длинных радикалов пренебрегают (ниже эта зависимость будет рассмотрена подробнее).

Для константы скорости обрыва радикалов, имеющих одну и ту же длину цепи L , зависимость от этой длины часто описывается композитной моделью [239]:

$$k_t^{LL} = k_t^{11} L^{-\alpha_s}, \quad L \leq L_c \quad (2.18a)$$

$$k_t^{LL} = k_t^{11} L_c^{(-\alpha_s + \alpha_L)} L^{-\alpha_L} = k_t^0 L^{-\alpha_L}, \quad L \geq L_c \quad (2.18b)$$

В этих выражениях $k_t^{1,1}$ - константа обрыва радикалов, состоящих из одного мономера, α_s и α_L – экспоненты для коротких и длинных длин цепи, а L_f – длина цепи, отделяющая радикалы, обрыв которых контролируется диффузией их центра массы ($L \leq L_f$), от радикалов, для которых обрыв определяется диффузией их сегментов. Константа обрыва радикалов, которые имеют разные длин цепей L_1 и L_2 определяют с использованием так называемого “геометрического” усреднения: $k_t^{L_1, L_2} = \sqrt{k_t^{L_1, L_1} k_t^{L_2, L_2}}$.

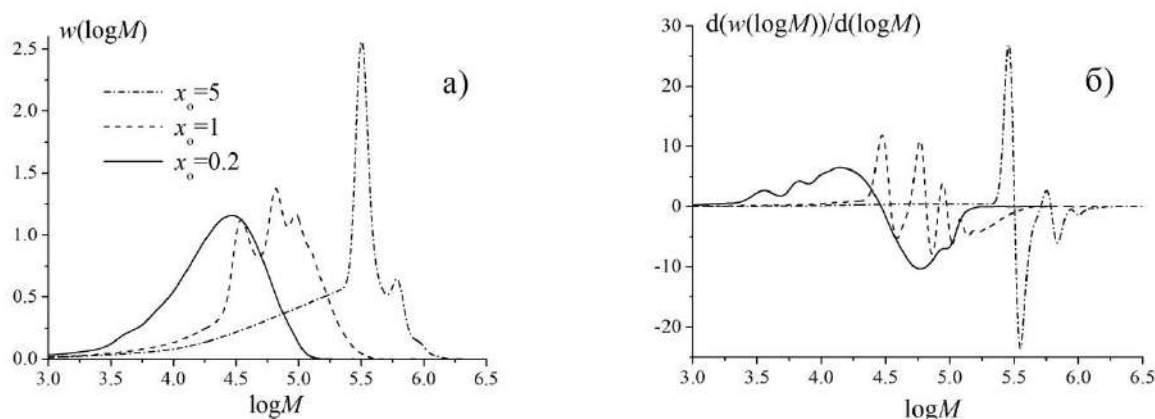


Figure 2.11. Нормированные ММР (а) и кривые их дифференцирования (б) для полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С в режиме слабого обрыва цепи ($f = 100$ Гц, $\rho = 10^{-7}$ моль·л $^{-1}$), в промежуточном режиме ($f = 10$ Гц, $\rho = 2.5 \times 10^{-7}$ моль·л $^{-1}$) и в режиме сильного обрыва цепи ($f = 1$ Гц, $\rho = 6.25 \times 10^{-7}$ моль·л $^{-1}$) с учетом зависимости констант роста и обрыва от длины цепи (параметры зависимости приведены в тексте). Для расчетов кинетические параметры выбраны равными $k_p = 327$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $[M] = 9.354$ моль·л $^{-1}$, $\delta = 0.7$ и $\sigma = 0.04$.

При наличии зависимости кинетических параметров от длины цепи возникает необходимость уточнения параметров x_o и y_o , введенных ранее. Если k_p^L меняется только для радикалов с короткими длинами цепи, то с учетом того, что для обнаружения периодической структуры необходимо выполнение условия $y_o > 10$, имеет смысл оставить определение $y_o = k_p[M]t_d$, где $k_p = \text{const}$. Если же учитывать зависимость скорости роста от длины цепи для $L \geq 10$, то $y_o = k_p^L[M]t_d$. А для параметра $x_o = \sqrt{k_t \rho t_d}$ рекомендуется использовать среднюю константу $\langle k_t \rangle$ вместо k_t . Значение $\langle k_t \rangle$, определяемое выражением

$$\langle k_t \rangle = \frac{\sum_{L_1, L_2=1}^{\infty} k_t^{L_1, L_2} [R_{L_1}] [R_{L_2}]}{\left(\sum_{L_1=1}^{\infty} [R_{L_1}] \right)^2} \quad (2.19)$$

($[R_L]$ – концентрация радикала с длиной цепи L), сильно зависит от условий полимеризации, инициированной импульсно-периодическим излучением, вплоть до периодического изменения с периодом t_d [60]. Далее используем упрощенный подход с выбором $\langle k_t \rangle = 4 \times 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что позволяет сравнить приведенные далее результаты расчетов с теми, которые получены без учета зависимости констант от длины цепи. Этот выбор соответствует константе обрыву радикалов, длина цепи которых примерно равна 1000 для полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С. На рис. 2.11 приведены распределения, рассчитанные для граничных значений этой полимеризации в режимах слабого и сильного обрыва цепи ($x_0^{\min} = 0.2$ и $x_0^{\max} = 5$, соответственно) и для промежуточного режима полимеризации ($x_0 = 1$). Для расчетов был использован пакет программ PREDICI [76, 79]. При этом в соответствии с результатами работ [53, 240] для полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С параметры для зависимости константы обрыва цепи выбраны равными $\alpha_s = 0.65$, $\alpha_L = 0.16$, $L_f = 100$ и $k_t^{1,1} = 1.15 \times 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. А для зависимости (2.17) кинетические параметры выбраны равными $k_p = 327 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $C_1 = 10$ и $i_{1/2} = 1$ в соответствии с результатами работы [241]. По рассчитанным временным зависимостям суммарной концентрации радикалов определялись значения $[R_m^{\text{ps}}]$ и $\beta_0 = \rho/[R_m^{\text{ps}}]$. Для $x_0 = 0.2$, 1 и 5 получено $\beta_0 = 0.248$, 0.680 и 0.961, соответственно. Следует отметить, что эти значения отличаются от тех, что были получены ранее (0.181, 0.618 и 0.963, соответственно) без учета зависимости кинетических параметров от длины цепи. Также сравнение распределений на рис. 2.4 и 2.11, рассчитанных для одинаковых условий полимеризации, показывает, что периодическая структура при наличии зависимости кинетических параметров от длины цепи лучше выражена. Две причины ответственны за такое улучшение. Во-первых, наличие высокой вероятности обрыва радикалов непосредственно после момента появления новых радикалов, созданных очередным лазерным импульсом, что способствует резкой выраженности пика. И, во-вторых, значительное снижение вероятности обрыва радикалов непосредственно до момента появления этих новых радикалов, что способствует сохранению радикалов.

Для распределения, рассчитанного для $x_0^{\min} = 0.2$ и $f = 100 \text{ Гц}$ (рис. 2.11), по процедуре PLP-SEC метода, было определено $k_p = 384.2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что примерно на 17.5 % выше значения $327 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. С другой стороны, в соответствии с соотношением (2.17), для радикалов с длиной цепи $y_0 \approx 30$ (для этого значения рассчитано указанное распределение на рис. 2.11) константа роста цепи практически равна $327 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Этот результат свидетельствует о влиянии зависимости константы роста от длины цепи коротких радикалов на

определяемые по PLP-SEC методу значения констант роста цепи при $y_0 < 100$. Далее это влияние будет рассмотрено подробнее, как фактор, влияющий на точность определения k_p .

Длина цепи L растущего радикала с учетом зависящей от длины цепи константы роста k_p^L определяется интегрированием уравнения:

$$\frac{dL}{dt} = k_p^L [M] \quad (2.20)$$

Решение (2.20) для начального условия $L|_{t=0} = 0$ приводит к аналитической или численной функции

$$L = \psi(t) \quad (2.21a)$$

и к обратной функции

$$t = \varphi(L). \quad (2.21b)$$

В соответствии с соотношением (2.21a) при наличии зависимости константы роста от длины цепи при применении PLP-SEC метода в MMP пики периодической структуры следует ожидать на длинах цепи [236]

$$L_j^{PLP} = \psi(jt_d) \quad , j = 1, 2, \dots \quad (2.22)$$

С одной стороны, казалось бы, в соответствии с (2.22) PLP-SEC метод может быть использован для нахождения неявной функции $\psi(t)$ путем аппроксимации экспериментальных точек L_j^{PLP} и определения зависящих от длины цепей констант k_p^L в соответствии с соотношением [236]

$$k_p^{\psi(t)} = \frac{1}{[M]} \frac{d\psi(t)}{dt} \quad (2.23)$$

(это соотношение получается путем дифференцирования (2.21a) и использования (2.20)). С другой стороны, как было отмечено выше, PLP-SEC метод не применим для $y_0 \leq 10$, что фактически полностью исключает применение этого метода для определения зависящих от длины цепи констант k_p^L , описываемых соотношением (2.17). Тем не менее, следует отметить, что, если применение другого метода позволяет определить временную зависимость длины растущей цепи, то путем дифференцирования этой зависимости можно определить зависящие от длины константы роста цепи в соответствии с (2.23).

Интегрируя соотношение (2.20) получаем [236]

$$\int_0^{L_1^{\text{PLP}}} \frac{dL}{k_p^L} = j[M]t_d \quad . \quad (2.24)$$

В соответствии с этим выражением, при применении PLP-SEC метода первый пик в распределении дает следующее значение k_p^{PLP} [236]

$$k_p^{\text{PLP}} = L_1^{\text{PLP}} / \int_0^{L_1^{\text{PLP}}} \frac{dL}{k_p^L} \quad (2.25)$$

Используя соотношение (2.17) с $C_1 = 10$ и $i_{1/2} = 1$ получено соотношение

$$k_p^{\text{PLP}} = k_p \frac{L_1^{\text{PLP}} \ln 2}{\ln(2^{L_1^{\text{PLP}}} + 10) - \ln 11} \quad (2.26)$$

Зависимость k_p от длины цепи коротких радикалов действительно сказывается на значении k_p^{PLP} до $L_1^{\text{PLP}} = y_0 = 100$. В соответствии с (2.26), отличие k_p^{PLP} от k_p выше 10 % до $L_1^{\text{PLP}} = 39$. При $L_1^{\text{PLP}} > 100$ этим отличием, которое меньше 3.6 %, можно пренебречь.

2.4.4. Подход группы Olaj для улучшения точности определения k_p

Следует уделить внимание интересным работам [242-246] группы Olaj, направленным также на улучшение точности определения k_p по PLP-SEC методу. В работах [242] и [245] для отношений $L_1^{\text{PLP}}/L_{\text{inf},l}$ и $L_1^{\text{PLP}}/L_{\text{max}}$ (где $L_{\text{inf},l}$ и L_{max} – длины цепей, соответствующие точке перегиба на левой стороне первого пика в распределении $w(\log M)$ и максимуму этого пика, соответственно; $L_1^{\text{PLP}} = k_p[M]t_d$ в соответствии с выражением (1)) путем расчета для случая псевдостационарной полимеризации в различных условиях определены линейные зависимости от параметра $\log^2(\delta_E) - \log^2(\delta_T)$ (который, в свою очередь, зависит от уширения Пуассона, ГПХ уширения и кинетических параметров полимеризации). При этом, значения δ_E и δ_T определялись по соотношениям

$$\delta_E = \frac{L_{\text{inf},l}}{L_{\text{inf},r}} \quad , \quad (2.27a)$$

$$\delta_T = 10^{\sqrt{\log^2 \delta_p + 4\sigma^2}} \quad , \quad (2.27б)$$

$$\delta_p = \frac{L_{\text{max}} - \sqrt{L_{\text{max}}}}{L_{\text{max}} + \sqrt{L_{\text{max}}}} \quad , \quad (2.27в)$$

где $L_{inf,r}$ - длина цепи, соответствующая точке перегиба на правой стороне первого пика в распределении, σ - параметр ГПХ уширения. Полученные зависимости для $L_1^{PLP}/L_{inf,l}$ и L_1^{PLP}/L_{max} позволяют уменьшить систематическую погрешность в определении k_p до 1 %. В работе [243] для $L_1^{PLP}/L_{inf,l}$ и L_1^{PLP}/L_{max} рассмотрены также зависимости от параметров $\frac{\delta_E - 1}{\delta_T - 1} - 1$ и $\frac{\ln(\delta_E)}{\ln(\delta_T)} - 1$ практически с тем же самым эффектом для точности определения k_p . Этот подход

был также расширен с учетом наличия не только первого пика в ММР, но и других [244]. В работе [246] указанные зависимости рассмотрены для числовой функции распределения $n(M)$.

Данный подход уменьшения систематической погрешности при определении k_p не получил применения другими исследователями. Недостатком данного подхода является тот факт, что он применим для распределений, для которых должен существовать пик, по которому определяются $L_{inf,l}$, $L_{inf,r}$ и L_{max} . Поэтому авторы рассматривали данный подход для диапазона $x_0 > 0.56$. То есть для широкого диапазона значений $x_0 \leq 0.56$, включая полимеризацию в режиме слабого обрыва цепи, подход не рассматривался из-за отсутствия необходимого пика в распределении. С учетом вышеизложенной теории преобразование (2.14), возможно, позволит получить выраженный пик и для более низких значений x_0 и, следовательно, применить данный подход для этих значений; такие исследования по уменьшению x_0 пока не проводились.

2.4.5. Влияние повышения температуры на точность определения k_p PLP-SEC методом

Известно, что реакция роста цепи является экзотермической реакцией, и, поэтому, при полимеризации в фотополимерной композиции выделяется теплота. Для удаления этой теплоты и поддержки кюветы с фотополимерной композицией при определенной температуре в экспериментах используется термостат; как правило, при применении PLP-SEC метода константа рассматривается измеренной при температуре термостата. В отсутствии удаления термостатом выделенной теплоты при полимеризации следует ожидать следующего увеличения температуры:

$$\Delta T = \frac{1}{M_M C_p} \left(\gamma(-\Delta H_p) + \frac{\int_0^{t_f} q dt}{[M_0]} \right) = \zeta_T \gamma + \frac{\int_0^{t_f} q dt}{[M_0] M_M C_p} . \quad (2.28)$$

Здесь $\gamma = ([M]_0 - [M])/[M]_0$ - относительная конверсия мономера, $(-\Delta H_p)$ - теплота полимеризации, C_p - теплоемкость мономера, $[M_0]$ - начальная концентрация мономера, M_M - молекулярная масса мономера. Первый член в (2.28) учитывает выделение теплоты из-за

полимеризации. Второй член учитывает другие источники теплоты (например, высвобождение поглощенной мономером лазерной энергии в результате безызлучательной релаксации) с плотностью $q(t)$ в единицу времени; плотность интегрируется по времени от начала полимеризации до времени полимеризации t_f .

Параметр $\zeta_T = (-\Delta H_p)/C_p M_M$ характеризует температурный эффект выделяемой при полимеризации теплоты для выбранного мономера. Значение этого параметра тем выше, чем меньше молекулярная масса мономера. Далее будут представлены результаты исследований полимеризации двух мономеров с малыми молекулярными массами - винилацетата ($M_M = 86.09$ г/моль) и акриловой кислоты ($M_M = 72.06$ г·моль⁻¹). Параметры ζ_T для этих мономеров близки по значению (равны 567 °С и 538 °С для винилацетата и акриловой кислоты, соответственно), поэтому температурный эффект примерно должен быть равным при одной и той же относительной конверсии мономера в полимер.

В соответствии с выражением (2.28) в адиабатических условиях температурный эффект при полимеризации указанных мономеров значителен: уже при относительной конверсии мономера в полимер в 1% следует ожидать повышения температуры выше 5 °С. При применении PLP-SEC метода к полимеризации винилацетата конверсия мономера в полимер достигала 6.3% [26]; это означает, что увеличение температуры в эксперименте могло достигнуть 36 °С. К тому же следует отметить, что периодическая структура для полимеризации рассматриваемых мономеров появляется в ММР при применении лазеров только с высокой частотой следования лазерных импульсов ($f \geq 100$ Гц). В соответствии с соотношением (2.11) повышение частоты ($f = 1/t_d$) приводит к повышению средней концентрации радикалов и, следовательно, к увеличению средней скорости полимеризации

$R_p|_{av}$, так как

$$R_p|_{av} = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][R_{av}] = k_p[M]\sqrt{\frac{\rho f}{k_t}} \quad (2.29)$$

В результате, из-за этого увеличения скорости, может возникнуть ситуация, когда в системе за короткий промежуток времени выделится значительное количество теплоты, а термостат не сумеет удалить эту теплоту за этот промежуток, что может причиной значительного роста температуры. Действительно, в работе [247] экспериментально подтверждено, что, несмотря на использование термостата, применение частоты следования импульсов $f = 10$ Гц приводит к увеличению температуры в фотополимерной композиции до 5 °С для полимеризации метилметакрилата и до 14 °С для полимеризации додецилметакрилата. Поэтому необходимо исследовать, насколько увеличится температура в фотополимерной композиции при более

высокой частоте излучения, и как сказывается такое увеличение на точности PLP-SEC метода. К тому же, при полимеризации винилацетата обнаружена зависимость измеряемых значений констант роста от частоты следования лазерного излучения; в соответствии с этой зависимостью, чем выше эта частота, тем выше измеряемая константа [26]. Так как в соответствии с (2.24), чем выше частота излучения, тем выше скорость полимеризации и конверсия мономера в полимер и, следовательно, выше и возможное увеличение температуры, что, в соответствии с зависимостью Аррениуса, приводит к повышению измеряемой k_p . Поэтому необходимо выяснить, является ли повышение температуры причиной указанной частотной зависимости. Также для полимеризации акриловой кислоты эксперименты показали [36], что измеряемые по PLP-SEC методу константы роста цепи заметно увеличиваются по мере повышения конверсии мономера в полимер. Такая зависимость может быть обусловлена увеличением температуры в фотополимерной композиции.

Вышесказанное указывает на актуальность теоретических исследований влияния повышения температуры на точность PLP SEC метода. Для таких исследований требуется моделирование с учетом пространственной неоднородности процессов при полимеризации (3D моделирование). Помимо временной и пространственной динамики температуры из-за выделения и переноса теплоты в среде имеется сильное поглощение лазерного излучения, что приводит к неоднородному распределению концентраций радикалов, создаваемых лазерным излучением. К тому же эти концентрации меняются со временем из-за уменьшения концентрации инициатора в процессе полимеризации. Изменение концентрации радикалов влияет на скорость полимеризации и, следовательно, на конверсию мономера и на количество выделяемой теплоты. Таким образом, как поглощение лазерного излучения в среде, так и изменение концентрации инициатора должны быть учтены при 3D моделировании.

Ранее только в нескольких работах рассматривались такие неоднородные и нестационарные процессы, протекающие в фотополимерной композиции при импульсно-периодическом иницировании полимеризации. Так в работе [229] были рассчитаны ММР для разных начальных концентраций радикалов, а затем просуммированы. Подобным образом приближенно учитывались поглощение лазерного излучения и изменение концентрации инициатора. Более точный подход был использован нами в работе [248], где изменение концентрации инициатора и неоднородность распределения радикалов учитывались в одномерном подходе. В соответствии с результатами этих двух работ указанные факторы практически не влияют на точность определения k_p PLP-SEC методом. В дополнение к тем факторам, которые рассматривались в этих работах, в рассматриваемом далее подходе учитываются увеличение температуры и явления переноса теплоты. К тому же,

рассматривается используемая в реальных экспериментах геометрия помещенной в термостат кюветы (показана в приложении 5).

2.4.5.1. 3D моделирование

Подход, разработанный здесь для численного 3D моделирования с учетом выделения и переноса теплоты в ФПК, приводящей к увеличению, к пространственной и временной динамике температуры, описан в приложении В. Для расчета ММР использовались соотношения (1.8).

Конверсия мономера в полимер определяет уровень повышения температуры в образце. На примере полимеризации винилацетата проведены расчеты по оценке точности определения конверсий для разработанного численного подхода. Для такой оценки варьировались длина ребра элементарных кубиков ω (на такие кубики разделяется ФПК, приложение В) и

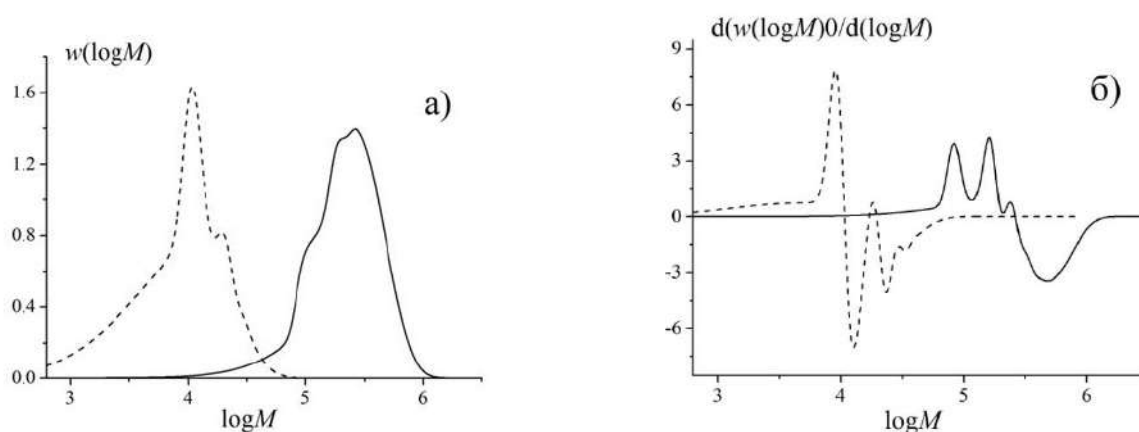


Рис. 2.12. Нормированные ММР (а) и кривые их дифференцирования (б), рассчитанные для начального этапа полимеризации ($N = 10$) акриловой кислоты при температуре 25 °С (сплошная линия) и винилацетата при температуре 40.5 °С (штрихованная линия). Для расчетов условия полимеризации выбраны равными $[I] = 5 \times 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$, $E_p = 3$ мДж и $f = 500$ Гц. Параметр уширения ГПХ (σ) выбран равным 0.05. Кинетические параметры для моделирования полимеризации винилацетата и акриловой кислоты выбраны в соответствии с данными из работ [106] и [36], соответственно.

элементарный временной интервал Δt , на который разделяется период облучения. В зависимости от значений этих параметров прослеживалась относительная средняя конверсия

мономера в полимер образца, определяемая соотношением $\langle \gamma \rangle = \frac{1}{r_m j_m k_m} \sum_{r=1}^{r_m} \sum_{j=1}^{j_m} \sum_{k=1}^{k_m} \gamma(r, j, k)$, где

$\gamma(r, j, k)$ – относительная конверсия в кубике (r, j, k) .

В соответствии с результатами расчетов, для заданного ω уменьшение или увеличение Δt в несколько раз от значения 10^{-3} с практически не сказывается на относительной средней

конверсии мономера в полимер. Вариация же ω при заданном значении Δt приводит к заметному изменению указанных параметров. Приводим результаты расчетов для полимеризации винилацетата при 40.5 °C с энергией излучения в импульсе $E = 1.5$ мДж, частотой следования импульсов $f = 100$ Гц и числом лазерных импульсов $N = 500$. Получено, что при $\omega = 1, 0.5, 0.25$ и 0.1 мм значение $\langle \gamma \rangle$ меняется на 1.215, 1.271, 1.300 и 1.313%, соответственно. Предполагая, что 1.32% является предельной величиной, находим, что отличие полученных значений $\langle \gamma \rangle$ от предельного значения составляет 8.6, 3.9, 1.5 и 0.53%, соответственно. Схожие значения $\langle \gamma \rangle$ при изменении ω получаются и при других значениях E , N и f . Уменьшение ω приводит к значительному увеличению числа элементарных кубиков, равному $\frac{abd}{\omega^3}$ (для $\omega = 1, 0.5, 0.25$ и 0.1 мм для этого числа получаем значения 1000, 8000, 64000 и 1000000, соответственно). Соответственно, уменьшение ω в 10 раз приводит к увеличению общего времени расчетов ММР в 1000 раз. Пришлось выбирать компромиссный вариант между точностью определения конверсии и временем расчета распределений. При выбранном значении $\omega = 0.5$ мм для 8000 кубиков (каждый из индексов r, j, k меняется от 1 до 20) требуется 5 суток для расчета распределения для эксперимента с $N = 5000$ на компьютере Intel® Core™2 i5-4690 CPU @ 3.50 GHz по разработанным в работе ФОРТРАН программам. Время расчетов примерно пропорционально числу лазерных импульсов.

Далее представлены результаты, полученные с использованием этого подхода при описании экспериментов с применением PLP-SEC метода для полимеризации винилацетата (ВА) и акриловой кислоты (АК). В этих экспериментах в качестве инициатора полимеризации использовался Irgacure 651. Кинетические параметры, использованные для расчетов, приведены в работах [36] и [106].

2.4.5.2. Исследование полимеризации винилацетата и акриловой кислоты: отличия

Несмотря на то, что значения ζ_T для винилацетата и акриловой кислоты близки по значению, влияние повышения температуры на точность определения константы роста цепи PLP-SEC методом оказывается различным. Это различие обусловлено следующими факторами. Во-первых, формы распределений, рассчитанных для начального этапа полимеризации ($N=10$) этих мономеров и показанных на рис. 2.12, сильно отличаются. Для винилацетата распределение по форме близко к распределениям, получаемым при полимеризации в режиме сильного обрыв цепи, а для акриловой кислоты - при полимеризации в промежуточном режиме (рис. 2.4). В результате, для винилацетата определенная по процедуре PLP-SEC метода константа роста на 7.3% ниже использованного для расчета значения, а для акриловой кислоты

разница между “входным” и “выходным” значениями меньше 1.4%. Во-вторых, для полимеризации акриловой кислоты количество лазерных импульсов, необходимых для достижения определенной конверсии мономера в полимер, примерно на порядок меньше, чем для полимеризации винилацетата. Это различие связано с тем, что константа роста цепи при

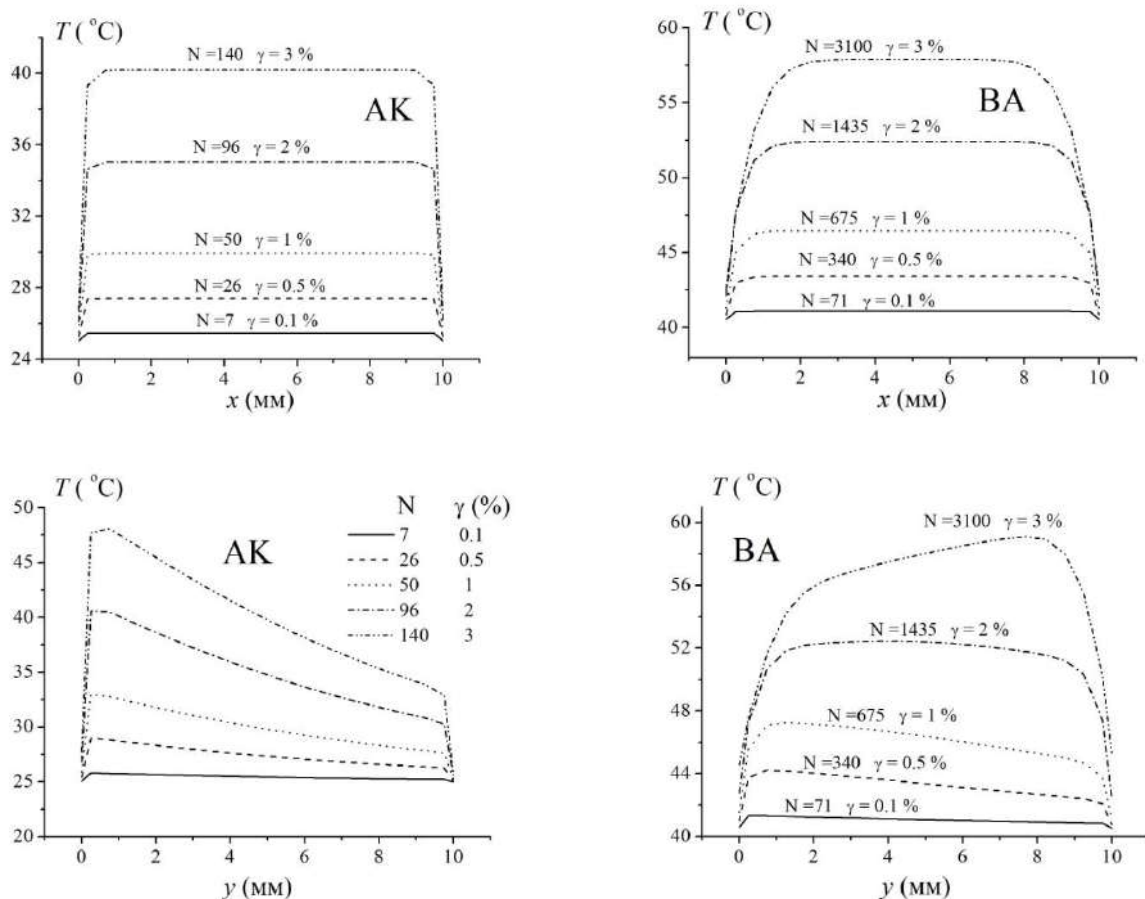


Рис. 2.13. Распределения температуры вдоль линий, проходящих через центр ФПК в направлениях x и y (приложение 5, рис. пВ.2) при полимеризации акриловой кислоты (АК) при температуре 25 °С и винилацетата (ВА) при температуре 40.5 °С для разных значений относительной конверсии (γ) и количества лазерных импульсов (N). Для расчетов условия полимеризации выбраны равными $[I] = 5 \times 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$, $E_p = 3$ мДж и $f = 500$ Гц. Кинетические параметры для моделирования полимеризации винилацетата и акриловой кислоты выбраны в соответствии с данными из работ [106] и [36], соответственно.

полимеризации акриловой кислоты примерно на порядок больше, чем для полимеризации винилацетата; а константа обрыва цепи, наоборот, в несколько раз меньше. В результате, применение лазера с частотой 500 Гц при полимеризации акриловой кислоты приводит к тому, термостат не успевает удалить теплоту из ФПК для выравнивания температуры (рис. 2.13). И, в-третьих, для полимеризации акриловой кислоты при достижении определенной конверсии мономера в полимер расход инициатора значительно меньше, чем для полимеризации винилацетата, как показано на рис. 2.14. При этом для полимеризации винилацетата примерно

после 3000 лазерных импульсов, концентрация инициатора в ФПК становится настолько малым (рис. 2.14), что дальнейшее облучение практически не оказывает никакого влияния на эту полимеризацию. Далее приводятся результаты исследований того, как указанные различия сказываются на особенностях полимеризации винилацетата и акриловой кислоты.

2.4.5.3. Моделирование полимеризации винилацетата

Интерес к полимеризации винилацетата значительно возрос после появления работы [26], где было показано, что измеренные по PLP-SEC методу k_p зависят от частоты следования лазерных импульсов. В этой работе эксперименты были выполнены с использованием высоких частот следования лазерных импульсов от 100 Гц и выше.

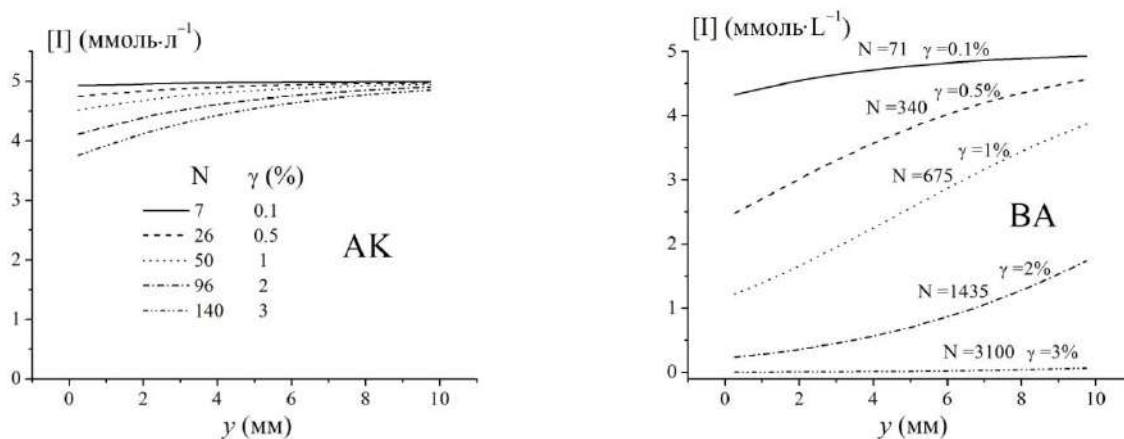


Рис. 2.14. Распределения концентрации инициатора $[I]$ вдоль линии, проходящей через центр ФПК в направлении y (приложение В, рис. пВ.2), при полимеризации акриловой кислоты (АК) при температуре 25 °С и винилацетата (ВА) при температуре 40.5 °С для разных значений относительной конверсии (γ) и количества лазерных импульсов (N). Для расчетов условия полимеризации выбраны равными $[I] = 5 \times 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$, $E_p = 3$ мДж и $f = 500$ Гц. Кинетические параметры для моделирования полимеризации винилацетата и акриловой кислоты выбраны в соответствии с данными из работ [106] и [36], соответственно.

Рассчитанные распределения вместе с кривыми дифференцирования после N -го лазерного импульса показаны на рис.2.15 для полимеризации с $f = 500$ и 100 Гц. Определенные по этим распределениям константы приведены в таблице 2.1 со значениями средних относительных конверсий мономера.

В соответствии с результатами расчетов форма распределений заметно изменяется в процессе полимеризации по мере увеличения числа лазерных импульсов N . Наблюдается сдвиг распределений в сторону больших молекулярных масс пиков и положений точек перегиба перед пиками (то есть увеличиваются молекулярные массы, соответствующие максимумам на

кривых дифференцирования), уменьшается интенсивность первого пика в распределении, а распределение уширяется. Общее уширение распределения вызвано уменьшением концентрации инициатора (рис. 2.15) и, следовательно, уменьшением концентрации создаваемых излучением первичных радикалов с увеличением N . Также увеличение температуры приводит к уширению основного пика и к ослаблению периодической структуры в распределении, что особенно заметно для распределений, рассчитанных для $f = 100$ Гц, что соответствует экспериментальным результатам в работах [26] и [249].

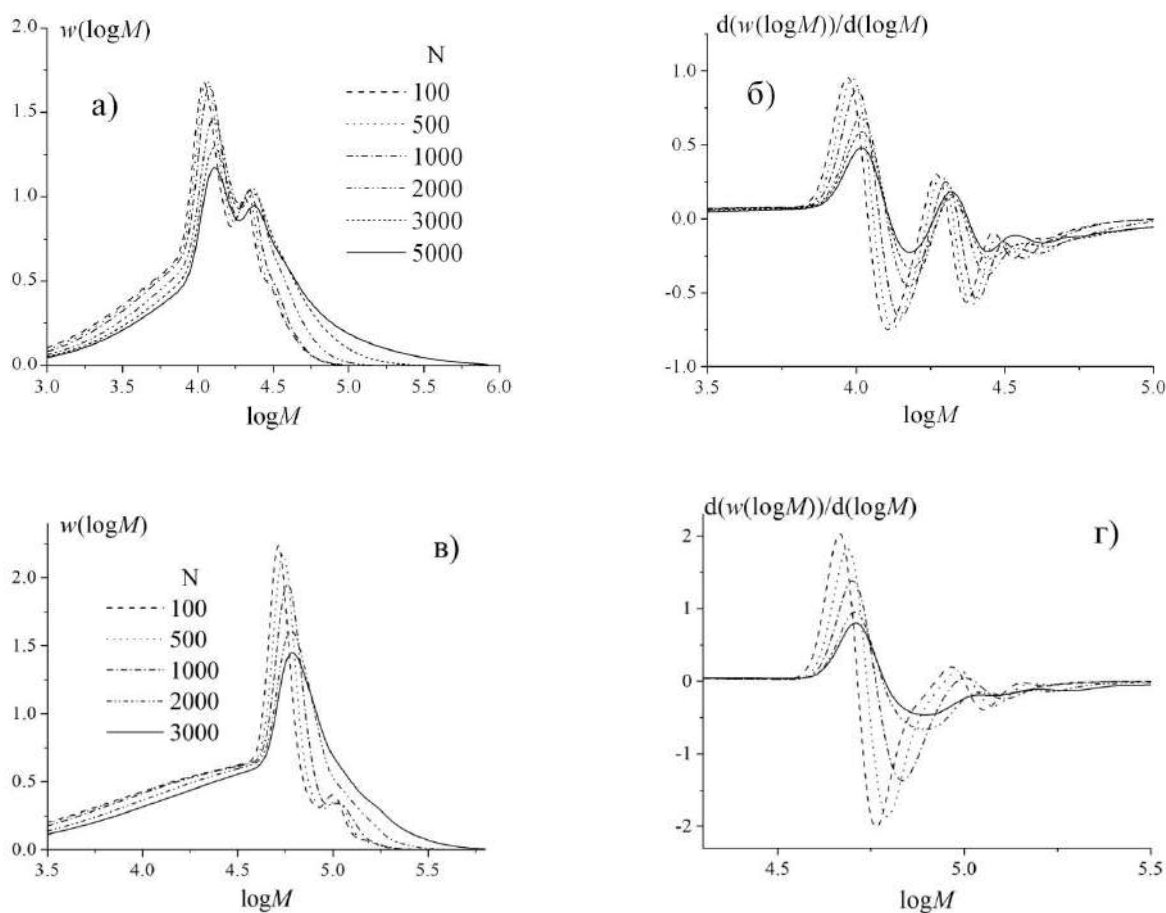


Рис.2.15. Нормированные ММР (а, в) и соответствующие кривые дифференцирования (б, г), рассчитанные для инициированной импульсно-периодическим излучением полимеризации винилацетата в массе для $f = 500$ (а, б) и 100 (в, г) после N лазерного импульса. Условия полимеризации выбраны такими же, как в эксперименте из работы [26] ($[I] = 5$ ммоль·л⁻¹ и $E = 1.5$ мДж), параметр уширения ГПХ (σ) выбран равным 0.04. Другие параметры для расчета взяты из работы [106].

Таблица 2.1. Константы скорости роста (k_p^{out}), определенные моделированием по PLP-SEC методу для полимеризации ВА в массе от ММР, показанных на рис. 2.15. Одновременно приведены конверсии мономера (γ), рассчитанные непосредственно после N-го лазерного импульса. $k_p^{\text{input}} = 5408 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$.

f (Гц)	N	100	500	1000	2000	3000	5000
100	$\langle\gamma\rangle$, (%)	0.244	1.27	2.59	4.84	6.16	
	k_p^{out} , $\text{л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	5137	5390	5556	5647	5670	
500	$\langle\gamma\rangle$, (%)	0.135	0.697	1.40	2.52	3.11	3.47
	k_p^{out} , $\text{л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	5078	5380	5575	5755	5788	5790

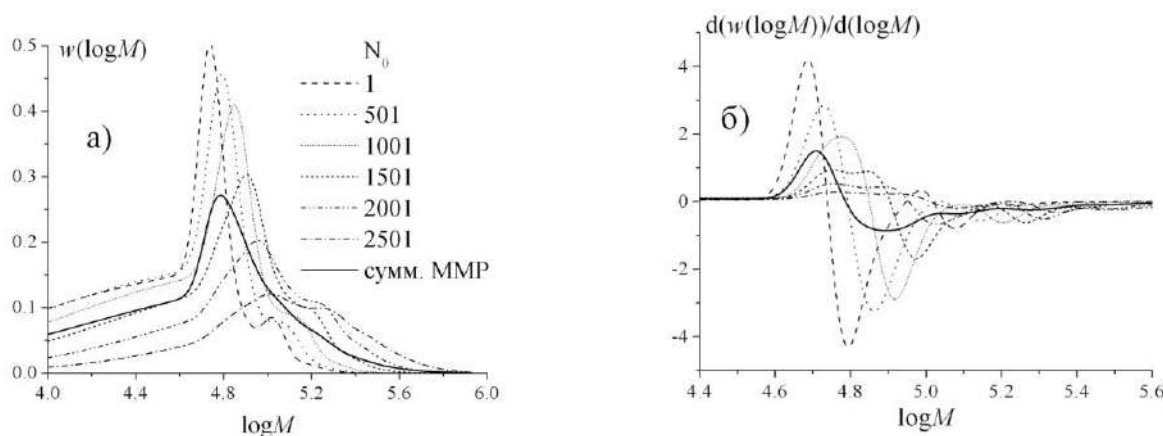


Рис.2.16. Образованные в течение 500 лазерных импульсов ММР (а) с начальным N_0 -лазерным импульсом и соответствующие им кривые дифференцирования (б), рассчитанные для полимеризации ВА, инициированной импульсно-периодическим излучением с $f = 100$ Гц. Суммарное распределение показано непрерывной линией. Условия полимеризации выбраны такие же, как и на рис. 2.15. Другие параметры для расчета взяты из работы [106].

Казалось бы, следует ожидать, что константы k_p^{out} , определенные по PLP-SEC методу от распределений, показанных на рис. 2.15, при высоких значениях увеличения температуры (примеры на рис. 2.13), будут заметно отличаться от «входного» значения k_p^{input} ($5408 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$), соответствующего температуре 40.5°C из-за значительного влияния температуры. Удивительно, что в соответствии с результатами, приведенными в таблице 2.1, увеличение k_p^{out} не превышает 10% от k_p^{input} , меняясь от 5140 до $5670 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ по мере увеличения N от 100 до 3000 импульсов для частоты 100 Гц. Для частоты 500 Гц увеличение k_p составляет 12 %; при этом k_p^{out} меняются от $5078 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ после $N = 100$ до $5790 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ после $N = 5000$. Причина того, что распределения непосредственно после $N = 100$ выдают k_p^{out} , которые даже меньше «входного» значения, поддерживаемого термостатом, является то, что основная часть распределений образована в условиях, близких полимеризации в режиме сильного обрыва цепи.

Таким образом, в соответствии с результатом расчетов влиянием значительного увеличения температуры в образце на константу k_p , определяемую по PLP-SEC методу, можно

пренебречь. Для объяснения этого удивительного результата проведены дополнительные численные эксперименты. Время полимеризации винилацетата, инициированная 3000 лазерными импульсами, была разделена на 6 интервалов; в каждом интервале использовано 500 импульсов. Первый лазерный импульс для интервала использован для нумерации интервала (для этого импульса использовано обозначение N_0). Рассчитаны ММР, сформированные в течение каждого интервала. Эти распределения приведены на рис. 2.16 с соответствующими кривыми дифференцирования этих распределений. Первый пик этих распределений сильно сдвигается в сторону больших молекулярных масс по мере увеличения N_0 , что согласуется с увеличением температуры в ФПК. И значения k_p , полученные в соответствии с PLP-SEC подходом, равны 5390, 6039 и 6663 л·моль⁻¹·с⁻¹ для интервалов с $N_0 = 1, 501$ и 1001, соответственно. ММР последующих интервалов с $N_0 = 1501, 2001$ и 2501 показывают более сложную картину. Когда как первый пик сильно сдвигается в сторону больших молекулярных масс, область распределения перед пиком показывает наличие двух точек перегиба (и двух максимумов на кривых дифференцирования). Появление таких особенностей в распределении является следствием сложного пространственного распределения температуры, показанного на рис. 2.13. Первый пик с более низкой молекулярной массой образован от областей ФПК, локализованных ближе к краям кюветы, где из-за воздействия термостата температура ниже. Другой пик с большей молекулярной массой идет от области, локализованной в центре образца, где воздействие термостата не так сильно и температура выше. Очень важным является тот факт, что интенсивность основного пика сильно ослабляется по мере увеличения N_0 из-за значительного уменьшения концентрации инициатора (рис. 2.14). Это приводит к тому, что основной пик результирующего распределения после 3000 импульсов формируется примерно от распределений первых трех интервалов, а вклад других интервалов идет на уширение этого пика. Важным следствием этого результата является, что продолжение полимеризации (то есть дальнейшее увеличение N) практически не влияет на точку перегиба перед основным пиком результирующего распределения. И, следовательно, не влияет и на значение k_p , что объясняет результаты, приведенные в таблице 2.1, где отличие “выходных” k_p , которые получены от распределений после $N = 2000$ и 3000 импульсов, меньше 10 %.

Результаты, показанные в таблице 2.1, также свидетельствуют, что зависимость k_p^{out} от частоты следования лазерных импульсов, обнаруженная в работе [26], не может быть объяснена повышением температуры в ФПК. Хотя значение 5790 л·моль⁻¹·с⁻¹, полученное для k_p^{out} при полимеризации с частотой 500 Гц, больше значения, определенного при использовании частоты 100 Гц (5670 л·моль⁻¹·с⁻¹), но отличие значений составляет всего лишь 2 %, а не 33% в соответствии с результатами работы [26].

Таким образом, наибольший вклад в образование основного пика и точки перегиба перед пиком вносит начальный этап полимеризации винилацетата, когда повышение температуры не так велико, чтобы существенно повлиять на определяемые PLP-SEC методом значения k_p . При этом важную роль играют следующие факторы. Во-первых, на начальном этапе полимеризация протекает в режиме сильного обрыва цепи. И в результате k_p^{out} оказываются даже меньше k_p^{input} в начале полимеризации. Это обстоятельство компенсирует имеющееся влияние увеличения температуры в процессе полимеризации на k_p^{out} , так что результирующее k_p^{out} после 3000 импульса оказывается в пределах точности PLP-SEC метода (отличие от k_p^{input} не более 10%). Во-вторых, существенное уменьшение концентрации инициатора в процессе полимеризации и приводит к тому, что начальный этап полимеризации оказывается определяющим для k_p^{out} . Так как из-за низкой концентрации инициатора скорость полимеризации на последующих этапах сильно уменьшается, что приводит к сильному замедлению, а затем и к прекращению увеличения температуры в ФПК.

2.5.5.4. Моделирование полимеризации акриловой кислоты

Экспериментальные распределения, полученные для полимеризации акриловой кислоты, приведены на рис. 2.17 для разных энергий излучения E и количества лазерных импульсов N . При использовании энергии излучения $E = 4$ мДж относительная конверсия мономера в полимер получена равной 0.08 и 0.17 при иницировании 15 и 50 импульсами излучения. Небольшая разница в конверсии мономера в полимер объясняется сильным отличием начальных концентрациях кислорода в ФПК, ингибирующего процесс полимеризации. 3D моделирование показало, что эти концентрации равны 5.3 и 24.0×10^{-5} моль·л⁻¹, соответственно. Большая разница в значении конверсии получена при $E = 3$ мДж – 0.05 и 0.88 при $N = 15$ и 50 соответственно. Интересным является тот факт, что три распределения, имеющие невысокие относительные конверсии, имеют схожие формы. А распределение, имеющее резко отличающую конверсию мономера в полимер, также резко выделяется от других трех распределений, как в эксперименте, так и при моделировании. Кроме того, константа роста цепи, определенная по процедуре PLP-SEC метода от экспериментального распределения, полученного в эксперименте с высокой конверсией, определена равной 36035 л·моль⁻¹·с⁻¹. Это значение также значительно больше от значений, полученных от других экспериментальных распределений (30903 и 32448 л·моль⁻¹·с⁻¹ для $N = 15$ и 50, соответственно, при $E = 4$ мДж; 31618 л·моль⁻¹·с⁻¹ для $N = 15$ и $E = 3$ мДж). Многочисленные эксперименты показали [36], что экспериментальные значения k_p заметно увеличиваются с увеличением конверсии мономера в полимер. При тщательном удалении кислорода перед началом

эксперимента эта зависимость сводится к увеличению k_p с ростом количества лазерных импульсов.

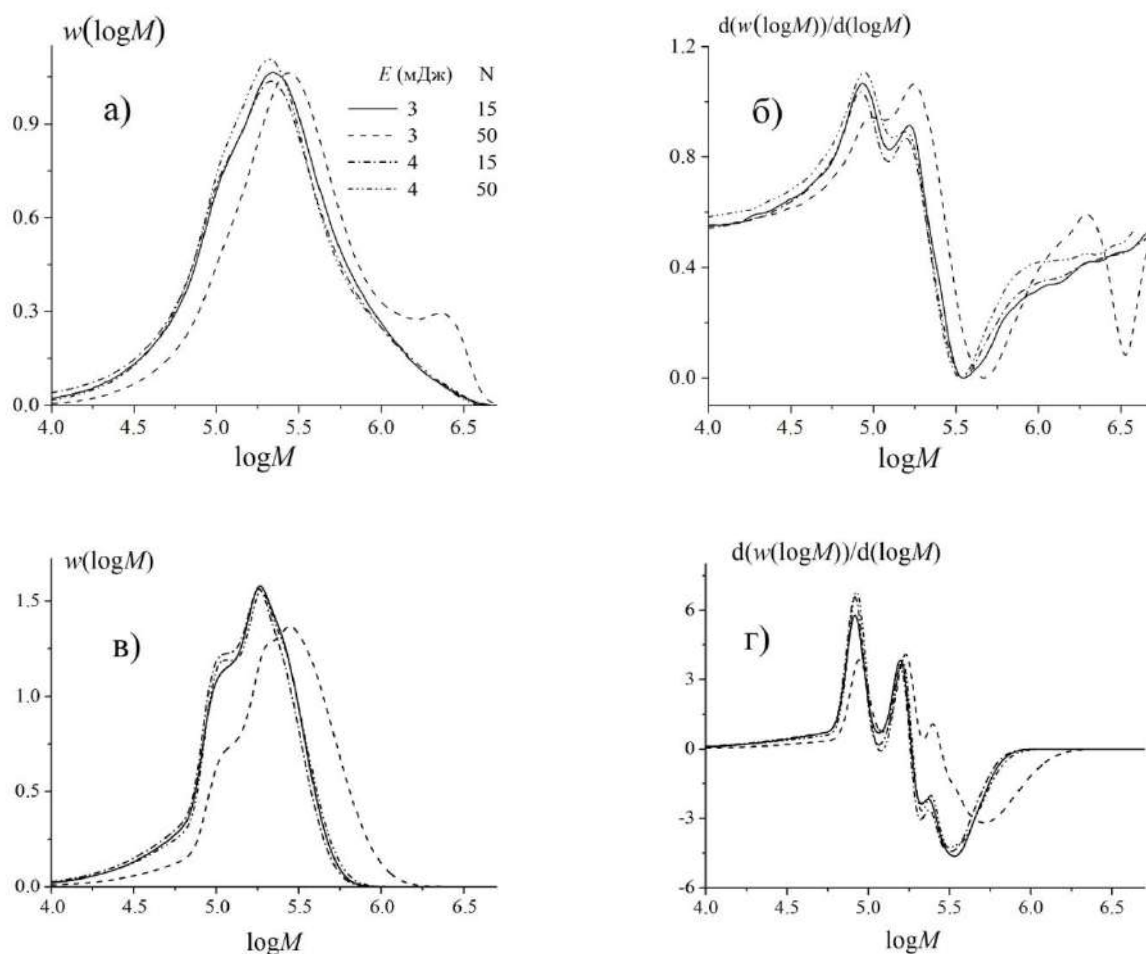


Рис.2.17. Нормированные распределения (а, в) и кривые их дифференцирования (б, г) для полимеризации акриловой кислоты при температуре 25 °С, полученные экспериментально (а, б) и путем моделирования (в, г) для разных энергий излучения E и количества лазерных импульсов N . Полимеризация проводилась при $[I] = 5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $f = 500 \text{ Гц}$. Кинетические параметры для расчетов были взяты из работы [36]. σ при моделировании выбрана равной 0.05.

Причиной, приводящей к заметному увеличению k_p по мере роста конверсии мономера для полимеризации акриловой кислоты, может быть увеличение температуры в фотополимерной композиции. Действительно, расчеты показали, что отмеченные выше отличия полимеризации акриловой кислоты от полимеризации винилацетата приводит к тому, что увеличение температуры приводит к заметному увеличению “выходных” значений k_p , как показано на рис. 2.18. Здесь зависимости “выходных” значений k_p от числа импульсов и от конверсии (открытые символы) рассчитаны с использованием кинетических параметров, которые применялись также для расчета ММР на рис. 2.17. Эти зависимости показывают, что “выходное” значений k_p , в отличие от полимеризации винилацетата, заметно превышает k_p^{input} и оказывается за пределами

10 % интервала от этого значения после определенной конверсии мономера (или после определенного количества лазерных импульсов). Такое превышение указывает на необходимость контроля над конверсией мономера для того, чтобы систематическая относительная ошибка при определении k_p по PLP-SEC методу была меньше 10%.

Введем значение верхнего предела конверсии γ_u , ниже которого при применении PLP-SEC метода систематическая относительная ошибка при определении γ_u остается в пределах 10 %. Для полимеризации в условиях, когда термостат не успевает удалить теплоту из ФПК, расчеты по зависимости Аррениуса и по соотношению (2.28) показывают, что при выполнении $\gamma_u \leq 1.2\%$ увеличение k_p не превышает 10% из-за выделения теплоты и повышения температуры. Так, в соответствии с расчетными зависимостями, показанными на рис. 2.18 для $[I] = 5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $E = 3$ и 4 мДж , значение γ_u примерно равно 1.3%. Но увеличение концентрации инициатора до $20 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ уменьшает γ_u до 0.63% (рис. 2.18). Дальнейшее повышение концентрации инициатора еще сильнее повышает пространственную неоднородность полимеризации, ограничивая доступ лазерного излучения на дальней для излучения области ФПК из-за сильного поглощения инициатором этого излучения, приводя к уменьшению средней конверсии в ФПК. В то же время в области ФПК, что ближе к $y = 0$, из-за повышения концентрации инициатора конверсия увеличивается, приводя к увеличению температуры и к повышению “выходного” значения k_p . К снижению γ_u примерно по тем же самым причинам приводит также увеличение начальной концентрации кислорода ФПК и использование инициаторы с более высоким коэффициентом экстинкции. В соответствии с результатами предыдущего рассмотрения полимеризации винилацетата на значение γ_u также влияют значение кинетических параметров и выбранный режим полимеризации.

На основе полученных результатов вытекают следующие рекомендации для надежного определения k_p по PLP-SEC методу с учетом повышения температуры в ФПК. Во-первых, следует выбрать оптимальную концентрацию данного инициатора, позволяющую создать высокую начальную концентрацию первичных радикалов, и, в тоже время, не приводящую к локализацию полимеризации в области ФПК, близкой к $y = 0$. Во-вторых, ФПК должна быть в достаточной степени очищена от кислорода (остаточная концентрация порядка или ниже $10^{-5} \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$). В-третьих, по форме распределения (рис. 2.4) следует определить, в каком режиме преимущественно осуществлена полимеризация. Для полимеризации вблизи и в режиме сильного обрыва следует ожидать, что значение γ_u равно 2.4 %. При этом выбор конверсии 1.2 % позволит получить значения k_p , близкие к реальным значениям, компенсируя уменьшение константы из-за формы распределения. А для полимеризации в промежуточном режиме $\gamma_u = 1.2$ %. Интересным случаем является полимеризация вблизи и в режиме слабого обрыва цепи.

Значение γ_u в этом случае мало ($\gamma_u \leq 0.1 \%$). В если же все таки конверсия мономера полимера в этом режиме равно 1.2 %, то значение k_p^{out} , определённое по PLP-SEC методу, должна быть скорректировано: оно должно быть уменьшено примерно на 20 % для того, чтобы получить значение близкое к реальному. Только таким образом будет компенсировано увеличение константы от двух причин: на 10 % от формы распределения и на 10 % от повышения температуры. В то же время следует указать, что кинетические факторы (значения кинетических констант, неоднородные и неравновесные процессы) могут сдвигать значение γ_u до более высоких значений, как это показано выше для полимеризации винилацетата.

Для полимеризации акриловой кислоты экспериментальные γ_u оказываются значительно ниже значений, предсказанных теоретическими расчетами. В соответствии с рис. 2.18б для γ_u получается примерно значение 0.3 %. В эксперименте увеличение k_p с ростом числа лазерных импульсов и с ростом конверсии мономера оказывается значительно сильнее, чем увеличение, связанное с ростом температуры из-за выделения теплоты при полимеризации. Это свидетельствует о том, что существует другая неизвестная дополнительная причина этого увеличения k_p . И эта причина также связана с конверсией мономера в полимер.

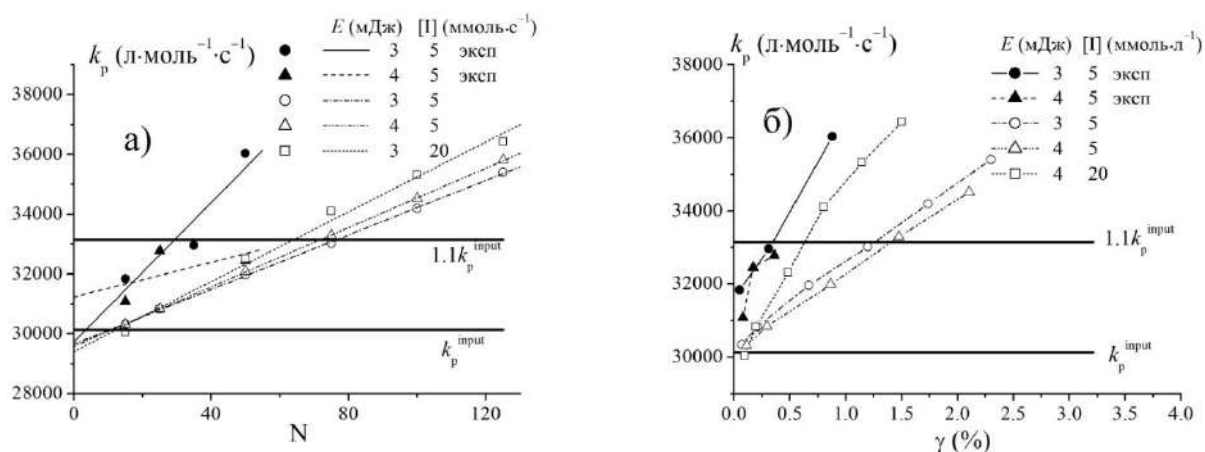


Рис. 2.18. Экспериментальные (сплошные символы) и расчетные (открытые символы) зависимости k_p от N (с линейной аппроксимацией) и от относительной конверсии γ (с отрезками, соединяющими соседние точки) для полимеризации акриловой кислоты для разных энергии излучения (E) и концентраций инициатора $[I]$. Экспериментальные данные и параметры для моделирования взяты из работы [36].

2.5. N -импульсное периодическое иницирование радикальной полимеризации

Достоинством выражений (1.2)-(1.4) является то, что значения ρ_k и t_k можно варьировать от импульса к импульсу; такое варьирование открывает дополнительные возможности для

исследования радикальной полимеризации. Нами впервые предложено *n*-импульсное периодическое инициирование полимеризации, при котором периодически повторяется выбранная последовательность *n* импульсов [102]. Далее будут подробнее рассмотрены наиболее простые последовательности инициирующих импульсов – 2-импульсное и 3-импульсное периодические инициирования. Для инициирования в последовательностях из 2 импульсов промежуток времени между этими импульсами выбрано равным t_1 , а последовательности следуют друг за другом через промежуток времени t_2 ; при этом концентрации радикалов, создаваемые лазерными импульсами, выбраны здесь равными одной и той же величине ρ . На рис. 2.19 приведены ММР и кривые их дифференцирования, рассчитанные для 2-импульсного периодического инициирования полимеризации метилметакрилата при 25 °С. Для всех распределений период t_1 выбран равным 0.1 с, а второй промежуток времени t_2 выбран разным для разных распределений: $t_2 = 0.3, 0.6$ и 0.9 с.

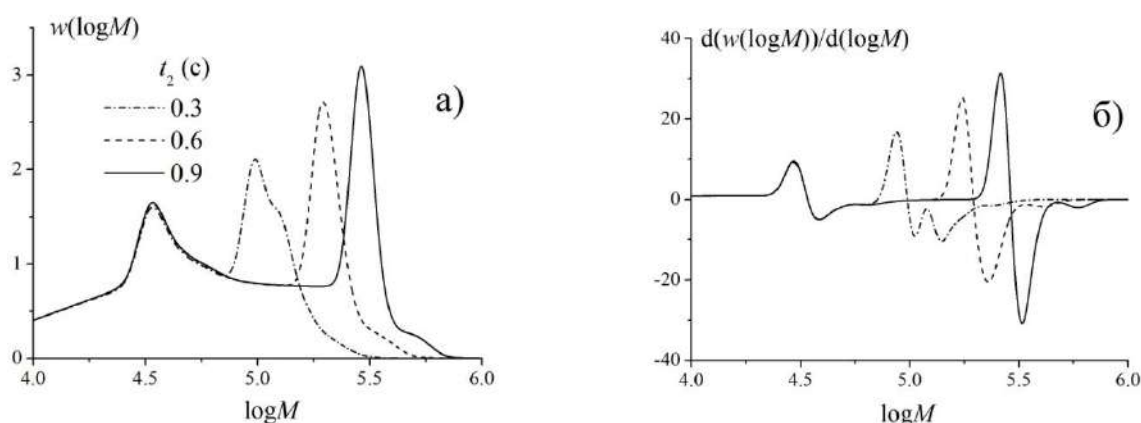


Рис. 2.19. ММР (а) и кривые их дифференцирования (б) для 2-импульсного периодического инициирования полимеризации метилметакрилата при 25 °С для разных значений t_2 . Для расчетов выбраны следующие параметры: $k_p = 327 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_t = 4 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\rho = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[M] = 9.354 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\delta = 0.7$ и $\sigma = 0.04$.

В общем случае при 2-импульсным периодическом инициировании полимеризации в ММР следует ожидать пиков на длинах цепи [102]

$$L_{m,n}^{\text{PLP}} = (m_p(t_1 + t_2) + t_n) k_p [M], \quad (2.30)$$

где $n=0,1,2$; $t_0=0$; $n \neq 0$, если $m_p=0$. Замечательным результатом является наличие двух резко выделенных пиков в распределении (как это видно на рис. 2.19). Наличие этих пиков позволяет отметить следующие преимущества такой полимеризации при определении k_p :

а) Каждый из двух выделенных пиков может быть уверенно использован для определения k_p . При этом важным является тот факт, что два значения k_p , полученные от двух пиков повышают точность и надежность определения этой константы.

б) При 2-импульсном периодическом иницировании полимеризации разность длин цепей

$$L_d = L_{0,2}^{\text{PLP}} - L_{0,1}^{\text{PLP}} = k_p[M](t_2 - t_1) \quad (2.31)$$

также может быть использована для определения k_p (далее при изложении индекс 0 опущен).

в) При 2-импульсном периодическом иницировании полимеризации нет необходимости следовать рекомендации IUPAC, в соответствии с которой для получения надежного результата необходимо провести несколько экспериментов при разных значениях t_2 . Так как уже в одном эксперименте имеет место облучение импульсами, следующие через две разные промежутки времени. Таким образом, при применении 2-импульсного периодического иницирования количество экспериментов можно уменьшить.

г) Для мономеров, полимеризация которых протекает с высоким значением k_p , необходимо использовать высокочастотное лазерное излучение, чтобы определить эту константу. Как показано выше при применении такого излучения увеличение температуры может влиять на точность определения константы. Если же выбрать t_1 достаточно малым для определения константы, а t_1 достаточно большим (порядка 1 с) для обеспечения эффективной работы термостата, то такой подход позволит избежать увеличения температуры в ФПК.

д) Как показано ниже, 2-импульсное периодическое иницирование является наилучшим лазерным методом для исследования зависимости константы роста цепи от длины цепи. Так как такой подход позволяет избежать влияния таких факторов как увеличение температуры, неточности измерения температуры на параметры, характеризующие указанную зависимость.

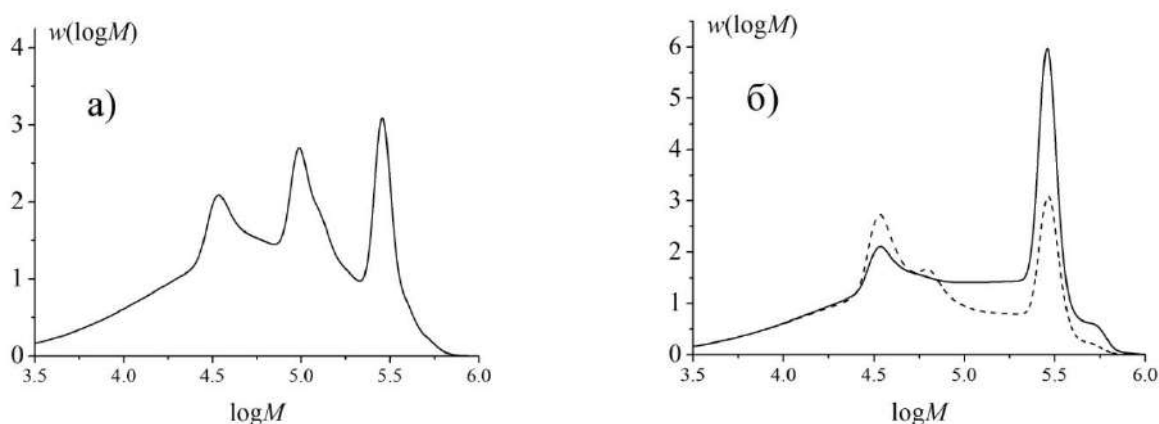


Рис. 2.20. ММР, полученные для 3-импульсного периодического иницирования полимеризации метилметакрилата при 25 °С. Для расчета использованы те же кинетические параметры, что и для рис.2.19. Промежутки времени были равными $t_1 = 0.1$ с, $t_2 = 0.3$ с, $t_3 = 0.9$ с (а), $t_1 = t_2 = 0.1$ с, $t_3 = 0.9$ с (пунктирная линия) и $t_1 = 0.1$ с, $t_2 = t_3 = 0.9$ с (сплошная линия) (б).

Как и следовало ожидать, при 3-импульсном периодическом иницировании полимеризации можно добиться появления трех резко выделенных пиков в ММР, как это показано на рис 2.20а. Длины цепей, которые соответствуют этим пикам, определяются соотношениями:

$$L_{0,n,0}^{\text{PLP}} = k_p[M]t_n, \quad n=1,2,3 \quad (2.32)$$

Каждый из этих пиков может быть рассмотрен независимо от других для определения k_p . Также три возможные разности длин цепей, которые соответствуют максимумам пиков ($L_{0,2,0}^{\text{PLP}} - L_{0,1,0}^{\text{PLP}}$, $L_{0,3,0}^{\text{PLP}} - L_{0,1,0}^{\text{PLP}}$, $L_{0,3,0}^{\text{PLP}} - L_{0,2,0}^{\text{PLP}}$), могут быть рассмотрены для нахождения константы. 3-импульсное периодическое иницирование полимеризация позволяет менять соотношение интенсивностей первых двух пиков в ММР путем соответствующего выбора значений t_k , $k=1,2,3$. Это показано на рис. 2.20б, где приведены ММР, рассчитанные для тех же констант, что и на рис. 2.20а.

По аналогии с рассмотренными случаями 2- и 3-импульсных периодических иницирований полимеризации, использование n -импульсного периодического иницирования позволяет добиться более сильного соотношения интенсивностей, в то же время более плавного изменения этого соотношения для первых двух пиков в ММР путем соответствующего выбора значений t_k , $k=1,2, \dots, n$.

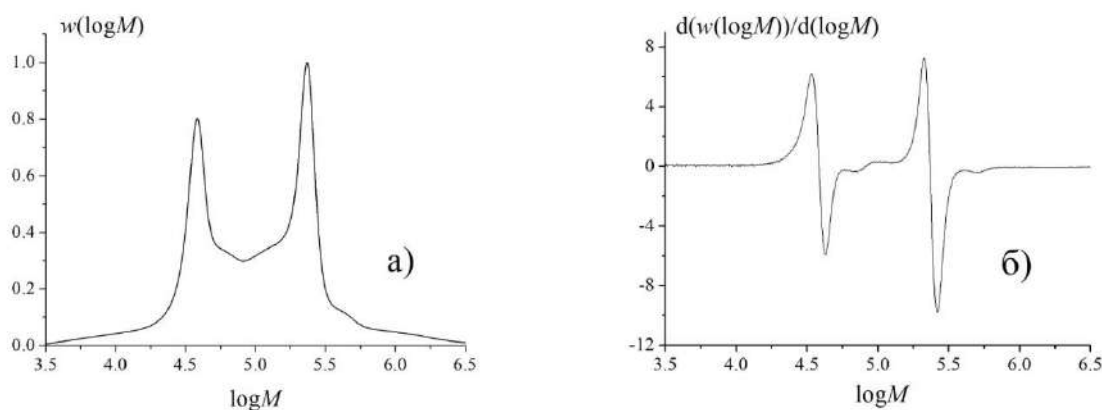


Рис.2.21. Экспериментальное распределение (а) с его кривой дифференцирования (б) для 2-импульсного периодического иницирования полимеризации метилметакрилата при 23 °С. Получено при следующих условиях: $E_p = 10$ мДж, $[I] = 4$ моль·л⁻¹, $t_1 = 0.117$ с и $t_2 = 0.844$ с.

Частным случаем n -импульсного периодического иницирования полимеризации является полимеризация пакетами импульсов, предложенная в работе [59,104] (эта полимеризация в работе [229] названа “railroad experiment”). Особенностью полимеризации пакетами импульсов

является то, что в пакете как промежутки между импульсами, так и концентрации радикалов, создаваемых одним импульсом, выбираются одинаковыми, а пакеты разделены долгим промежутком времени.

Экспериментальное распределение, полученное для 2-импульсного периодического инициирования полимеризации метилметакрилата при 23 °С, приведено на рис.2.21. Детали эксперимента, при выполнении которого получено это распределение, описаны в параграфе 6.2.1 главы 6. Значения k_p , измеренные от двух пиков в распределении, определены равными 322 и 284 л·моль⁻¹·с⁻¹. При нахождении этих значений учитывались следующие факторы: а) путем моделирования было определено, что константы, определенные от точек перегиба первого и второго пика, соответственно, на 5.4% и 6.9% меньше от “входного” значения; б) в соответствии с соотношением (2.26) k_p от первого пика на 1% больше от реального значения. Полученные значения k_p показывают зависимость этой константы от длины цепи и для длинных радикалов: k_p^{359} (= 322 л·моль⁻¹·с⁻¹) больше, чем k_p^{2262} (= 284 л·моль⁻¹·с⁻¹) на 13 %. Аппроксимируя зависимость функцией

$$k_p^L = k_p^0 L^{-\beta}, \quad (2.33)$$

значения констант k_p^0 и β , характеризующие эту зависимость, определяются по соотношениям [235]

$$\beta = \frac{\ln(L_2^{\text{PLP}} / L_1^{\text{PLP}})}{\ln(t_2 / t_1) - \ln(L_2^{\text{PLP}} / L_1^{\text{PLP}})} \quad (2.34a)$$

$$k_p^0 = \frac{(L_1^{\text{PLP}})^{1+\beta}}{[M](1+\beta)t_1} = \frac{(L_2^{\text{PLP}})^{1+\beta}}{[M](1+\beta)t_2} \quad (2.34b)$$

Таблица 2.2. Константы k_p^0 и β для зависимости (2.28), определенные в эксперименте с применением 2-импульсной полимеризации метилметакрилата при температуре 23°С. k_{p1} и k_{p2} – константы, полученные от длин цепей L_1^{PLP} и L_2^{PLP} , соответствующих двум максимумам на кривой дифференцирования от распределения, полученного при использовании периодически промежутков t_1 и t_2 между иницирующими полимеризацию лазерными импульсами.

№	L_1^{PLP}	L_2^{PLP}	t_1 с	t_2 с	k_{p1} л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k_{p2} л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k_p^0 л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	β
1	355.3	2262.0	0.117	0.844	322.1	284.3	448.6	0.0675
2	342.2	2424.9	0.118	0.95	307.6	270.7	422.5	0.0652
3	386.2	2443.4	0.118	0.844	347.1	307.0	483.7	0.0665
4	308.1	864.1	0.1	0.301	326.8	305.5	445.3	0.065
5	317.0	1393.4	0.1	0.494	336.2	298.0	497.9	0.0818
6	315.2	1953.0	0.1	0.698	334.3	296.7	457.3	0.0654

и получаются равными $k_p^0 = 448.6 \text{ л·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$ и $\beta = 0.0675$. Приведенная процедура определения k_p^0 и β была использована для обработки данных 6 экспериментов, где применялась 2-импульсная полимеризация метилметакрилата при температуре 23°C. Более подробное описание деталей этих экспериментов приведено в главе 6. Результаты этих экспериментов приведены в таблице 2.2.

Метод определения параметров зависимости (23) константы роста от длины цепи при применении 2-импульсного периодического инициирования получил название 2PPLP-SEC-CLD (**2 pulse periodical laser polymerization - size exclusion chromatography - chain-length-dependence**) метод. На основе результатов, приведенных в таблице 2.2, при применении этого метода получаются следующие значения для параметров зависимости констант роста от длины цепи: $\beta = 0.068 \pm 0.007$ и $k_p^0 = 460 \pm 30 \text{ л·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$. Эти параметры верны для длин цепей $310 \leq L \leq 2400$. При этом в этом промежутке длин цепей β практически не зависит от длины цепи, так как значение параметра примерно равно одному и тому же значению, как в промежутке $310 \leq L \leq 860$, так и в $390 \leq L \leq 2440$. Интересно, что при использовании одного и того же промежутка t_1 в разных экспериментах значения k_p , определенные от первого пика, отличаются друг от друга более, чем на 10%, что свидетельствует или об увеличении в среде температуры, или о нестабильности поддерживаемой термостатом температуры. Тем не менее, в одном эксперименте два пика в распределении получены в одинаковых температурных условиях и могут быть использованы для исследования зависимости k_p от длины цепи, что свидетельствуют о исключительной важности использования 2-импульсной полимеризации для исследования указанной зависимости.

С одной стороны, полученные 2PPLP-SEC-CLD методом значения k_{p1} и k_{p2} (таблица 2.2) полностью согласуются со значениями констант, приведенных в работе ИЮПАК [17]. Во-первых, разброс значений констант в таблице от среднего значения примерно соответствует разбросу констант, определенных в работе [17] при одной и той же температуре. Во-вторых, среднее значение от констант k_{p1} и k_{p2} равно $311 \text{ л·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$, что близко к значению $304 \text{ л·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$ из работы ИЮПАК [17] для полимеризации метилметакрилата при температуре 23 °C. Таким образом, параметры Аррениуса, полученные в работе ИЮПАК, выдают константы роста цепи, усредненные и по длинам цепи растущих цепей. А сами константы роста, в соответствии с полученными здесь результатами, зависят от длины цепей. При этом из-за этой зависимости отличие констант, определенных в одном эксперименте, доходит до 14% (таблица 2.2).

Применение стандартного PLP-SEC метода также позволяет зафиксировать зависимость константы роста длинных цепей от длины цепи, как это показано в работах [65]-[68]. Несмотря на дисперсию констант, полученных при применении метода, полученные результаты при их аппроксимации специальными функциями также свидетельствуют о зависимости констант от длины цепи. С другой стороны, следует указать также на работы [238, 250-251, 437], в которых выражается сомнение в наличии указанной зависимости. В работе [238] утверждается, наличие сильной зависимости константы роста коротких радикалов оказывает влияние и на константы, измеряемые PLP-SEC методом для длинных цепей, что приводит к их “мнимой” зависимости от длины цепи. Но в соответствии с результатами расчетов по соотношению (2.26) это влиянием для $L > 100$ можно пренебречь. В работе [250] и [251] предполагается, что уширение пиков в гель проникающем хроматографе может быть причиной “мнимой” зависимости константы роста для длинных цепей. В работах [67] и [68] влияние такого уширения на константы роста также было рассмотрено и сделан вывод, что, несмотря на это влияние, зависимость этой константы для длинных цепей имеет место. Результаты нашей работы, подтверждающие эту зависимость, также получены с учетом такого влияния, но в предположении, что параметр ГПХ уширения σ не меняется по шкале $\log M$.

Остается открытым вопрос о выборе функции для описания зависимости константы роста от длины цепи. В работе [67] предложены следующие функции для описания этой зависимости

$$k_p^L = k_p^0 - \frac{A_l L}{B_l + L} \quad (2.35a)$$

$$k_p^L = k_p^\infty + (k_p^0 - k_p^\infty) \exp(-\kappa L) \quad (2.35b)$$

- где константы k_p^0 , A_l и B_l для зависимости (2.35a), а также константы k_p^0 , k_p^∞ и κ для зависимости (2.35b) должны быть определены путем аппроксимации экспериментальных значений констант роста цепи. Авторы работы попытались описать свои экспериментальные данные функцией (2.33) и пришли к заключению, что коэффициенты корреляции такой аппроксимации ниже, чем коэффициенты, полученные при использовании функций (2.35). Причиной, видимо, является то, что функции (2.35), зависящие от трех параметров, использовались для аппроксимации данных, полученных для широкого диапазона длин цепей ($150 \leq L \leq 4000$). Для аппроксимации в более узкой области длин цепей $310 \leq L \leq 2400$ достаточно выбрать функцию от двух параметров и, поэтому, функция (2.33) в наибольшей степени удобна для этой цели. Можно предположить, что совместное использование функции (2.17) для коротких длин цепей и функции (2.33) для длинных цепей (такое совместное использование предполагает, что для аппроксимации будут использованы три параметра, так

как один параметр из четырех от двух функций будет исключен при равенстве функций на некоторой длине цепи) позволит достичь высоких значений коэффициента корреляции при использовании этих двух функции для аппроксимации экспериментальных значений констант роста цепи. Но такая возможность нуждается в подтверждении в результате дополнительных исследований.

В настоящее время при исследовании константы роста подкомитет ИЮПАК исходит из того, что зависимость от длины цепи имеют только радикалы, имеющие длины цепей до 10 мономеров. Для остальных этой зависимостью предлагается пренебречь в виду их малости или отсутствия. И при каждой температуре определяется константа на основе экспериментальных значений, имеющих разброс около 10 %, и по этим константам определяются параметры Аррениуса, которые и рекомендуются использовать научному сообществу для нахождения эталонных значений констант при каждой температуре. В соответствии с результатом нашей работы эти эталонные значения представляют собой значения усредненных и по длинам цепи констант. Подтверждая необходимость нахождения такого усредненного значения, тем не менее, для полноты информации о константе роста исследуемого мономера, было бы целесообразно учитывать зависимость константы роста цепи и определить параметры, характеризующие указанную зависимость. В соответствии с результатами наших исследований для определения этих параметров хорошо подходит разработанный нами 2PPLP-SEC-CLD метод.

Выводы к главе 2

1. Для радикальной полимеризации получено аналитическое выражение для средней константы скорости роста цепи, выраженной через константы реакций роста по типу “голова к хвосту”, “голова к голове”, “хвост к хвосту” и “хвост к голове”.

2. Окончательно решена задача о предельных значениях параметра x_0 при применении PLP-SEC метода для классической модели радикальной полимеризации в режимах слабого и сильного обрыва цепи: для обоих режимов применимость метода ограничивается уровнем шума на хроматограмме ГПХ.

3. Предложено преобразование, позволяющее проявить периодическую структуру, скрытую из-за наличия сильного наклона в распределении $w(\log M)$, и успешно применить PLP-SEC метод для определения константы роста цепи по этой структуре.

4. Получено соотношение для константы скорости роста, определяемой по PLP-SEC методу при наличии зависимости этой константы от длины цепи. С помощью этого

соотношения получено аналитическое выражение, позволяющее определить влияние сильной зависимости константы роста коротких радикалов от длины цепи на значение k_p , измеряемой по PLP-SEC методу.

5. Разработан подход для численного моделирования молекулярно-массовых распределений с учетом геометрии фотополимерной композиции (ФПК) в эксперименте, нестационарных и неоднородных процессов в ФПК, связанных с импульсно-периодическим иницированием полимеризации, с поглощением излучения в среде, с выделением и переносом теплоты, с изменениями во времени и в пространстве кинетических констант полимеризации, температуры, концентраций мономера и инициатора.

6. Теоретически исследовано влияние повышения температуры на точность определения константы роста цепи по PLP-SEC методу, и сформулированы рекомендации для нахождения константы с приемлемой точностью ($\pm 10\%$) при наличии этого повышения.

7. Показано, что влияние повышения температуры на точность определения константы роста цепи PLP-SEC методом зависит от значений констант роста и обрыва цепи при полимеризации выбранного мономера. Несмотря на то, что при полимеризациях винилацетата и акриловой кислоты выделяется практически одинаковое количество теплоты при одинаковой конверсии мономера в полимер, влиянием значительного повышения температуры в фотополимерной композиции (до 30 °C) при полимеризации винилацетата на точность определения константы роста цепи можно пренебречь; в то же время, из-за сильной разницы значений указанных констант для мономеров, повышение температуры приводит к заметной систематической погрешности при определении константы роста цепи при полимеризации акриловой кислоты.

8. Предложено использовать n-импульсное периодическое иницирование для исследования радикальной полимеризации. Теоретически предсказано и экспериментально подтверждено, что применение 2-импульсного периодического иницирования приводит к появлению в молекулярно-массовых распределениях двух хорошо выраженных пика, каждый из которых может быть использован для определения константы роста.

9. Разработан 2PPLP-SEC-CLD метод определения параметров для зависимости константы роста от длины цепи, выраженной соотношением $k_p^L = k_p^0 L^{-\beta}$, на основе 2-импульсного периодического иницирования. Впервые метод применен для полимеризации метилметакрилата при температуре 23 °C, и значения β и k_p^0 определены равными 0.068 ± 0.007 и $460 \pm 30 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно.

ГЛАВА 3. КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ С УЧЕТОМ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ

Представленные в главе 1 подходы для расчета ММР позволяют эффективно решать задачи, связанные с описанием кинетики радикальной полимеризации, инициированной импульсным лазерным излучением, как это было показано в главе 2. Тем не менее, для улучшения надежного воспроизведения экспериментальных ММР и для лучшего понимания их особенностей, а также для объяснения множества эффектов в радикальной полимеризации необходимо учитывать зависимость кинетических констант от длины цепи. В главе 2 были приведены общепринятые в настоящее время законы зависимости для константы скоростей роста коротких радикалов (2.17) от длины цепи и композитной модели (2.18) для константы скорости обрыва цепи. Справедливость композитной модели доказана экспериментально при исследовании полимеризаций различных мономеров [234]. Также в соответствии с нашими результатами, приведенными в главе 2, константа роста цепи для длинных радикалов также может зависеть от длины цепи, и эта зависимость может быть описана соотношением (2.33). Иногда только учет указанных зависимостей позволяет описать адекватно экспериментальные результаты [70].

3.1. Разработка подходов для численного расчета ММР с учетом зависимости кинетических констант от длины цепи

Впервые методика для численного расчета ММР, формируемых импульсно-периодическим излучением, с учетом зависимости констант роста и обрыва от длины цепи, был представлен группой Olaj [253-256] для реакций из схемы 1.1. Подход позволяет учитывать также уширение Пуассона [255-256]. Уникальным является пакет программ PREDICI, разработанный Вулковым [76, 79], который позволяет рассматривать зависимости от длины цепи и для других констант с учетом более широкого круга реакций радикальной полимеризации. Далее здесь также будут представлены результаты, полученные нами при разработке подходов для численного расчета ММР, формируемых при импульсно-периодическом инициировании полимеризации.

3.1.1. ММР при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи

Рассматривается инициированная импульсно-периодическим излучением полимеризация в режиме сильного обрыва цепи для реакций, приведенных на схеме 1.1. Используется подход, в соответствии с которым растущие радикалы, созданные импульсом излучения, имеют одну и ту же длину цепи, то есть игнорируется уширение Пуассона для распределения концентрации этих радикалов по длине цепи (приближение монодисперсности для распределения радикалов). Длина цепи этих радикалов L определяется в результате интегрирования уравнения (2.20) при начальном условии $L|_{t=0} = 0$; при этом получаются аналитическая или численная функция $L=\psi(t)$, а также обратная функция $t=\varphi(L)$ (2.21). Рассмотрим случай инициирования полимеризации одним лазерным импульсом. Предположим, что в момент времени $t=0$ создается концентрация радикалов ρ . Тогда интегрирование уравнения для скорости реакции обрыва цепи

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_t^{L,L} [R]^2 \quad (3.1)$$

(где $k_t^{L,L}$ - константа скорости реакции обрыва цепи для радикалов с длиной цепи L) дает [235]

$$[R] = \frac{\rho}{1 + \rho \int_0^t k_t^{\psi(t'), \psi(t')} dt'} \quad (3.2)$$

При обрыве цепи в момент времени t после создания радикалов образуются неактивные полимерные макромолекулы, которые имеют длины цепей $\psi(t)$ и $2\psi(t)$, если обрыв происходит путем диспропорционирования и рекомбинации, соответственно. Тогда для левой части уравнения (3.1) будут справедливы следующие преобразования

$$d[R]/dt = d[R^d]/dt + d[R^c]/dt = -[M]k_p^L n_s^d(L) - 4[M]k_p^{L/2} n_s^c(L), \quad (3.3)$$

где $d[R^c]$ и $d[R^d]$ - концентрации радикалов, цепи которых обрывается путем рекомбинации и диспропорционирования, соответственно, в течение времени dt ; $n_s^c(L)$ и $n_s^d(L)$ - соответствующие этим механизмам обрыва числовые распределения неактивных макромолекул по длине цепи. Одновременно в правой части уравнения (3.1) можно выделить члены, соответствующие обрыву цепи путем диспропорционирования и рекомбинации: $-k_t^{L,L} [R]^2 = -k_{td}^{L,L} [R]^2 - k_{tc}^{L,L} [R]^2$ (где $k_{tc}^{L,L}$ и $k_{td}^{L,L}$ - константы скорости реакции обрыва цепи для радикалов с длиной цепи L , если обрыв происходит путем рекомбинации и диспропорционирования, соответственно). Тогда общее числовое распределение неактивных

макромолекул $n_s(L)$ по длине цепи для случая инициирования полимеризации одним лазерным импульсом определяется по выражению

$$n_s(L) = n_s^d(L) + n_s^c(L) = \frac{1}{[M]k_p^L} \left(k_{td}^{\psi(t), \psi(t)} [R(t)]^2 \right)_{t=\varphi(L)} + \frac{1}{4[M]k_p^{L/2}} \left(k_{tc}^{\psi(t), \psi(t)} [R(t)]^2 \right)_{t=\varphi(L/2)} =$$

$$\frac{\rho^2 k_{td}^{L,L}}{[M]k_p^L \left(1 + \rho \int_0^{\varphi(L)} k_t^{\psi(t'), \psi(t')} dt' \right)^2} + \frac{\rho^2 k_{tc}^{L/2, L/2}}{4[M]k_p^{L/2} \left(1 + \rho \int_0^{\varphi(L/2)} k_t^{\psi(t'), \psi(t')} dt' \right)^2} \quad (3.4)$$

Рассмотрим возможность применения выражения (3.4), которое впервые было приведено в работе [235], при инициировании полимеризации импульсно-периодическим лазерным излучением. Пусть при таком инициировании концентрации радикалов, создаваемых лазерными импульсами, равны также ρ , а период следования импульсов равен t_d . Согласно выражению (3.2) неравенство [235]

$$\rho \int_0^{t_d} k_t^{\psi(t'), \psi(t')} dt' \gg 1 \quad (3.5)$$

означает, что концентрация радикалов, созданных очередным лазерным импульсом, значительно выше, чем концентрация радикалов, созданных предыдущим импульсом (предполагается, что концентрация радикалов ρ много меньше концентрации инициатора, и, следовательно, изменением ρ от импульса к импульсу можно пренебречь). Следует указать, что условие (3.5) соответствует условию полимеризации в режиме сильного обрыва цепи; в отсутствие зависимости константы обрыва от длины цепи это условие можно написать в виде $\chi_0^2 \geq (\chi_0^{\max})^2 = 25 \gg 1$.

Далее при выводе математического выражения для расчета ММР для полимеризации в режиме сильного обрыва цепи необходимо учитывать распределения, формируемые не только в результате обрыва цепи для радикалов, созданных новым импульсом, но также и для радикалов, созданных предыдущими импульсами. Также необходимо ввести уточнение для использования выражения (3.4): распределение $n_s^c(L)$ следует рассчитывать для длин цепей $0 \leq L \leq 2\psi(t_d)$, а распределение $n_s^d(L)$ – для длин цепей $0 \leq L \leq \psi(t_d)$.

Выполнение условия (3.5) приводит к тому, что кинетика полимеризации полностью диктуется радикалами, созданными последним импульсом. Так как концентрации радикалов, созданных последним и предыдущими импульсами, уменьшаются со временем примерно по одинаковому закону на один или несколько порядков в течении t_d , то должны выполняться

неравенства: $[R(t)] \gg [R_1(t)], [R_i(t)] \gg [R_{i+1}(t)]$, где $[R_i(t)]$ - концентрация радикалов, созданных i -ым предыдущим лазерным импульсом. Тогда при сопоставлении члена $k_t^{\psi(t), \psi(t)} [R(t)]^2$ с любым членом $k_t^{\psi(t), \psi(t+it_d)} [R(t)][R_i(t)]$ ($i = 1, 2, 3 \dots$) для $d[R(t)]/dt$ условие $[R(t)] \gg [R_i(t)]$ приводит к тому, что соотношения (3.1), (3.2) и (3.4) практически верны для радикалов, образованных последним импульсом. С другой стороны, для $d[R_i(t)]/dt$, при сопоставлении члена $k_t^{\psi(t), \psi(t+it_d)} [R(t)][R_i(t)]$ с любым членом $k_t^{\psi(t+it_d), \psi(t+it_d)} [R_m(t)][R_i(t)]$ ($m = 1, 2, 3, \dots$), условие $[R(t)] \gg [R_m(t)]$ приводит к тому, что учитывается только член $k_t^{\psi(t), \psi(t+it_d)} [R(t)][R_i(t)]$. То есть уравнение для концентрации радикалов $[R_i(t)]$ имеет вид [235]:

$$\frac{d[R_i(t)]}{dt} = -k_t^{\psi(t), \psi(t+it_d)} [R(t)][R_i(t)] \quad (3.6)$$

$$i=1, 2, 3 \dots$$

Начальные условия для уравнений (3.6) запишутся в виде $[R_1(0)] = [R(t_d)], [R_j(0)] = [R_{j-1}(t_d)], j = 2, 3, 4 \dots$. Интегрирование (3.6) приводит к следующему выражению для концентрации радикалов $[R_i(t)]$, созданных i -ым предыдущим лазерным импульсом, во временном интервале $0 \leq t \leq t_d$ [235]:

$$[R_i(t)] = [R_i(0)]g_i(t) = [R_i(0)] \exp \left(-\rho \int_0^t \frac{k_t^{\psi(p), \psi(p+it_d)}}{1 + \rho \int_0^p k_t^{\psi(r), \psi(r)} dr} dp \right). \quad (3.7)$$

Рассмотрим $[R(t)]$ как величину нулевого порядка малости; тогда $[R_i(t)]$ - величина i -го порядка малости. Эта классификация концентраций радикалов по порядку малости использовалась при выводе выражений для числового распределения неактивных макромолекул по длинам цепи. При этом использовались те же самые математические преобразования, которые привели к выводу выражения (3.4). Обрыв цепи для радикалов, созданных i -ым предыдущим импульсом, путем диспропорционирования создает следующее распределение [235]

$$n_i^d(L) = \frac{\delta}{[M]} \left(\frac{k_t^{\psi(t), \psi(t+it_d)} [R(t)][R_i(t)]}{k_p^{\psi(t+it_d)}} \right)_{t=\varphi(L)-it_d} =$$

$$\frac{\delta \rho [R_i(0)] k_t^{\psi(\varphi(L)-it_d), L}}{[M] k_p^L \left(1 + \rho \int_0^{\varphi(L)-it_d} k_t^{\psi(r), \psi(r)} dr \right)} g_i(\varphi(L) - it_d)$$

$$(\psi(it_d) \leq L \leq \psi((i+1)t_d)), \quad (3.8a)$$

где предполагается, что доля обрыва цепи путем диспропорционирования $\delta = k_{td}^{L,L'} / (k_{td}^{L,L'} + k_{tc}^{L,L'})$ не зависит от длины цепи. Обрыв цепи путем рекомбинации приводит к распределению [235]

$$n_i^c(L) = \frac{(1-\delta)}{[M]} \left(\frac{k_t^{\psi(t), \psi(t+it_d)} [R(t)] [R_i(t)]}{k_p^{\psi(t)} + k_p^{\psi(t+it_d)}} \right)_{\psi(t)+\psi(t+it_d)=L} +$$

$$(\psi(it_d) \leq L \leq \psi(t_d) + \psi((i+1)t_d))$$

$$\frac{(1-\delta)}{[M]} \sum_{j=1}^{i-1} \left(\frac{k_t^{\psi(t+jt_d), \psi(t+it_d)} [R_j(t)] [R_i(t)]}{k_p^{\psi(t+jt_d)} + k_p^{\psi(t+it_d)}} \right)_{\psi(t+jt_d)+\psi(t+it_d)=L} +$$

$$(\text{для } j\text{-го члена суммы } \psi(jt_d) + \psi(it_d) \leq L \leq \psi((j+1)t_d) + \psi((i+1)t_d))$$

$$\frac{(1-\delta)k_t^{L/2, L/2}}{4[M]k_p^{L/2}} \left([R_i(t)]^2 \right)_{t=\varphi(L/2)-it_d}$$

$$(2\psi(it_d) \leq L \leq 2\psi((i+1)t_d)). \quad (3.8b)$$

Общее выражение для числового распределения макромолекул $n_g(L)$ при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи запишется в виде [235]

$$n_g(L) = Nn_s(L) + \sum_{i=1}^{N-1} (N-i) (n_i^d(L) + n_i^c(L)), \quad (3.9)$$

где N - общее количество лазерных импульсов.

Далее рассмотрим полученные соотношения для наиболее интересных моделей зависимости констант роста и обрыва от длины цепи. При выводе ограничиваемся выражениями (3.2) и (3.4). Так как, во-первых, при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи они фактически описывают концентрации радикалов и неактивных полимеров, которые на порядок и больше превышают значения, получаемые от выражений (3.7) и (3.8), и, поэтому, получили применение в радикальной полимеризации. И, во-вторых, хотя выражениями (3.7) и (3.8) позволяют оценивать определенные концентрации активных и неактивных макромолекул, такие оценки не были использованы при последующем изложении данной работы.

3.1.1.1. Выражения для концентрации радикалов и ММР для композитных моделей зависимостей констант роста и обрыва цепи от длины цепи

Рассмотрим модель, в соответствии с которой зависимость константы роста от длины цепи для ультракоротких радикалов описывается выражением (2.17), а для длинных радикалов – соотношением (2.33). Обрыв цепей рассматривается в соответствии с композитной моделью (2.18). Из-за того, что зависимости констант обрыва и роста от длины цепи являются кусочно-заданными функциями с точками стыка на длинах цепи, соответственно, L_f и L_p , определяемой в результате решения трансцендентного уравнения

$$k_p^0 L_p^{-\beta} = k_p \left(1 + C_1 \exp \left(-\frac{\ln 2}{i_{1/2}} (L_p - 1) \right) \right), \quad (3.10)$$

зависимость концентрации радикалов от времени также является кусочной функцией с точками смены зависимостей в этих длинах цепи. Интегрирование уравнения (2.20) для начального условия $L|_{t=0} = 0$ приводит к следующим выражением для времен t_p и t_f , необходимых растущим радикалам вырасти до длин цепей L_p и L_f , соответственно [257]:

$$t_p = \frac{i_{1/2}}{U \ln 2} \ln \left(\frac{C_1 + 2^{\frac{L_p - 1}{i_{1/2}}}}{C_1 + 2^{-\frac{1}{i_{1/2}}}} \right) \quad (3.11a)$$

$$t_f = t_p + \frac{L_f^{1+\beta} - L_p^{1+\beta}}{U_o (1+\beta)}, \quad (3.11b)$$

где $U = k_p[M]$ и $U_o = k_p^0[M]$.

Соответственно, с учетом точек смены зависимостей получены следующие соотношения для временной динамики концентрации радикалов в интервале $0 < t \leq t_p$ [257]

$$[R] = \frac{\rho}{1 + \rho k_t^{1,1} I_n(t)}, \quad (3.12a)$$

где

$$I_n(t) = \int_0^t \left(1 + \frac{i_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(\left(2^{-\frac{1}{i_{1/2}} + C_1} \right) 2^{\frac{Ut'}{i_{1/2}}} - C_1 \right) \right)^{-\alpha_s} dt' \quad (3.12b)$$

Для динамики концентраций радикалов в интервалах $t_p \leq t \leq t_f$ и $t \geq t_f$ выведены, соответственно, следующие выражения [257]

$$[R] = \frac{\rho}{1 + \rho k_t^{1,1} I_n(t_p) + \frac{\rho k_t^{1,1}}{U_o(1+\beta-\alpha_s)} \left(\left(L_p^{1+\beta} + U_o(1+\beta)(t-t_p) \right)^{\frac{1+\beta-\alpha_s}{1+\beta}} - L_p^{1+\beta-\alpha_s} \right)}, \quad (3.12\text{в})$$

$$[R] = \frac{\rho}{1 + \rho b_R + \frac{\rho k_t^0}{U_o(1+\beta-\alpha_L)} \left(\left(L_f^{1+\beta} + U_o(1+\beta)(t-t_f) \right)^{\frac{1+\beta-\alpha_L}{1+\beta}} - L_f^{1+\beta-\alpha_L} \right)}, \quad (3.12\text{г})$$

$$\text{где } b_R = k_t^{1,1} I_n(t_p) + \frac{k_t^{1,1} (L_f^{1+\beta-\alpha_s} - L_p^{1+\beta-\alpha_s})}{U_o(1+\beta-\alpha_s)}. \quad (3.12\text{д})$$

Распределение неактивных макромолекул имеет 4 точек смены зависимостей (из-за того, что при обрыве радикалов с длиной цепи L путем диспропорционирования и рекомбинации образуются неактивные макромолекулы с разными длинами L и $2L$, соответственно). Поэтому распределения разбиваются на 5 интервалов; для каждого интервала ниже приводятся выражения для этих распределений, полученные также как и соотношение (3.4) [257].

а) $0 < L \leq L_p$

$$n(L) = \frac{\delta k_t^{1,1} \rho^2 L^{-\alpha_s}}{U \left(1 + \frac{C_1}{\frac{L-1}{2^{1/2}}} \right) \left(1 + \rho k_t^{1,1} I_n(\varphi(L)) \right)^2} + \frac{(1-\delta) k_t^{1,1} \rho^2 L^{-\alpha_s}}{2^{2-\alpha_s} U \left(1 + \frac{C_1}{\frac{L-2}{2^{1/2}}} \right) \left(1 + \rho k_t^{1,1} I_n \left(\varphi \left(\frac{L}{2} \right) \right) \right)^2} \quad (3.13\text{а})$$

б) $L_p \leq L \leq 2L_p$

$$n(L) = \frac{\delta k_t^{1,1} \rho^2 L^{\beta-\alpha_s}}{U_o \left(1 + \rho k_t^{1,1} I_n(t_p) + \frac{k_t^{1,1} \rho}{U_o(1+\beta-\alpha_s)} (L^{1+\beta-\alpha_s} - L_p^{1+\beta-\alpha_s}) \right)^2} + \frac{(1-\delta) k_t^{1,1} \rho^2 L^{-\alpha_s}}{2^{2-\alpha_s} U \left(1 + \frac{C_1}{\frac{L-2}{2^{1/2}}} \right) \left(1 + \rho k_t^{1,1} I_n \left(\varphi \left(\frac{L}{2} \right) \right) \right)^2} \quad (3.13\text{б})$$

в) $2L_p \leq L \leq L_f$

$$n(L) = \frac{\delta k_t^{1,1} \rho^2 L^{\beta-\alpha_s}}{U_o \left(1 + \rho k_t^{1,1} I_n(t_p) + \frac{k_t^{1,1} \rho}{U_o(1+\beta-\alpha_s)} (L^{1+\beta-\alpha_s} - L_p^{1+\beta-\alpha_s}) \right)^2} +$$

$$+ \frac{(1-\delta)k_t^{1,1}\rho^2 L^{\beta-\alpha_s}}{2^{2+\beta-\alpha_s} U_o \left(1 + \rho k_t^{1,1} I_n(t_p) + \frac{k_t^{1,1}\rho}{U_o(1+\beta-\alpha_s)} \left(\left(\frac{L}{2} \right)^{1+\beta-\alpha_s} - L_p^{1+\beta-\alpha_s} \right) \right)^2} \quad (3.13\text{в})$$

г) $L_f \leq L \leq 2L_f$

$$n(L) = \frac{\delta k_t^0 \rho^2 L^{\beta-\alpha_L}}{U_o \left(1 + \rho b_R + \frac{k_t^0 \rho}{U_o(1+\beta-\alpha_L)} (L^{1+\beta-\alpha_L} - L_p^{1+\beta-\alpha_L}) \right)^2} +$$

$$+ \frac{(1-\delta)k_t^{1,1}\rho^2 L^{\beta-\alpha_s}}{2^{2+\beta-\alpha_s} U_o \left(1 + \rho k_t^{1,1} I_n(t_p) + \frac{k_t^{1,1}\rho}{U_o(1+\beta-\alpha_s)} \left(\left(\frac{L}{2} \right)^{1+\beta-\alpha_s} - L_p^{1+\beta-\alpha_s} \right) \right)^2} \quad (3.13\text{г})$$

д) $L \geq 2L_f$ [100]

$$n(L) = \frac{\delta k_t^0 \rho^2 L^{\beta-\alpha_L}}{U_o \left(1 + \rho b_R + \frac{k_t^0 \rho}{U_o(1+\beta-\alpha_L)} (L^{1+\beta-\alpha_L} - L_p^{1+\beta-\alpha_L}) \right)^2} +$$

$$+ \frac{(1-\delta)k_t^0 \rho^2 L^{\beta-\alpha_L}}{2^{2+\beta-\alpha_L} U_o \left(1 + \rho b_R + \frac{k_t^0 \rho}{U_o(1+\beta-\alpha_L)} \left(\left(\frac{L}{2} \right)^{1+\beta-\alpha_L} - L_p^{1+\beta-\alpha_L} \right) \right)^2} \quad (3.13\text{д})$$

3.1.1.2. Концентрации радикалов и ММР для композитной модели обрыва цепи с $k_p = \text{const}$

Далее для сравнения рассматривается модель, в соответствии с которой игнорируется зависимость константы роста от длины цепи, а зависимость для константы обрыва цепи описывается композитной моделью (2.18). Интегрирование интеграла в соотношении (3.2) для этой модели произведена с учетом того, длина цепи L_f является точкой смены зависимости константы обрыва от длины цепи. Временная динамика концентрация радикалов до и после времени $t_f = L_f/(k_p[M]) = L_f/U$ описывается соотношением

$$[R] = \frac{\rho}{1 + \frac{\rho k_t^{1,1}}{U^{\alpha_s}(1-\alpha_s)} t^{1-\alpha_s}} \quad , \quad t \leq t_f \quad (3.14\text{а})$$

$$[R] = \frac{\rho}{1 + \frac{\rho k_t^{1,1} L_f^{1-\alpha_s} (\alpha_s - \alpha_L)}{U(1-\alpha_s)(1-\alpha_L)} + \frac{\rho k_t^0}{U^{\alpha_L}(1-\alpha_L)} t^{1-\alpha_L}} \quad , \quad t \geq t_f \quad (3.14\text{б})$$

Соотношения (3.14) были впервые получены в работе [258] в связи с их применением в SP-PLP-EPR методе для исследования в обрыве цепи. Для числового распределения $n(L)$ имеются две точки смены зависимостей на длинах цепи L_f и $2L_f$. И, соответственно, далее рассматриваются 3 интервала для распределений [257].

а) $0 < L \leq L_f$

$$n(L) = \frac{\delta k_t^{1,1} \rho^2 L^{-\alpha_s}}{U \left(1 + \frac{\rho k_t^{1,1}}{U(1-\alpha_s)} L^{1-\alpha_s} \right)^2} + \frac{(1-\delta) k_t^{1,1} \rho^2 L^{-\alpha_s}}{2^{2-\alpha_s} U \left(1 + \frac{\rho k_t^{1,1}}{2^{1-\alpha_s} U(1-\alpha_s)} L^{1-\alpha_s} \right)^2} \quad (3.15a)$$

б) $L_f \leq L \leq 2L_f$

$$n(L) = \frac{\delta \rho^2 k_t^0 L^{-\alpha_L}}{U \left(1 + \frac{\rho k_t^{1,1} L_f^{1-\alpha_s} (\alpha_s - \alpha_L)}{U(1-\alpha_s)(1-\alpha_L)} + \frac{\rho k_t^0 L^{1-\alpha_L}}{U(1-\alpha_L)} \right)^2} + \frac{(1-\delta) \rho^2 k_t^{1,1} L^{-\alpha_s}}{2^{2-\alpha_s} U \left(1 + \frac{\rho k_t^{1,1} L^{1-\alpha_s}}{2^{1-\alpha_s} U(1-\alpha_s)} \right)^2} \quad (3.15б)$$

в) $L \geq 2L_f$

$$n(L) = \frac{\delta \rho^2 k_t^0 L^{-\alpha_L}}{U \left(1 + \frac{\rho k_t^{1,1} L_f^{1-\alpha_s} (\alpha_s - \alpha_L)}{U(1-\alpha_s)(1-\alpha_L)} + \frac{\rho k_t^0 L^{1-\alpha_L}}{U(1-\alpha_L)} \right)^2} + \frac{(1-\delta) \rho^2 k_t^0 L^{-\alpha_L}}{2^{2-\alpha_L} U \left(1 + \frac{\rho k_t^{1,1} L_f^{1-\alpha_s} (\alpha_s - \alpha_L)}{U(1-\alpha_s)(1-\alpha_L)} + \frac{\rho k_t^0 L^{1-\alpha_L}}{2^{1-\alpha_L} U(1-\alpha_L)} \right)^2} \quad (3.15в)$$

3.1.1.3. Концентрации радикалов и ММР для упрощенных моделей роста и обрыва цепи

а) Далее рассматривается наиболее простая неклассическая модель, в которой игнорируется зависимость константы скорости реакции роста от длины цепи, а зависимость константы обрыва от длины цепи для радикалов с длинами цепи L учитывается в виде закона

$$k_t^{L,L} = k_t^{1,1} (L)^{-\alpha} \quad (3.16)$$

Для этой модели из соотношений (3.2), (3.4) получены

$$[R] = \frac{\rho}{1 + \frac{k_t^{1,1} \rho}{U(1-\alpha)} (Ut)^{1-\alpha}}, \quad (3.17a)$$

$$n_s(L) = \frac{\delta k_t^{1,1} \rho^2 L^{-\alpha}}{U \left(1 + \frac{k_t^{1,1} \rho}{U(1-\alpha)} L^{1-\alpha} \right)^2} + \frac{(1-\delta) k_t^{1,1} \rho^2 L^{-\alpha}}{2^{2-\alpha} U \left(1 + \frac{k_t^{1,1} \rho}{U(1-\alpha)} (L/2)^{1-\alpha} \right)^2} \quad (3.176)$$

Выражение (3.176) впервые было приведено нами в работе [60]. Два года позднее оно было представлено в работе [54] (в некорректном виде) в связи с разработкой на его основе нового метода определения константы α (этот метод будет описан здесь позже).

б) Для классической модели (в которой игнорируется зависимость констант скоростей реакции роста и обрыва цепи от длины цепи) получаются выражения [12]

$$[R] = \frac{\rho}{1 + \rho k_t t} \quad (3.18a)$$

$$n_s(L) = \frac{\delta \rho^2 k_t}{U \left(1 + \frac{\rho k_t}{U} L \right)^2} + \frac{(1-\delta) \rho^2 k_t}{4U \left(1 + \frac{\rho k_t}{U} (L/2) \right)^2} \quad (3.18b)$$

3.1.1.4. Выражения для концентрации радикалов для случая $L|_{t=0} = 1$

Очень часто при применении выражений для концентраций радикалов для определения констант, характеризующих зависимость константы обрыва от длины цепи, рассматривается случай, когда в момент времени $t = 0$ длина цепи выбирается раной 1: $L|_{t=0} = 1$ [234]. Необходимость такого выбора обосновывается тем, что для композитной модели (2.18) и для модели (3.16) при $L = 0$ константа обрыва цепи имеет бесконечно большое значение, что лишено физического смысла. И условие $L|_{t=0} = 1$ позволяет избежать такой ситуации. Хотя полученные при применении указанных моделей выражения для концентраций радикалов и ММР уже не имеют подобного бесконечного значения, тем не менее, применение этого условия имеет ряд дополнительных положительных моментов. Во-первых, для растущей цепи разграничиваются реакции инициирования и роста моментом времени $t = 0$. Во-вторых, из-за того, что $k_i \gg k_p$, образование растущей цепи с длиной цепи 1 происходит практически мгновенно; тогда имеет смысл начинать отчет времени для роста цепи с длины цепи, равной 1, то есть для случая $L|_{t=0} = 1$. Кроме того, именно для условия $L|_{t=0} = 1$ подобрано выражение (2.17) для константы роста коротких радикалов.

Следует отметить, что выбор начало отсчета $L|_{t=0} = 0$ или $L|_{t=0} = 1$ может быть важным, если только длина цепи растущего радикала невелика (примерно до 100). Поэтому выражения

для ММР, полученные выше, практически верны также и для случая $L|_{t=0}=1$, так как у распределений для практических целей используется область длин цепей выше 100. С другой стороны, граничная длина цепи L_f композитной модели примерно равна 100 и меньше, что говорит о важности выбора начала отчета для роста цепи, когда экспериментально определяются константы этой модели для длин цепей $L \leq L_f$. Так как для такого определения в настоящее время используется SP-PLP-EPR метод с измерением экспериментально временной динамики концентрации радикалов, далее приводятся выражения для концентраций радикалов, полученных для условия $L|_{t=0}=1$.

3.1.1.4.1. Выражения для композитных моделей зависимостей констант роста и обрыва от длины цепи

Рассмотрим модель, в соответствии с которой зависимость константы обрыва от длины цепей учитывается композитной моделью, выраженной соотношением (2.18). А зависимости константы роста от длины цепи для ультракоротких и длинных радикалов выражены выражениями (2.17) и (2.33), соответственно. Для этой модели L_p определяется в соответствии с условием (3.10). Выражения для времен t_p и t_f , соответственно, имеют вид (получено также, как в работе [257]):

$$t_p = \frac{i_{1/2}}{U \ln 2} \ln \left(\frac{C_1 + 2^{\frac{L_p-1}{i_{1/2}}}}{C_1 + 1} \right) \quad (3.19a)$$

$$t_f = t_p + \frac{L_f^{1+\beta} - L_p^{1+\beta}}{U_o(1+\beta)} \quad (3.19b)$$

Получены следующие соотношения для временной динамики концентрации радикалов в интервале $0 < t \leq t_p$ (используя подходы работы [257])

$$[R] = \frac{\rho}{1 + \rho k_t^{1,1} I_n(t)} \quad (3.20a)$$

где

$$I_n(t) = \int_0^t \left(1 + \frac{i_{1/2}}{\ln 2} \ln \left((1 + C_1) 2^{\frac{U t'}{i_{1/2}}} - C_1 \right) \right)^{-\alpha_s} dt' \quad (3.20b)$$

Для динамики концентраций радикалов в интервалах $t_p \leq t \leq t_f$ и $t \geq t_f$ получаются выражения (3.12в) и (3.12г); при этом в качестве функции $I_n(t)$ следует рассматривать соотношение (3.20б).

3.1.1.4.2. Выражения с учетом композитной модели обрыва цепи и зависимости константы роста коротких радикалов от длины цепи

В настоящее время при применении SP-PLP-EPR метода используется в основном композитная модель для обрыва цепи [234]. При этом часто пренебрегается даже зависимостью константы роста от длины цепи коротких радикалов, хотя признается наличие такое зависимости. Чтобы оценить влияние такого пренебрежения на точность определения параметров для зависимости константы обрыва от длины цепи SP-PLP-EPR методом далее рассмотрим выражения для концентрации радикалов при условии $L|_{t=0} = 1$.

При выборе L_p для рассматриваемой модели исходим из того, на этой длине цепи отличием k_p^L от k_p в модели (2.17) можно пренебречь. Соответствующее этой длине цепи время t_p описывается соотношением (3.19а). А время t_f , соответствующее переходной длине цепи L_f , определяется выражением:

$$t_f = t_p + \frac{L_f - L_p}{U} . \quad (3.21)$$

Временная динамика концентрации радикалов в интервале $0 < t \leq t_p$ описывается соотношениями (3.20). Получены, соответственно, следующие соотношения для динамики концентраций радикалов в интервалах $t_p \leq t \leq t_f$ и $t \geq t_f$ (используя подходы работы [257])

$$[R] = \frac{\rho}{1 + \rho k_t^{1,1} I_n(t_p) + \frac{\rho k_t^{1,1}}{U(1-\alpha_s)} \left((L_p + U(t-t_p))^{1-\alpha_s} - L_p^{1-\alpha_s} \right)}, \quad (3.22a)$$

$$[R] = \frac{\rho}{1 + \rho k_t^{1,1} I_n(t_p) + \frac{\rho k_t^{1,1}}{U(1-\alpha_s)} (L_f^{1-\alpha_s} - L_p^{1-\alpha_s}) + \frac{\rho k_t^0}{U(1-\alpha_L)} \left((L_p + U(t-t_p))^{1-\alpha_L} - L_f^{1-\alpha_L} \right)} \quad (3.22б)$$

3.1.1.4.3. Выражения для композитной модели обрыва цепи с $k_p = \text{const}$

Для этого случая впервые в работе [258] получены, соответственно, следующие соотношения для временной динамики концентрации радикалов в интервале $0 < t \leq t_f$ и $t \geq t_f$

$$[R] = \frac{\rho}{1 + \frac{\rho k_t^{1,1}}{U(1-\alpha_s)} \left((1+Ut)^{1-\alpha_s} - 1 \right)}, \quad (3.23a)$$

$$[R] = \frac{\rho}{1 + \frac{\rho k_t^{1,1}}{U(1-\alpha_s)} (L_f^{1-\alpha_s} - 1) - \frac{\rho k_t^0 L_f^{1-\alpha_L}}{U(1-\alpha_L)} + \frac{\rho k_t^0}{U(1-\alpha_L)} (1+Ut)^{1-\alpha_L}} . \quad (3.23б)$$

3.1.2. Новый подход для численного расчета ММР с учетом зависимости кинетических констант от длины цепи

Рассмотрим реакции, приведенные на схеме 1.1, и реакцию (1.9) для ингибированной полимеризации в предположении, что константы скоростей реакций роста, обрыва и ингибирования зависят от длины цепи. При выводе общих выражений для расчета ММР, хотя и предполагается, что законы зависимостей констант скоростей роста k_p^L и ингибирования k_z^L от длины цепи L и константы обрыва $k_t^{L_1, L_2}$ от длин цепей L_1 и L_2 известны, сами эти законы не конкретизируются. При этом эти выражения позволяют рассчитывать распределения для полимеризации не только в режиме сильного обрыва цепи, но и в других режимах.

Используется подход, в соответствии с которым радикалы, созданные в некоторый момент времени $t_0=0$, имеют одну и ту же длину цепи L через некоторое время t . Рассматривается наиболее общий случай – инициирование произвольной последовательностью лазерных импульсов. Пусть при таком инициировании 1, 2, ..., N-1, N лазерных импульсов создают в среде концентрации радикалов $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{N-1}, \rho_N$, и следуют друг за другом, соответственно, через промежутки времени $t_1, t_2, \dots, t_{N-2}, t_{N-1}$.

Пусть непосредственно перед облучением N-ым лазерным импульсом известно распределение $[P_L^{(N-1)}]$. Для нахождения распределения $[P_L^{(N)}]$ в момент времени t после появления N-го импульса необходимо решить численно систему из N нелинейных уравнений первого порядка для концентраций радикалов $[R^{(1)}], [R^{(2)}], \dots, [R^{(N-1)}], [R^{(N)}]$, созданных лазерными импульсами, и для концентрации ингибитора $[Z]$:

$$\frac{d[R^{(m)}]}{dt} = - \sum_{r=1}^N k_t^{\psi(Q_r^N+t), \psi(Q_{N-m+1}^N+t)} [R^{(m)}] [R^{(N-r+1)}] - k_z^{\psi(Q_{N-m+1}^N+t)} [R^{(m)}] [Z] \quad (3.24a)$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = - \sum_{r=1}^N k_z^{\psi(Q_{N-r+1}^N+t)} [R^{(r)}] [Z], \quad m=1, 2, \dots, N, \quad (3.24б)$$

где Q_j^k определяется выражением (1.4в). Численное решение системы (3.24) для начальных условий

$$[Z]_{t=0}^{(N)} = [Z]_{t=t_{N-1}}^{(N-1)} \quad (3.25a)$$

$$[R^{(m)}]_{t=0}^{(N)} = [R^{(m)}]_{t=t_{N-1}}^{(N-1)}, \quad m = 1, 2, \dots, N-2, N-1 \quad (3.25б)$$

$$[R^{(N)}]_{t=0}^{(N)} = \rho_N, \quad (3.25в)$$

(где $[R^m]_{t=t_s}^{(j)}$ и $[Z]_{t=t_s}^{(j)}$ - концентрации радикалов, созданных m -ым импульсом, и ингибитора в момент времени t_s после облучения j -ым импульсом излучения) приводит к временным зависимостям: $[R^m] = [R^m(t)]$ и $[Z] = [Z(t)]$.

Используя те же самые математические преобразования, приведенные в приложении Г, для распределения полимерных макромолекул по длине цепи $[P_L^{(N)}]$ после N лазерного импульса получено выражение [259]:

$$\begin{aligned}
 [P_L^{(N)}] = & [P_L^{(N-1)}] + \frac{1}{[M]k_p^L} \sum_{m=1}^N \left(\sum_{r=1}^N k_{td}^{\psi(Q_m^N+t), \psi(Q_r^N+t)} [R^{(N-r+1)}(t)] [R^{(N-m+1)}(t)] \right) \Bigg|_{t=\varphi(L)-Q_m^N} \\
 & + \frac{1}{2[M]} \sum_{r,m=1}^N \left(\frac{k_{tc}^{\psi(Q_r^N+t), \psi(Q_m^N+t)}}{k_p^{\psi(Q_r^N+t)} + k_p^{\psi(Q_m^N+t)}} [R^{(N-r+1)}(t)] [R^{(N-m+1)}(t)] \right) \Bigg|_{\psi(Q_r^N+t) + \psi(Q_m^N+t) = L} \\
 & + \frac{k_Z^L}{[M]k_p^L} \left(\sum_{m=1}^N [R^{(N-m+1)}(t)] [Z(t)] \right) \Bigg|_{t=\varphi(L)-Q_m^N} \quad (3.26)
 \end{aligned}$$

Последовательное интегрирование системы уравнений (3.24) от импульса к импульсу лазерного излучения и выражение (3.26) составляют основу подхода для численного расчета ММР для ингибированной полимеризации. Можно выделить следующие достоинства этого подхода: а) зависимости от длины цепи для констант реакций роста, обрыва цепи и ингибирования можно выбрать произвольными; б) произвольная последовательность инициирующих импульсов открывает широкие возможности исследования нестационарных процессов; в) расчет ММР не требует больших вычислительных затрат, так как, как правило, при интегрировании системы (3.24) достаточно рассмотреть концентрации нескольких последних лазерных импульсов. Недостатком данного подхода является то, что не учитывается уширение Пуассона растущих радикалов, и вызванные этим уширением изменения в распределениях. Вместе с тем, влияние этого уширения на ММР намного слабее влияния инструментального (ГПХ) уширения для длинных полимерных цепей, поэтому учет ГПХ значительно приуменьшает роль уширения Пуассона в распределениях неактивных макромолекул.

Для наиболее простого случая, для которого отсутствует ингибирование и пренебрегается зависимостью константы скорости реакции роста от длины цепи, решение (3.26) переписывается в виде [60]

$$\begin{aligned}
[P_L^{(N)}] &= [P_L^{(N-1)}] + \frac{1}{U} \sum_{i,j=1}^N \left(k_{td}^{U(Q_i^N+t), U(Q_j^N+t)} [R^{(N-i+1)}(t)] [R^{(N-j+1)}(t)] \right) \Bigg|_{t=\frac{L-UQ_i^N}{U}} \\
&+ \frac{1}{4U} \sum_{i,j=1}^N \left(k_{tc}^{U(Q_i^N+t), U(Q_j^N+t)} [R^{(N-i+1)}(t)] [R^{(N-j+1)}(t)] \right) \Bigg|_{t=\frac{L-U(Q_i^N+Q_j^N)}{2U}}
\end{aligned} \quad (3.27)$$

Также получено выражение для расчета ММР для ингибированной полимеризации в режиме сильного обрыва цепи для модели, в которой только константа скорости реакции обрыва цепи зависит от длины цепи, а константы скоростей роста и ингибирования - не зависят. В соответствии с подходом, изложенным в приложении Г для концентрации растущих радикалов и для ММР, справедливы выражения [259]

$$[R] = \frac{\rho \exp(-U_Z t)}{1 + \rho \int_0^t k_t^{U_t', U_t'} \exp(-U_Z t') dt'} \quad (3.28a)$$

$$\begin{aligned}
n_s(L) &= \frac{\rho U_Z \exp\left(-\frac{U_Z}{U} L\right)}{U \left(1 + \rho \int_0^{L/U} k_t^{U_t', U_t'} \exp(-U_Z t') dt'\right)} + \frac{\rho^2 \delta k_t^{L, L} \exp\left(-\frac{2U_Z}{U} L\right)}{U \left(1 + \rho \int_0^{L/U} k_t^{U_t', U_t'} \exp(-U_Z t') dt'\right)^2} + \\
&+ \frac{\rho^2 (1-\delta) k_t^{L/2, L/2} \exp\left(-\frac{U_Z}{U} L\right)}{4U \left(1 + \rho \int_0^{L/2U} k_t^{U_p, U_p} \exp(-U_Z p) dp\right)^2}
\end{aligned} \quad (3.28b)$$

3.2. Определение параметров, характеризующих зависимость кинетических параметров от длины цепи

Приведенные выше соотношения нашли применение для определения констант, характеризующие зависимость кинетических параметров от длины цепи. Прежде чем представить результаты этого применения далее вкратце ознакомимся с методами, разработанными другими авторами для исследования зависимости кинетических параметров от длины цепи.

3.2.1. О зависимости константы роста от длины цепи.

Проблема зависимости k_p от длины цепи интересовала исследователей с момента зарождения полимерной науки. На начальных этапах исследований для простоты этой зависимостью пренебрегали как, например, в работах Флори [260], Шульца [261] и др. Вместе с

тем, попытки определить возможную зависимость всегда предпринимались. В качестве примера можно указать работы [128-130, 262], где методом светорассеяния было получено увеличение константы роста с длиной цепи. Подход, к сожалению, базируется на необходимости проведения стационарной и нестационарной полимеризации для определения отношения констант k_p^2/k_t и k_p/k_t , чтобы получить абсолютное значение константы роста цепи. Как уже было сказано в главе 2, при таком подходе точность определения константы не велика, и исследование зависимости константы роста от длины цепи практически невозможно [267].

В предыдущей главе проблема зависимости константы роста от длины цепи уже рассматривалась в связи с применением 2PLP-SEC-CLD метода. Такое применение показало, что для полимеризации метилметакрилата при температуре 23 °C эта зависимость имеет место, и для зависимости выраженной соотношением (2.33) получены $\beta = 0.068 \pm 0.007$ и $k_p^0 = 460 \pm 30$ л·моль⁻¹·с⁻¹ в предположении, что параметр уширения ГПХ не меняется по шкале logM. Также было подробно описано результаты применения PLP-SEC метода для исследования проблемы другими авторами; интересным является то, что применение ГПХ для измерения ММР показало наличие зависимости k_p от длины цепи для полимеризации стирола и метилметакрилата [65-68], а применение метода МАЛДИ не позволило обнаружить наличие заметной зависимости [251, 263]. Также квантово-химические расчеты пока не подтверждают наличие зависимости константы роста длинных радикалов от длины цепи [437]; с другой стороны, из-за математической сложности этих расчетов полное доверие к этим расчетам отсутствует. Пока данное противоречие – отсутствие или наличие зависимости константы роста длинных радикалов от длины цепи – не разрешено окончательно, и необходимы дальнейшие исследования зависимости k_p от длины цепи.

3.2.2. О зависимости константы обрыва от длины цепи.

Как известно, реакция обрыва контролируется диффузией радикалов и протекает в три этапа [5-7, 10, 264-266]: в первом этапе происходит поступательная диффузия макрорадикалов с образованием объединенного клубка, во втором – взаимное сближение активных концевых звеньев за счет сегментальной диффузии внутри объединенного клубка, а в третьем – непосредственное химическое взаимодействие реакционных центров с образованием неактивных макромолекул. При малых конверсиях мономера в полимер лимитирующим является второй этап, т. е. сегментальная диффузия активных концевых звеньев друг к другу.

Следствием контролируемости реакции обрыва диффузией радикалов является зависимость константы обрыва от длины цепи. Законы этой зависимости и определение параметров,

характеризующих эту зависимость, были предметом исследования на протяжении многих десятилетий. Первоначально эта зависимость определялась по значениям k_p^2/k_t и k_p/k_t , полученным в экспериментах при стационарной и нестационарной полимеризации, соответственно (как, например, в работах [262, 265-266]). Такой подход определения абсолютных значений констант k_p и k_t , тем более их зависимости от длины цепи, ненадежен [267], как было отмечено выше. В конце прошлого и в начале этого столетий появились новые методы исследования зависимости константы обрыва от длины цепи. Среди них в работах [268-269] ИЮПАК выделил следующие методы.

а) Использование псевдоживой полимеризации

Особенностью использования псевдоживой полимеризации для определения константы обрыва является то, что имеет место равенство скоростей инициирования и обрыва цепи, что позволяет использовать классическое соотношение (2.4) в условиях, когда меняется среднечисловая степень полимеризации, $\bar{P}_n$. Определяя k_t для разных $\bar{P}_n$, и, используя выражение [270-271]

$$\langle k_t \rangle = k_t^{1,1} (\bar{P}_n)^{-\alpha} \quad (3.29)$$

для модели обрыва цепи, выраженной соотношением (3.16), находятся параметры $k_t^{1,1}$ и α . Метод впервые предложен и реализован экспериментально для радикальной полимеризации стирола по механизму обратимой передачи цепи (RAFT) в работе [272]. Отмечается [269], что метод может быть применен и для других типов псевдоживой полимеризации.

б) Использование соотношения Майо

Предлагается использовать соотношение (2.5) (пренебрегается влиянием передач цепи) для определения зависимости k_t от $\bar{P}_n$ для определения параметров $k_t^{1,1}$ и α при применении (3.29). Метод реализован экспериментально в работах [270,273] для полимеризации метилметакрилата и стирола.

в) Метод фиксации и визуализации ММР растущих радикалов (“photocopy” метод)

Интересный метод предложен и реализован экспериментально для полимеризации метилметакрилата в работах [274-276]. Помимо фотоинициатора и мономера в ФПК добавляется “фотоингибитор”. Также используются два лазера, генерирующее импульсно-периодическое излучение на разных длинах волны. Излучение первого лазера вызывает быстрое фоторазложение инициатора с образованием первичных радикалов, которые запускают рост вторичных радикалов. Излучение второго лазера через регулируемое время приводит к быстрому разложению “фотоингибитора” и к созданию радикалов-ингибиторов, которые прерывают рост радикалов с формированием неактивных макромолекул, имеющих

приблизительно распределение Пуассона. Определяя концентрации радикалов по таким распределениям, сформированным для разных времен после начала роста этих радикалов определяется зависимость константы обрыва от длины цепи в соответствии с выражением (3.1).

г) *Использование выражения для средневесовой степени полимеризации, $\bar{P}_w$*

Численными расчетами показано, что выражение для $\bar{P}_w$ [269]

$$R_p \bar{P}_w = (3 - \delta) \frac{k_p^2}{k_t} [M]^2 \quad (3.30)$$

можно использовать для исследования зависимости константы обрыва от длины цепи для модели, выраженной соотношением (3.16), при применении как импульсно-периодического лазерного излучения [51, 277], так и метода вращающего сектора [278]. Экспериментально подход успешно реализован для полимеризаций стирола и метилметакрилата при температуре 25 °C [53, 279].

д) *Измерение скорости полимеризации.*

Выражение (2.8) для скорости полимеризации при импульсно периодическом лазерном инициировании можно также использовать для определения зависимости константы обрыва от длины цепи, применяя модель (3.16), как показано в работах для полимеризаций стирола и метилметакрилата при температуре 25 °C [53, 279].

е) *Использование ММР, сформированного при инициировании полимеризации одним импульсом излучения*

Соотношение (3.176) было предложено использовать в работе [54] для определения α для модели (3.16) путем аппроксимации расчетного распределения экспериментальному распределению, полученному в условиях полимеризации одним импульсом (период следования лазерных импульсов выбран достаточно большим), варьированием нескольких параметров, включая α . Экспериментально подход реализован для полимеризации стирола при различных температурах [54, 280-281].

Коск и др. [282-283] предложили использовать данный подход для определения значений констант $k_t^{L,L}$ на основе полученного ими следующего соотношения

$$k_t^{L,L} = \frac{2k_p[M]n_{2L}}{\left(\rho - \int_0^L n_{2L} dL\right)^2}, \quad (3.31)$$

где n_{2L} - числовая функция распределения по длине цепи $2L$, образованного для обрыва цепи рекомбинацией радикалов. Так как соотношение (3.31) получено для этого механизма обрыва

цепи для исследования были выбраны экспериментальные распределения, полученные для акрилатов, основываясь на предположении, что при полимеризации акрилатов обрыв цепей протекает в основном рекомбинацией радикалов. При этом не учитывалось влияние реакций, связанных с ВМПЦП, на распределение n_{2L} при полимеризации акрилатов; поэтому полученные результаты ненадежны.

ж) Измерение временной зависимости концентрации мономера при полимеризации одним импульсом излучения (SP-PLP-NIR метод)

В работе [55] предложено использовать спектроскопию в ближней инфракрасной области для измерения временной зависимости концентрации мономера при полимеризации одним импульсом излучения. Из соотношения (1.23) для этого случая полимеризации имеем

$$[M] = [M]_0 (1 + k_t \rho t)^{-\frac{k_p}{k_i}} \quad (3.32)$$

Средняя константа обрыва цепи определялась путем аппроксимации экспериментальной зависимости теоретической (3.32) [55, 284-287]. Предложено использовать данный подход также для более общего случая: дифференцирование временной зависимости концентрации мономера позволяет определить временную зависимость концентрации радикалов в соответствии (2.7а); тогда, используя соотношение (3.1), получено следующее выражение для определения констант $k_t^{L,L}$ [288]

$$\frac{k_t^{L,L}}{k_p^L} = \left(\frac{[M] \frac{d^2[M]}{d^2 t} - 1}{\left(\frac{d[M]}{dt} \right)^2} \right)_{t=\varphi(L)} . \quad (3.33)$$

Практическое применение этого метода показало, что точность измерения временной зависимости концентрации мономера недостаточна, чтобы получить надежные значения констант $k_t^{L,L}$. В то же время этой точности достаточно, чтобы определить α для модели (3.16), применяя следующее соотношение для концентрации мономера [289]

$$\frac{d[M]}{dt} = -U\rho \left(1 + \frac{\rho k_t^{1,1}}{(1-\alpha)U^\alpha} t^{1-\alpha} \right)^{-1} \quad (3.34)$$

з) Измерение временной зависимости концентрации радикалов при полимеризации одним импульсом излучения (SP-PLP-EPR метод)

Подробнее об этом методе будет сказано ниже.

Следует отметить, что для исследования зависимости константы обрыва в методах а) – ж) использовалась модель (3.16). Полученные при этом результаты, безусловно, заслуживают

внимания, но их следует интерпретировать с учетом того, что в настоящее время общепринятой является композитная модель обрыва цепи, выраженная соотношением (2.18). Далее при разработке новых подходов для исследования зависимости константы обрыва от длины цепи также учтено, что справедлива эта композитная модель.

3.2.3. Измерение скорости полимеризации в режиме сильного обрыва цепи

Метод д) можно усовершенствовать путем применения в режиме сильного обрыва цепи. Рассмотрим наиболее общий подход, который учитывает зависимости констант роста (как коротких, так и длинных радикалов) и обрыва (в соответствии с композитной моделью) от длины цепи, и используем соотношения (3.12) для динамики концентрации радикалов. Следуя подходу, изложенному в [60], допустим, что значения ρ и t настолько велики, что выполняются неравенства

$$b'_R \ll \frac{\rho k_t^0 (L_f^{1+\beta} + U_o (1+\beta)(t-t_f))^{\frac{1+\beta-\alpha_L}{1+\beta}}}{U_o (1+\beta-\alpha_L)}, \quad (3.35a)$$

$$\frac{L_f^{1+\beta}}{U_o (1+\beta)} - t_f \ll t, \quad (3.35b)$$

где $b'_R = 1 + \rho b_R - \frac{\rho k_t^0 L_f^{1+\beta-\alpha_L}}{U_o (1+\beta-\alpha_L)}$.

И пусть выполнение неравенств (3.35) приблизительно начинается со времени t_g . Тогда при $t > t_g$ для конверсии мономера в полимер P_t в течение времени t выполняется соотношение

$$P_t = P_{t_g} + \frac{(1+\beta-\alpha_L)(1+\beta)^{\frac{\alpha_L-\beta}{1+\beta}} U_o^{\frac{1+\alpha_L}{1+\beta}}}{(\alpha_L-\beta)k_t^0} (t^{\frac{\alpha_L-\beta}{1+\beta}} - t_g^{\frac{\alpha_L-\beta}{1+\beta}}) \quad (3.36)$$

где P_{t_g} - конверсия мономера в полимер за время t_g .

Соотношение (3.36) может быть использовано для определения $(\alpha_L - \beta)/(1+\beta)$ по зависимости P_t от времени. Оно впервые получено в работе [60] для случая отсутствия зависимости константы роста длинных радикалов от длины цепи ($\beta = 0$); в этом случае соотношение может быть использовано для определения α_L . Этот метод определения констант, получивший название PLP-MC-HTRL (pulsed laser polymerization - monomer conversion - high termination rate limit) метод, пока не реализован экспериментально.

3.2.4. Применение наклона в ММР, сформированного при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи

В соответствии с выражением (3.18б) при полимеризации в пределе сильного обрыва цепи для достаточно больших длин цепи ($\frac{\rho k_t}{U} L \gg 1$) распределение $w(\log M)$ (которое пропорционально $n(L)L^2$) выходит на асимптоту, определяемую выражением [59]

$$w(\log M) \rightarrow a_d \frac{k_p[M]}{k_t} = \zeta, \quad (3.37)$$

где N – число лазерных импульсов, a_d – коэффициент пропорциональности ($w(\log M) = a_d L^2 n(L)$), который может быть выражен через скорость полимеризации R_p (измеряемая экспериментально величина) по соотношению [59]

$$a_d = \frac{\left(\int_0^L \frac{w(\log M)}{L} dL \right)}{R_p t_d} \quad (3.38)$$

Таким образом, для мономера, полимеризация которого описывается классической моделью, в соответствии с выражениями (3.37) и (3.38) можно определить отношение констант k_p/k_t по анализу ММР, полученном в режиме сильного обрыва цепи при импульсно-периодическом иницировании, по соотношению [59]

$$\frac{k_p}{k_t} = \frac{\zeta R_p t_d}{\left(\int_0^L \frac{w(\log M)}{L} dL \right)}. \quad (3.39)$$

Учитывая, что по пику в распределении определяется также и k_p по PLP-SEC методу, то в соответствии с (3.39) анализ ММР по данному методу (**asymptote estimation - pulsed laser polymerization - size exclusion chromatography** (AE-PLP-SEC) метод) позволит определить одновременно и k_t для классической модели полимеризации.

Перейдем теперь от классической модели радикальной полимеризации к моделям, учитывающим зависимость кинетических параметров от длины цепи. Наиболее простейшая из этих моделей та, в которой учитывается только зависимость константы обрыва от длины цепи, выраженная соотношением (3.16). На основе выражения (3.17б) для этой модели распределение $w(\log M)$ может быть представлено в виде [54, 280]

$$w(\log M) = \phi_1 L^{2-\alpha} \left(\delta \left(1 + \frac{\phi_2 L^{1-\alpha}}{(1-\alpha)} \right)^{-2} + \frac{(1-\delta)}{2^{2-\alpha}} \left(1 + \frac{\phi_2 (L/2)^{1-\alpha}}{(1-\alpha)} \right)^{-2} \right), \quad (3.40)$$

где $\phi_2 = \rho k_t^{1,1}/U$ и $\phi_1 = \phi_2 \rho a_d$. В работе [54, 280] предложено использовать распределение (3.40) (точнее, выражение, отличающееся от выражения (3.40) множителем, который не влияет на полученные результаты, получено нами впервые ранее в [60]) для определения α путем аппроксимации этого распределения экспериментальным, варьируя параметры α , ϕ_1 и ϕ_2 . Одним из недостатков этого метода является то, что не учитывается влияние зависимости константы роста от длины цепи. Для учета этой зависимости применим АЕ-PLP-SEC метод для наиболее общей модели, которая учитывает зависимость константы роста для коротких и длинных радикалов от длины цепи и для которой выражение для распределения имеет вид (3.13). Следующее выражение получено для асимптоты в распределении для длин цепей $L > 2L_f$

$$w(\log M) \rightarrow a_d \frac{U_o (1+\beta-\alpha_L)^2 L^{\alpha_L-\beta}}{k_t^0} (\delta + (1-\delta) 2^{\beta-\alpha_L}) = \zeta_L \quad ; \quad (3.41)$$

асимптота ζ_L в данном случае наклонена к абсциссе (то есть к длине цепи L) [235]. Условием выхода на асимптоту в соответствии с (3.13) является

$$1 + \rho b_R - \frac{k_t^0 \rho L_p^{1+\beta-\alpha_L}}{U_o (1+\beta-\alpha_L)} \ll \frac{k_t^0 \rho L^{1+\beta-\alpha_L}}{U_o (1+\beta-\alpha_L)} \quad . \quad (3.42)$$

Так асимптота пропорциональна $L^{\alpha_L-\beta}$, то по ней $\alpha_L-\beta$ определяется по наклону зависимости $\ln(\zeta_L)$ от $\ln(L)$ или [235]

$$\alpha_L - \beta = \frac{\ln(\zeta_{L_2}/\zeta_{L_1})}{\ln(L_2/L_1)} \quad , \quad (3.43)$$

где ζ_{L_1} и ζ_{L_2} значения асимптоты для длин цепей L_1 и L_2 , соответственно. Также по аналогии преобразования, приведшим к соотношениям (3.39), для определения константы k_t^0 получается соотношение [235]

$$k_t^0 = \frac{U_o (1+\beta-\alpha_L)^2 L_1^{\alpha_L-\beta}}{\zeta_{L_1} R_p t_d} (\delta + (1-\delta) 2^{\beta-\alpha_L}) \left(\int_0^\infty \frac{w(\log M)}{L} dL \right) \quad (3.44)$$

На рис. 3.1 приведены экспериментальные распределения для полимеризации метилметакрилата при 23°C. Особенности и условия проведения экспериментов описаны в параграфе 6.3.2. главы 6. Одной из особенностей распределений является то, что

непосредственно перед пиком имеется область, которая может быть использована для определения $\alpha_L\text{-}\beta$ по АЕ-PLP-SEC методу, как показано на рис. 3.2. Так как длины цепей, соответствующие этой области, достаточно большие (> 1500), и неравенство (3.42) хорошо выполняется (для $\rho = 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$, например, как $1 \ll 60$). Тем не менее, зависимости констант роста и обрыва коротких радикалов от длины цепи оказывают разное воздействие на распределения в точках L_1 и L_2 , внося определенный вклад в наклон распределения между этими двумя точками. С учетом этого вклада, характеризуемого параметром α_{ad} , вместо $\alpha_L\text{-}\beta$ по АЕ-PLP-SEC методу определяется $\alpha_L\text{-}\beta + \alpha_{ad}$. В работе [257] значение параметра α_{ad} для полимеризации метилметакрилата при 23 °С для длин цепей, которые используются для определения кинетических констант по АЕ-PLP-SEC методу по приведенным на рис.3.1 распределениям, оценено равным 0.05 ± 0.01 .

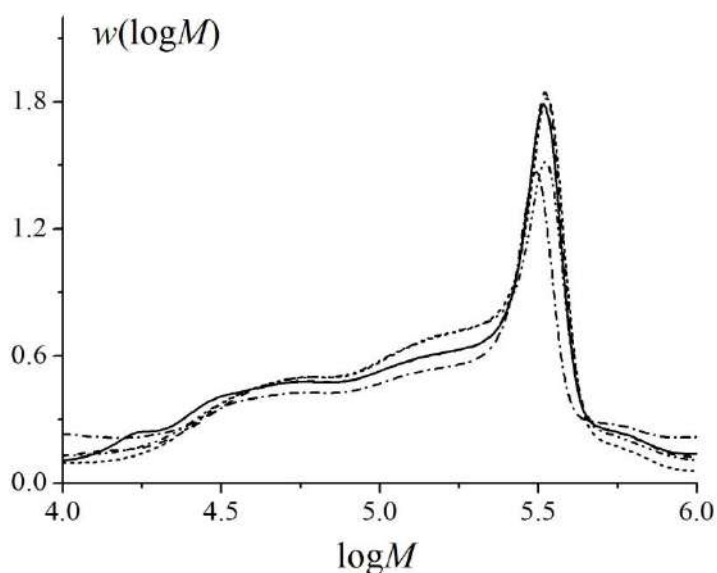


Рис. 3.1. Экспериментальные распределения для полимеризации метилметакрилата при температуре 23 °С. Получены для $E = 20$ мДж, $N = 300$, $t_d = 0.962$ с, $[I]$ (2-гидрокси-2,2-диметилацетофенон) = 5 ммоль·л $^{-1}$.

Для распределений, показанных на рис. 3.1, значение $\alpha_L\text{-}\beta + \alpha_{ad}$ было определено равным 0.21, 0.21, 0.17, 0.2 и 0.2. Также в работе [257] применение АЕ-PLP-SEC метода позволило определить $\alpha_L\text{-}\beta + \alpha_{ad} = 0.19$ от одного распределения. От этих шести значений определено $\alpha_L\text{-}\beta + \alpha_{ad} = 0.20 \pm 0.02$. Учитывая, что $\alpha_{ad} = 0.05 \pm 0.01$ и $\beta = 0.068 \pm 0.007$ (глава 2), получается, что $\alpha_L = 0.22 \pm 0.03$.

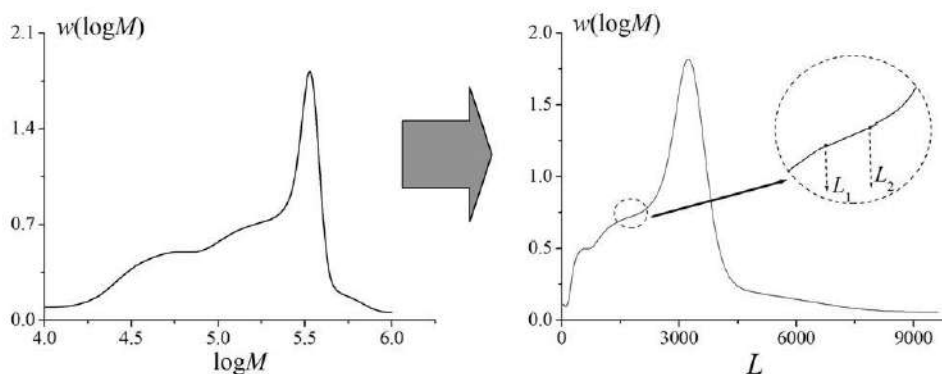


Рис.3.2. Выбор области определения кинетических параметров по АЕ-PLP-SEC методу. Для пояснения экспериментальное распределение представлено в зависимости от $\log M$ и L

Значение 0.22 для α_L отличается от 0.16 из работы [240]. Предлагается следующее объяснение этого отличия. Формы распределений, приведенных на рис. 3.1, близки друг другу. При этом особенностью распределения в форме $w(\log M)$ является выход распределения на шарообразную зависимость от $\log M$ с последующим выходом на плато. Затем по мере увеличения $\log M$ наблюдается резкий подъем распределения с последующим выходом на ту область, которая была использована для определения α_L выше. Такой характер изменения $w(\log M)$ распределения с $\log M$ скорее всего свидетельствует о более сложной зависимости констант роста и обрыва от длины цепи, чем зависимость для модели, приводящей к распределению (3.13). Для такой сложной зависимости следует ожидать, что значение α_{ad} будет отличаться от 0.05 ± 0.01 . Это отличие, предположительно, и влияет на определяемые в данной работе значения α_L . А значения этой константы, приведенные в работе [240], скорее всего, являются усредненными для широкого интервала длин цепей.

3.2.5. Исследование обрыва цепи по SP-PLP-EPR методу

В настоящее время принято считать, что SP-PLP-EPR метод является самым лучшим для определения зависящих от длины цепи констант обрыва цепи $k_t^{L,L}$ [269]. Действительно, по измеренным временным зависимостям $[R] = [R](t)$ в соответствии (3.1) эти константы определяются по соотношению

$$k_t^{L,L} = -\frac{d[R]}{dt} / [R]^2 \Big|_{t=\varphi(L)}, \quad (3.45)$$

при условии, что функция $t = \varphi(L)$ известна.

Оказалось, что прямое использование соотношения (3.45) возможно только для систем с малыми значениями констант роста и обрыва цепи. Так как только в этом случае удастся определить зависимость $[R] = [R](t)$ экспериментально с удовлетворительной точностью. Так, например, соотношение (3.45) успешно применено для полимеризации дибутил итаконата (k_p и $\langle k_t \rangle$ для полимеризации при 30 °С равны 5.6 и 3.4×10^5 л·моль⁻¹·с⁻¹, соответственно) [290] и димера бутилакрилата (k_p и $\langle k_t \rangle$ для полимеризации при 45 °С равны 14.0 и 4×10^6 л·моль⁻¹·с⁻¹, соответственно) [291]. При более высоких значениях констант роста и обрыва цепи из-за высокого уровня шума в экспериментальной зависимости $[R] = [R](t)$ соотношение (3.45) не удастся применить [292]. В этом случае зависимость константы обрыва от длины цепи моделируется композитной моделью, и зависимость $[R] = [R](t)$ используется для определения параметров этой модели ($k_t^{1,1}$, α_s , α_L и L_f). Принято считать, что справедливость композитной модели и возможность определения ее параметров подтверждены результатами работы [293].

В работе [258] было показано, что первоначальный подход, в соответствии с которым для нахождения α_s и α_L для областей длин цепей $L \leq L_f$ и $L \geq L_f$, соответственно, использовались соотношения

$$\frac{\rho}{[R]} - 1 = \frac{k_t^{1,1} \rho}{U(1 - \alpha_s)} (Ut)^{1 - \alpha_s}, \quad (3.46a)$$

$$\frac{\rho}{[R]} - 1 = \frac{k_t^0 \rho}{U(1 - \alpha_L)} (Ut)^{1 - \alpha_L}, \quad (3.46b)$$

полученные на основании (3.17а), приводит к заметным систематическим погрешностям определяемых параметров. Этот результат был получен путем сравнения параметров, использованных для расчета временных зависимостей $\log(\frac{\rho}{[R]} - 1)$ от $\log(t)$ на основе разработанного в работе численного подхода [258], с теми значениями, которые получены при использовании соотношений (3.46) (также в виде функций $\log(\frac{\rho}{[R]} - 1)$ от $\log(t)$) для аппроксимации этих рассчитанных зависимостей. Для того чтобы определить константы $k_t^{1,1}$, α_s , α_L и L_f было предложено использовать соотношение (3.23) путем нелинейной аппроксимации. Но в результате исследований был сделан вывод о том, что при аппроксимации соотношение (3.23а) хорошо работает для области $L \leq L_f$, когда как использование (3.23б) выдает значения L_f и α_L с заметной систематической погрешностью. Причиной такой погрешности может быть то, что при аппроксимации соотношением (3.23б) необходимо знать значения k_p и ρ , и погрешности определения этих параметров сказываются в свою очередь на

погрешности значений α_L и L_f . Также неучтенная зависимость константы роста коротких радикалов от длины цепи может быть дополнительной причиной погрешности. В работе [293] указано, что основной причиной неоднозначных результатов является высокий уровень шума в экспериментальной зависимости $[R] = [R](t)$.

В настоящее время утвердился следующий подход при применении SP-PLP-EPR метода для определения параметров $k_t^{1,1}$, α_s , α_L и L_f композитной модели для обрыва цепи [203-204, 206, 211, 292-302, 438]. Для области длин цепи $L \leq L_f$ для определения $k_t^{1,1}$ и α_s используется зависимость (3.23a) в виде

$$\frac{\rho}{[R]} - 1 = \frac{\rho k_t^{1,1}}{U(1 - \alpha_s)} \left((1 + Ut)^{1 - \alpha_s} - 1 \right) \quad (3.47)$$

для нелинейной аппроксимации экспериментальных данных. Для нахождения k_t^0 и α_L экспериментальные данные в виде зависимости $\log(\frac{\rho}{[R]} - 1)$ от $\log(t)$ в области длин цепи $L \gg L_f$ аппроксимируются прямыми в соответствии с соотношением (3.46б). Для определения L_f используются точка пересечения прямых, полученных путем аппроксимации двух линейных областей зависимости $\log(\frac{\rho}{[R]} - 1)$ от $\log(t)$ экспериментальных данных.

Следует проанализировать, как данный устоявшийся подход согласуется с выводами работы [258]. В этой работе было отмечено, что применение линейной аппроксимации соотношением (3.46a) приводит к заметной недооценке значения α_s (для полимеризации додесилметакрилата вместо “входного” значения 0.5 получено “выходное” значение 0.4). И эта недооценка усиливается при наличии зависимости констант роста от длины цепи для коротких радикалов (“выходное” значение равно 0.37). Открытым остается вопрос о точности определения $k_t^{1,1}$ и α_s при нелинейной аппроксимации экспериментальных данных при отсутствии и наличии зависимости константы роста от длины цепи для длинных радикалов. Ниже будут проведены исследования для ответа на этот вопрос. Также в работе [258] было отмечено, что применение зависимости (3.46б) для линейной аппроксимации экспериментальных данных для области $L \geq L_f$ приводит к сильной переоценке значения α_L (также для полимеризации додесилметакрилата вместо “входного” значения 0.2 получено “выходное” значение 0.33). Следовательно, к такой переоценке приводит и применение (3.46б), так как отмечается, что для больших L становится неважным выбор начала отчета длины цепи (между $L = k_p[M]t$ или $L = k_p[M]t + 1$), если выбирается $L \geq L_f$. Тем не менее, в настоящее время применяется соотношение (3.46б) в предположении, что для $L \gg L_f$ точность определения α_L улучшается в достаточной степени. Таким образом, для обеих областей композитной модели (L

$\leq L_f$ и $L \geq L_f$) нет полной уверенности, что параметры этой модели определяются в достаточной степени точно при применении SP-PLP-EPR метода. И необходимы исследования, направленные на улучшение возможностей этого метода по определению параметров. Здесь будут приведены предварительные результаты этого исследования, проведенного на основе выражений для временной динамики радикалов, приведенных выше для различных моделей зависимости кинетических параметров от длины цепи.

3.2.5.1. Новый подход для анализа экспериментальных данных при применении SP-PLP-EPR метода для определения параметров композитной модели обрыва цепи

В соответствии с соотношением (3.236) для области $t \geq t_f$

$$\rho/[R]^{-1} = G_1 + \frac{\rho k_t^0}{U(1-\alpha_L)} (1+Ut)^{1-\alpha_L}, \quad (3.48)$$

где $G_1 = \frac{\rho k_t^{1,1}}{U(1-\alpha_s)} (L_f^{1-\alpha_s} - 1) - \frac{\rho k_t^0 L_f^{1-\alpha_L}}{U(1-\alpha_L)}.$

Именно наличие G_1 приводит к тому, что линейная аппроксимация экспериментальных данных зависимостью $\rho/[R]^{-1}$ от $1+Ut$ не позволяет определить с нужной точностью экспоненту $1-\alpha_L$.

Приводим далее подход, который позволяет устранить негативное влияние параметра G_1 .

Пусть в соответствии SP-PLP-EPR методом в эксперименте определены значения $[R]_i$ в моменты времени t_i , $i=1, 2, 3, \dots$. Рассмотрим смещение времени по соотношению $t' = t + 1/U$. Тогда соотношение (3.48) приобретает вид

$$\rho/[R]^{-1} = G_1 + \frac{\rho k_t^0}{U^{\alpha_L}(1-\alpha_L)} (t')^{1-\alpha_L}, \quad (3.49)$$

и экспериментальные значения $[R]_i$ соответствуют временам $t'_i = t_i + 1/U$.

Зададим новую последовательность времени t''_i : $t''_i = d_t t'_i$, где d_t – выбираемая константа. Если t''_k совпадает с t'_n , то $[R'']_k = [R]_n$, где $[R'']_k$ – концентрация радикалов, соответствующая t''_k . Если же t''_k находится между t'_n и t'_{n+1} , то соответствующая концентрация $[R'']_k$ определяется по промежуточному значению между $[R]_n$ и $[R]_{n+1}$ по соотношению $[R'']_k = [R]_n + ([R]_{n+1} - [R]_n) \frac{t''_k - t'_n}{t'_{n+1} - t'_n}$ (получено при допущении, что концентрация радикалов меняется пропорционально времени между t'_n и t'_{n+1} ; предполагается, что вносимая при этом

допущении погрешность при определении концентрации радикала не ниже погрешности нахождения этой концентрации в эксперименте). Для полученной таким образом зависимости $[R'']=[R''](t'')$ также выполняется соотношение (3.49), то есть

$$\frac{\rho}{[R'']_i} - 1 = G_1 + \frac{\rho k_t^0}{U^{\alpha_L} (1 - \alpha_L)} (t_i'')^{1 - \alpha_L} \quad (3.50)$$

Из уравнений (3.49)-(3.50) получаем

$$\frac{\rho}{[R'']_i} - \frac{\rho}{[R]_i} = \frac{\rho k_t^0}{U^{\alpha_L} (1 - \alpha_L)} \left((t_i'')^{1 - \alpha_L} - (t_i')^{1 - \alpha_L} \right) = \frac{\rho k_t^0 (t_i')^{1 - \alpha_L}}{U^{\alpha_L} (1 - \alpha_L)} (d_t^{1 - \alpha_L} - 1) \quad (3.51a)$$

или

$$\phi_i^1 = \frac{1}{[R'']_i} - \frac{1}{[R]_i} = \frac{k_t^0 (t_i')^{1 - \alpha_L}}{U^{\alpha_L} (1 - \alpha_L)} (d_t^{1 - \alpha_L} - 1) \quad (3.51b)$$

Таким образом, в соответствии с (3.51б) $1 - \alpha_L$ определяется по наклону зависимости $\ln(\phi^1)$ от $\ln(t')$. Впоследствии окажется также важным, что в дополнение соотношению (3.51б) можно получить следующее

$$\phi_i^2 = \frac{1}{[R'']_i} - \frac{1}{[R]_i} = \frac{k_t^0 (t_i'')^{1 - \alpha_L}}{U^{\alpha_L} (1 - \alpha_L)} (1 - d_t^{\alpha_L - 1}) \quad (3.52)$$

В соответствии с (3.52) зависимость $\ln(\phi^2)$ от $\ln(t'')$ также позволяет определить $1 - \alpha_L$. Назовем предложенный подход с использованием зависимости $[R'']=[R''](t'')$ для нахождения параметров композитной модели модифицированным.

Следует отметить, что выражения (3.51б) и (3.52) представляют специфические аналоги выражения (3.45), так как $k_t^{L,L} = -\frac{d[R]}{dt} / [R]^2 = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{[R]} \right)$. Предполагается, что из-за того, что $t_i'' - t_i' = t_i'(d_t - 1) \gg dt$ применение (3.51б) и (3.52) возможно и в тех случаях, когда из-за высокого уровня шума не удастся использовать соотношение (3.45). Заметим, что разность $t_i'' - t_i'$ становится тем выше, чем меньше концентрация радикалов; то есть модифицированный подход частично будет компенсировать уменьшение отношения сигнал/шум при уменьшении концентрации радикалов с течением времени.

3.2.5.2. Анализ для $k_p = \text{const}$

Следует указать на то, что при последующем анализе применения SP-PLP-EPR метода используются выражения для концентраций радикалов, полученные выше на основе допущения монодисперсности распределения радикалов по длине цепи. В соответствии с этим допущением растущие радикалы, созданные в определенный момент времени, имеют одну и ту же длину в последующие времена, хотя на самом деле имеют распределение Пуассона по числу мономеров в цепи. В работе [258] был проведен сравнительный анализ временных зависимостей для концентрации радикалов $[R]$ с учетом и без учета указанного уширения Пуассона и было показано, что отличием этих зависимостей можно пренебречь.

В качестве объекта исследования выбирается полимеризация метилметакрилата при температуре 25 °С. Параметры композитной модели для этой полимеризации заданы равными $\alpha_s = 0.65$, $\alpha_L = 0.16$, $L_f = 100$ и $k_t^{1,1} = 1.15 \times 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ в соответствии с результатами работ [53] и [240]. Константа роста цепи и концентрация мономера заданы равными $k_p = 327 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $[M] = 9.354 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ [17].

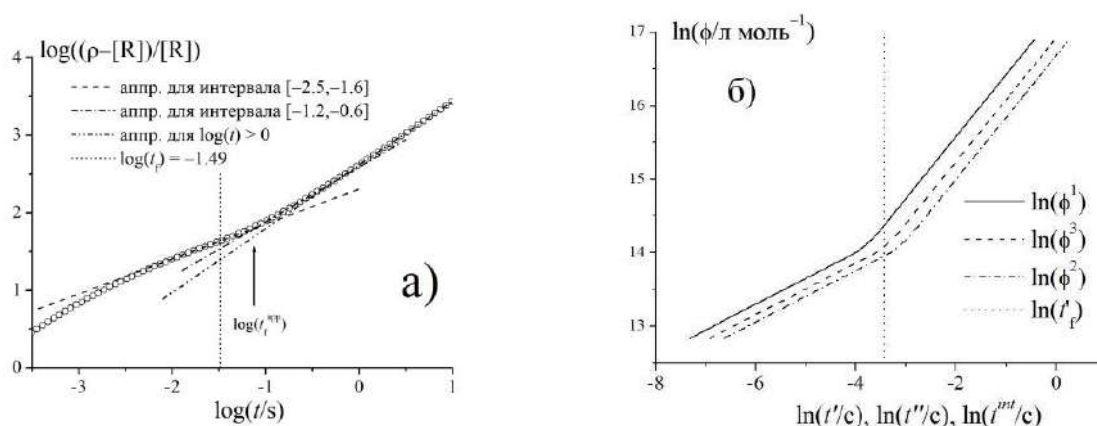


Рис.3.3. Зависимость $\log\left(\frac{\rho}{[R]} - 1\right)$ от $\log(t)$ (кружочки) в соответствии с выражением (3.23) (а) и функции ϕ^1 , ϕ^2 и ϕ^3 от $\ln(t')$, $\ln(t'')$ и $\ln(t^{\text{int}})$, соответственно, для этой зависимости (б). Для аппроксимации прямыми для определения $\log(t_f)$ использован интервал $[-2.5, -1.6]$ для области $\log(t) < \log(t_f)$ (штрихи) и интервалы $[-1.2, 0.6]$ и $[0, 1]$ – для области $\log(t) > \log(t_f)$ (штрихи с точками и штрихи с двумя точками). Вертикальная линия проведена для абсцисс $\ln(t_f)$ и $\ln(t'_f)$, где $t_f = (L_f - 1)/U$ и $t'_f = L_f/U$. Для расчетов выбрано $\rho = 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Значения других параметров, использованных для расчета, приведены в тексте.

Рассмотрим изменение концентрации радикалов со временем в соответствии с соотношением (3.23). Как видно по зависимости $\log\left(\frac{\rho}{[R]} - 1\right)$ от $\log(t)$, показанной для

полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С, отсутствует явно выраженная точка разлома, соответствующая времени перехода t_f . Можно лишь грубо указать ее примерное расположение (показано как $\log(t_f^{app})$); при этом наблюдается заметное отличие t_f^{app} от t_f . При применении стандартного подхода для определения $\log(t_f)$ использован интервал [-2.5,-1.6] для области $\log(t) < \log(t_f)$ и интервалы [-1.2, 0.6] и [0,1] – для области $\log(t) > \log(t_f)$. Пересечение прямых, полученных аппроксимацией разных областей выдает значения L_f , равные 186 и 240 при использовании интервалов [-1.2, 0.6] и [0,1] для области $\log(t) > \log(t_f)$, соответственно. Таким образом, полученные по стандартному методу значения L_f , в значительной степени отличаются от 100, использованного для расчета. На такое же отличие было указано и в работе [258].

При применении модифицированного подхода получается замечательная зависимость (рис.3.3б) $\ln(\phi^1)$ от $\ln(t')$, которая сильно отличается в лучшую сторону от зависимости $\ln\left(\frac{\rho}{[R]}-1\right)$ от $\ln(t)$. Во-первых, наблюдается ярко-выраженный излом при переходе зависимости от области $t' < t'_f$ на область $t' > t'_f$. Во-вторых, не только для области $t' > t'_f$, но и для области $t' < t'_f$ зависимость является прямолинейной. Так как для области $t' < t'_f$ зависимость ϕ^1 от t'_i имеет вид (получено таким же образом, как и для области $t' > t'_f$)

$$\phi^1 = \frac{1}{[R]_i} - \frac{1}{[R]} = \frac{k_t^{1,1}(t'_i)^{1-\alpha_s}}{U^{\alpha_s}(1-\alpha_s)}(d_t^{1-\alpha_s} - 1) \quad (3.53a)$$

В соответствии с выражениями (3.51б) и (3.53a) линейная аппроксимация двух линейных частей зависимости ϕ^1 от t' , показанной на рис.3.3б, позволяет определить $k_t^{1,1}$, α_s , k_t^0 и α_L с идеальным совпадением “выходных” (определенных по линейной аппроксимации) и “входных” (использованных для расчета) значений. Тот же самый результат получен при использовании функции ϕ_i^2 от t_i'' так как для области $t'' \leq t'_f$ она описывается соотношением

$$\phi_i^2 = \frac{1}{[R]_i} - \frac{1}{[R]} = \frac{k_t^{1,1}(t_i'')^{1-\alpha_s}}{U^{\alpha_s}(1-\alpha_s)}(1 - d_t^{\alpha_s-1}) \quad (3.53б)$$

По значениям $k_t^{1,1}$ и k_t^0 также определяется L_f по соотношению

$$L_f = \left(\frac{k_t^{1,1}}{k_t^0} \right)^{1/(\alpha_s - \alpha_L)} \quad (3.54)$$

С одной стороны, для обеих функций ϕ^1 и ϕ^2 значение L_f , определенное по соотношению (3.49) идеально совпадает с “входным” значением. С другой стороны, получено, что ошибка в 1

% при определении коэффициента a_1 , полученной при линейной аппроксимации зависимости ϕ^1 от t' в области $t' \geq t'_f$ как $a_1 + (1 - \alpha_L) \ln(t')$, приводит к ошибке в 30% при нахождении L_f . Поэтому нужен альтернативный подход для определения L_f . В качестве такого подхода можно использовать нахождение L_f по точке пересечения двух линейных прямых, полученных при аппроксимации зависимости $\ln(\phi^1)$ от $\ln(t')$. По этой точке получено значение $L_f^{(1)} = 69$. То есть, имеет место недооценка значения L_f , что согласуется зависимостью $\ln(\phi^1)$ от $\ln(t')$, показанной на рис 3.3б. Здесь значение $\ln(t')$, соответствующее точке излома этой зависимости, меньше чем $\ln(t'_f)$. Такая недооценка связана с тем, при переходе вблизи границы t'_f возникает ситуация, когда $t'_i < t'_f$, а $t''_i > t'_f$; это приводит к тому, что $[R]_i$ описывается соотношением (3.33а), а $[R']_i$ - выражением (3.50). В результате излом зависимости $\ln(\phi^1)$ от $\ln(t')$, наступает раньше $\ln(t'_f)$. Подобное объяснение обосновывает, почему для зависимости $\ln(\phi^2)$ от $\ln(t'')$ значение $\ln(t'')$, соответствующее точке излома этой зависимости, больше чем $\ln(t'_f)$ (рис 3.3б). Поэтому по точке пересечения двух линейных прямых, полученных при аппроксимации зависимости $\ln(\phi^2)$ от $\ln(t'')$ получено значение $L_f^{(2)} = 138 > 100$. Конечно, значения $L_f^{(1)}$ и $L_f^{(2)}$ намного ближе к “входному” L_f , чем значения, полученные выше для традиционного подхода. Тем не менее, точность, выдаваемая $L_f^{(1)}$ и $L_f^{(2)}$, является неудовлетворительной. Следует отметить, что, чем меньше выбирается d_t , тем ближе будут $L_f^{(1)}$ и $L_f^{(2)}$ к “входному” L_f , но такой выбор не является решением. Так как при этом следует ожидать уменьшения отношения сигнал/шум для зависимостей $\ln(\phi^1)$ от $\ln(t')$ и $\ln(\phi^2)$ от $\ln(t'')$.

Можно рекомендовать два подхода для определения L_f по точке пересечения двух линейных прямых. Первый подход заключается в определении $L_f^{(1)}$ и $L_f^{(2)}$ как показано выше. Тогда L_f можно определить как среднее из этих значений. Для нашего моделирования $(L_f^{(1)} + L_f^{(2)})/2 \approx 104$, что является хорошим приближением для “входного” $L_f = 100$. Второй подход заключается в построении зависимости $\frac{1}{[R']_i} - \frac{1}{[R]_i}$ от $t_i^{\text{int}} = \sqrt{t'_i t''_i}$; назовем эту зависимость функцией ϕ^3 . Так как $\ln(t_i^{\text{int}}) = (\ln(t'_i) + \ln(t''_i))/2$ и $\phi^1 = \phi^2 = \phi^3$, функция ϕ^3 позволяет поместить зависимость $\ln(\phi^3)$ от $\ln(t_i^{\text{int}})$ как раз посередине между зависимостями $\ln(\phi^1)$ от $\ln(t'_i)$ и $\ln(\phi^2)$ от $\ln(t''_i)$. Расчеты подтвердили, что это действительно имеет место: притом точка излома прямых для $\ln(\phi^3)$ практически совпадает с $\ln(t'_f)$ (рис 3.3б). Пересечение прямых, полученных при аппроксимации областей $t_i^{\text{int}} < t'_f$ и $t_i^{\text{int}} > t'_f$ для зависимости $\ln(\phi^3)$ от $\ln(t_i^{\text{int}})$, выдает $L_f = 104$. Этот результат также является хорошим приближением для “входного” L_f .

Следует отметить, что зависимость $\ln(\phi^3)$ от $\ln(t^{\text{int}})$ можно использовать для определения α_s , и α_L по наклону прямых $a_1 + (1 - \alpha_s)\ln(t^{\text{int}})$ и $a_2 + (1 - \alpha_L)\ln(t^{\text{int}})$, полученных при аппроксимации областей $t_i^{\text{int}} < t_f''$ и $t_i^{\text{int}} > t_f''$, соответственно. Моделирование показывает идеальное совпадение “входного” и “выходного” этих параметров. Но константы аппроксимации a_1 и a_2 не могут быть использованы для определения $k_t^{1,1}$ и k_t^0 , так как не существует аналитического выражения для такого определения.

Таким образом, модифицированный подход может быть использован для определения параметров композитной модели при условии, что зависимостью константы роста от длины цепи можно пренебречь. Далее будет рассмотрено влияние этой зависимости на точность определения указанных параметров.

3.2.5.3. Анализ с учетом зависимости константы роста коротких радикалов от длины цепи

Интегрирование уравнения (2.20) для зависимости (2.12) при условии $L|_{t=0} = 1$ приводит к следующему выражению для зависимости длины цепи L от времени t

$$L = 1 + \frac{i_{1/2}}{\ln(2)} \ln \left(2^{\frac{Ut}{i_{1/2}}} (1 + C_1) - C_1 \right) = 1 + Ut + \frac{i_{1/2}}{\ln(2)} \ln \left(1 + C_1 - C_1 2^{-\frac{Ut}{i_{1/2}}} \right) \quad (3.55)$$

Таким образом, при достаточно больших t

$$L = 1 + s'_1 + Ut = s_1 + Ut \quad (3.56)$$

где $s'_1 = \frac{i_{1/2}}{\ln(2)} \ln(1 + C_1)$ и $s_1 = 1 + s'_1$. Следовательно, из-за зависимости константы роста коротких радикалов от длины цепи имеет место “быстрый” рост этих радикалов по сравнению с ростом длинных радикалов, вследствие чего отчет длины цепи для длинных радикалов идет не от 1, а от s_1 .

С учетом (3.56) соотношения (3.22) для динамики концентраций радикалов в интервалах $t_p \leq t \leq t_f$ и $t \geq t_f$ переписутся в виде

$$[R] = \frac{\rho}{1 + \rho k_t^{1,1} I_n(t_p) + \frac{\rho k_t^{1,1}}{U(1 - \alpha_s)} \left((s_1 + Ut)^{1 - \alpha_s} - L_p^{1 - \alpha_s} \right)}, \quad (3.57a)$$

$$[R] = \frac{\rho}{1 + \rho k_t^{1,1} I_n(t_p) + \frac{\rho k_t^{1,1}}{U(1 - \alpha_s)} \left(L_f^{1 - \alpha_s} - L_p^{1 - \alpha_s} \right) + \frac{\rho k_t^0}{U(1 - \alpha_L)} \left((s_1 + Ut)^{1 - \alpha_L} - L_f^{1 - \alpha_L} \right)} \quad (3.57b)$$

Для рассматриваемых моделей зависимости констант роста и обрыва цепи также исследуется применение SR-PLP-EPR метода для полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С. Параметры, выбранные для зависимости k_t от длины цепи для этой полимеризации, приведены выше. Для зависимости k_p от длины цепи для коротких радикалов (соотношение (2.17)) выбраны параметры $k_p = 327 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, $C_1 = 10$ и $i_{1/2} = 1$ в соответствии с результатами работы [241]. Для этих значений получаются заметно отличающиеся от 1 значения $s'_1 = 3.4594$ и $s_1 = 4.4594$.

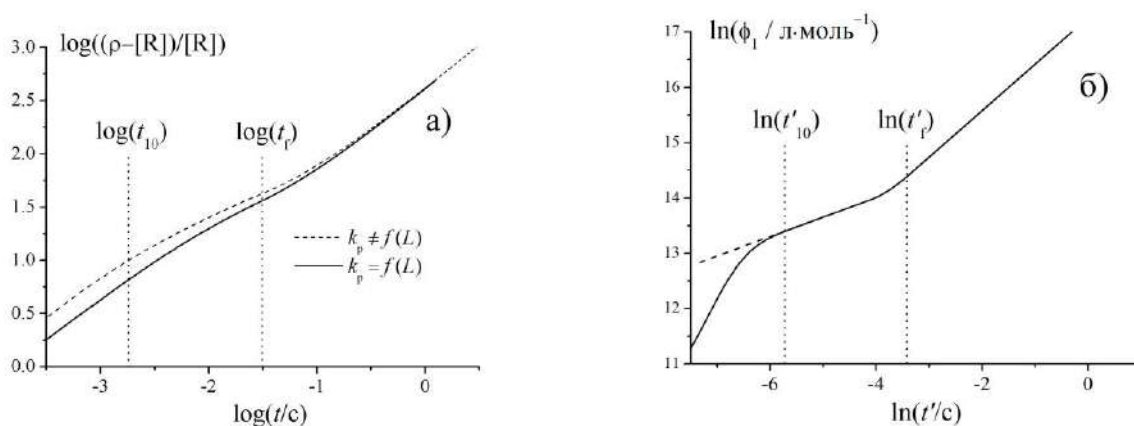


Рис. 3.4. Зависимость $\log\left(\frac{\rho}{[R]} - 1\right)$ от $\log(t)$ в соответствии с выражением (3.57) (а) и функция $\ln(\phi_1)$ от $\ln(t')$ для этой зависимости (б). Рассчитаны с учетом (сплошная кривая) и без учета (штрихованная кривая) зависимости константы роста коротких радикалов от длины цепи. $\log(t_{10})$ и $\log(t_f)$, а также $\ln(t'_{10})$ и $\ln(t'_f)$ соответствуют длинам цепи 10 и L_f , соответственно. Для расчетов выбрано $\rho = 10^{-5} \text{ моль·л}^{-1}$. Значения других параметров, использованных для расчета, приведены в тексте.

На рис. 3.4а приведены зависимости $\log\left(\frac{\rho}{[R]} - 1\right)$ от $\log(t)$ для полимеризации метилметакрилата при 25 °С, рассчитанные по соотношениям (3.57) (также для сравнения приведены зависимости без учета зависимости константы роста от длины цепи). Применение стандартного подхода к интервалам $[0, 0.03]$ и $[0.0018, 0.03]$ зависимости $\log\left(\frac{\rho}{[R]} - 1\right)$ от $\log(t)$ выдало значения α_s равными 0.532 и 0.534, а значения $k_t^{1,1}$ – 7.00×10^8 и $7.04 \times 10^8 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, соответственно. Эти значения заметно отличаются от “входных” (использованных для расчета) значений 0.65 и $1.15 \times 10^9 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ указанных параметров. Заметим, что удаление начальных значений зависимости $\log\left(\frac{\rho}{[R]} - 1\right)$ от $\log(t)$ – прием, применяемый исследователями для нивелирования влияния сильной зависимости константы роста коротких радикалов на точность

определения α_s и $k_t^{1,1}$, – практически не работает: удаление экспериментальных точек до времени (до 0.0018 с), соответствующей длине цепи 10, не привело к устранению заметной систематической погрешности определяемых значений параметров.

Применение традиционного подхода для области $\log(t) > \log(t_f)$ с применением соотношения (3.46) для зависимости $\log\left(\frac{\rho}{[R]} - 1\right)$ от $\log(t)$ с учетом зависимости k_p коротких радикалов от длины цепи имеет те же недостатки, что и для рассмотренного выше случая, когда рассматривалась только композитная модель для обрыва цепи без учета зависимости k_p от длины цепи. То есть имеет место заметная разница значений “входного” и “выходного” α_L . Также традиционный подход при определении L_f приводит к тому, что “выходные” значения этого параметра отличаются от “входного” более, чем в 2 раза.

Для применения модифицированного подхода применим смещение времен $t' = t + \frac{1}{U} t \left(1 + \frac{i_{1/2}}{\ln(2)} \ln \left(1 + C_1 - C_1 2^{-\frac{Ut}{i_{1/2}}} \right) \right)$ для $t \leq t_p$ и $t' = t + s_1/U$ для $t > t_p$, где t_p – некоторое граничное время, соответствующее длине цепи L_p . Тогда при $t > t_f$ для этого смещения соотношения (3.48)-(3.52), полученные выше для $t' = t + 1/U$, также являются справедливыми, за исключением выражения для G_1 . Эта константа принимает следующий вид из-за вклада зависимости константы роста коротких радикалов от длины цепи

$$G_1 = \rho k_t^{1,1} I_n(t_p) - \frac{\rho k_t^0 L_f^{1-\alpha_L}}{U(1-\alpha_L)} \quad (3.58)$$

Полученные в результате зависимости для функций ϕ^1 , ϕ^2 и ϕ^3 также применимы для определения параметров для композитной модели обрыва цепи. В качестве примера на рис. 3.4 приведена зависимость $\ln(\phi^1)$ от $\ln(t')$ для подходов, которые рассматривают зависимость константы обрыва от длины цепи композитной моделью с учетом (сплошная кривая) и без учета (штрихованная кривая) зависимости константы роста коротких радикалов от длины цепи. Из-за наличия зависимости k_p от длины цепи при уменьшении $\ln(t')$ примерно со значения -5.8 (что соответствует длине цепи 14) начинается нарушение линейности зависимости $\ln(\phi^1)$ от $\ln(t')$. Поэтому для успешного и достаточно точного определения α_s и $k_t^{1,1}$ при применении модифицированного подхода необходимо, чтобы значение L_f было как можно больше 14: в этом случае больше будет область значений $\ln(\phi^1)$ для применения аппроксимации с целью нахождения α_s и $k_t^{1,1}$. Для области $\ln(t')$ выше -5.8 зависимости $\ln(\phi^1)$ от $\ln(t')$, полученные с учетом и без учета зависимости k_p от длины цепи, полностью совпадают (рис. 3.4а). Поэтому

результаты анализа, приведенного выше для определения параметров композитной модели без учета зависимости k_p от длины цепи, верны также, когда эта зависимость для коротких радикалов учитывается. То есть модифицированный подход может быть успешно применен для определения параметров композитной модели при наличии зависимости коротких радикалов от длины цепи.

3.2.5.4. Анализ для композитной модели зависимости константы роста от длины цепи

В соответствии с результатами, полученными в главе 2 для полимеризации метилметакрилата при температуре 23 °С зависимость константы роста от длины цепи для радикалов, которые имеют длины цепей $310 \leq L \leq 2400$, можно описать соотношением (2.33) с $\beta = 0.068 \pm 0.007$ и $k_p^0 = 460 \pm 30 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Предполагая, что β не меняется при переходе к температуре 25 °С, а k_p^0 меняется в соответствии со значениями параметров для закона Аррениуса, определенных для среднего значения константы роста в работе ИЮПАК [14], значение k_p^0 для полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С получено равным $489 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Далее также предположено, что закон (2.33) верен и для $L < 310$ вплоть до длины цепи, ниже которой превалирует закон (2.17). И длина цепи L_p , соответствующая переходу от одного закона зависимости константы роста от длины цепи к другому, определено по соотношению (3.10) равной 6. А соответствующее этой длине цепи время t_p равно 0.00062 с.

При $t > t_p$ в соответствии с выражениями (3.12) длина цепи меняется по закону

$$L = \left(L_p^{1+\beta} + U_o (1+\beta) (t - t_p) \right)^{\frac{1}{1+\beta}} \quad (3.59a)$$

При условии $L|_{t=0} = 1 + u'_1 = u_1$ находим $u_1 = \left(L_p^{1+\beta} - U_o (1+\beta) t_p \right)^{\frac{1}{1+\beta}}$. Тогда выражение для длины цепи переписывается в виде

$$L = \left(u_1^{1+\beta} + U_o (1+\beta) t \right)^{\frac{1}{1+\beta}} \quad (3.59б)$$

Расчеты показывают, что для полимеризации метилметакрилата при 25 °С получается $u_1 = 3.3963$. При $t \gg u_1^{1+\beta} / U_o (1+\beta)$

$$L = \left(U_o (1+\beta) t \right)^{\frac{1}{1+\beta}} \sim t^{\frac{1}{1+\beta}} \quad (3.60)$$

Простота выражения (3.60), показывающего закон изменения длины цепи со временем, является одним из достоинств использования соотношения (2.33) для описания зависимости

константы роста от длины цепи. Также измерение временной зависимости молекулярной массы макромолекул, созданных в одно и тоже время, позволит определить экспоненту степенной зависимости константы роста.

Применение стандартного подхода к зависимости, показанной на рис.3.5а штрихованной линией, выдает $k_t^{1,1}$ и α_s , равные $6.52 \times 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и 0.52, соответственно, то есть заметно отличающиеся от “входных” значений. Интересно, что при применении этого подхода для определения α_L с использованием интервала $[0,1]$ зависимости $\log\left(\frac{\rho}{[R]} - 1\right)$ от $\log(t)$, показанной на рис.3.5а, приводит к значению 0.161, которое очень хорошо совпадает с “входным” значением 0.16. Но это совпадение здесь является случайным, так как в соответствии с (3.22) при применении стандартного подхода ожидаемое значение должно быть равно $\frac{\alpha_L}{1+\beta} = 0.14$. Заметим, что проблемы с определением L_f при применении стандартного подхода никуда не исчезают и остаются такими же, какие были для рассмотренных выше моделей зависимости константы роста от длины цепи.

Для модифицированного подхода определения параметров композитной модели в соответствии с выражениями (3.12) можно применить преобразование

$$t' = t + \frac{u_1^{1+\beta}}{U_o(1+\beta)} \quad (3.61)$$

Тогда для области $t > t_f$ выражение (3.12) можно записать в виде

$$\frac{\rho}{[R]} - 1 = G_1 + \frac{\rho k_t^0 (U_o(1+\beta))^{\frac{1+\beta-\alpha_L}{1+\beta}}}{U_o(1+\beta-\alpha_L)} t'^{\frac{1+\beta-\alpha_L}{1+\beta}}, \quad (3.62)$$

где $G_1 = \rho b_R - \frac{\rho k_t^0}{U_o(1+\beta-\alpha_L)} L_f^{1+\beta-\alpha_L}$. Сравнение с (3.48) показывает, что при наличии зависимости константы роста от длины цепи по соотношению (2.33) модифицированный подход при $t > t_f$ позволяет определить с использованием функций ϕ^m ($m = 1, 2$ и 3) значение $\frac{1+\beta-\alpha_L}{1+\beta}$. Также для интервала $t_p \leq t \leq t_f$ получается выражение

$$\frac{\rho}{[R]} - 1 = G'_1 + \frac{\rho k_t^{1,1} (U_o(1+\beta))^{\frac{1+\beta-\alpha_s}{1+\beta}}}{U_o(1+\beta-\alpha_s)} t'^{\frac{1+\beta-\alpha_s}{1+\beta}}, \quad (3.63)$$

с $G'_1 = \rho k_t^{1,1} I_n(t_p) - \frac{\rho k_t^{1,1}}{U_o(1+\beta-\alpha_s)} L_p^{1+\beta-\alpha_s}$. И, следовательно, при использовании функций ϕ^m также находится $(1+\beta-\alpha_s)/(1+\beta)$. Эта возможность продемонстрирована на рис. 3.5а, где временные участки, соответствующие интервалам $t_p \leq t \leq t_f$ и $t \geq t_f$, для (ϕ^1) являются прямыми с ярко выраженным переходом в друг друга. Линейная аппроксимация этих прямых дает идеальное совпадение “входных” (использованных для расчета зависимостей) и “выходных” (полученных путем аппроксимаций) значений $k_t^{1,1}$, α_s , и α_L . Указанный переход также позволяет определить L_f по процедуре, подробно описанной выше для случая, когда учитывалась только композитная модель для константы обрыва цепи без учета зависимости константы роста от длины цепи.

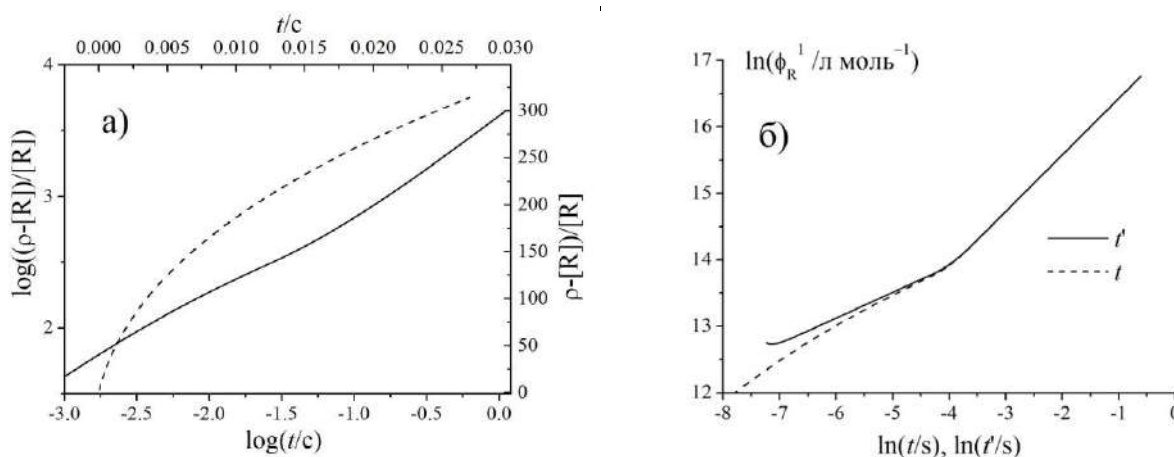


Рис. 3.5. Зависимость $\log\left(\frac{\rho}{[R]} - 1\right)$ от $\log(t)$ и соответствующая ей зависимость $\frac{\rho}{[R]} - 1$ от t в соответствии с выражением (3.12) (а) и функция $\ln(\phi^1)$ от $\ln(t')$ и $\ln(t)$. Получены для полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С для подходов, которые учитывают зависимость константы обрыва от длины цепи композитной моделью с учетом зависимости константы роста как коротких, так и длинных радикалов от длины цепи. Для расчетов выбрано $\rho = 10^{-4}$ моль · л⁻¹. Значения других параметров, использованных для расчета, приведены в тексте.

Интересно, что применение модифицированного подхода без преобразования времени (игнорируя зависимость константы роста от длины цепи) также позволяет получать значения “выходных” кинетических параметров композитной модели, близкие “входным”. Соответствующая такому рассмотрению зависимость $\ln(\phi^1)$ от $\ln(t)$ приведена на рис 3.5б штрихованной линией. Зависимость для области $t > t_f$ практически совпадает с зависимостью, полученной с использованием преобразования времени. При этом “выходное” значение α_L без учета зависимости константы роста от длины цепи получается равным 0.149 (считая наклон равным $1 - \alpha_L$); а с учетом этой зависимости (считая наклон равным $(1+\beta-\alpha_L)/(1+\beta)$) – 0.160

(то есть равен практически “входному” значению). Для области $t_p < t < t_f$ наклон зависимости $\ln(\phi_R^1)$ от $\ln(t)$ отличается от наклона зависимости $\ln(\phi_R^1)$ от $\ln(t')$. Но отличие тем меньше, чем зависимость ближе, к границе, соответствующей t_f . Рассматривая область $[-5, -4.1]$ для $\ln(t)$ для линейной аппроксимации, получено $k_t^{1,1} = 7.54 \times 10^8 \text{ л·моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\alpha_s = 0.58$, считая наклон равным $1 - \alpha_s$. Принимая наклон равным $(1 + \beta - \alpha_s)/(1 + \beta)$, получено $k_t^{1,1} = 9.87 \times 10^8 \text{ л·моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\alpha_s = 0.62$. По точке пересечения прямой этой линейной аппроксимации с прямой, полученной при аппроксимации области $t > t_f$, значение L_f с использованием $L_f = 1 + Ut_x$ (t_x – абсцисса в точке пересечения прямых) получено равным 52 (при этом игнорируется зависимость константы роста от длины цепи). Используя подобный подход для зависимости $\ln(\phi^2)$ от $\ln(t)$, L_f получен равным 117. Среднее от двух значений дает $L_f = 82$. С другой стороны, учитывая зависимость константы роста от длины цепи и используя $L = (u_1^{1+\beta} + U_o(1+\beta)t_x)^{\frac{1}{1+\beta}}$ по зависимостям $\ln(\phi^1)$ и $\ln(\phi^2)$ от $\ln(t)$ значение L_f получается равным 72 и 135, соответственно. От этих значений получаем среднее значение L_f равным 104, что близко “входному” значению, равному 100. Таким образом, пользуясь рассматриваемым подходом, удастся получить удовлетворительные значения параметров композитной модели, если даже не рассматривать зависимость константы роста от длины цепи. Если же эту зависимость учесть, то систематическая погрешность при нахождении параметров практически отсутствует.

Таким образом, применение модифицированного подхода при обработке экспериментальных данных позволяет значительно улучшить точность определения параметров композитной модели при применении SP-PLP-EPR метода.

3.2 Влияние зависимости кинетических параметров от длины цепи на кинетику радикальной полимеризации сложных систем

Вышеизложенные соотношения для концентраций радикалов и ММР получены для ограниченного количества реакций, протекающих при радикальной полимеризации. При наличии дополнительных реакций приходится использовать численные методы для исследования кинетики полимеризации. Такие системы с множеством реакций, кинетические уравнения для которых не имеет аналитических решений для концентраций радикалов, будут называться далее сложными. В этом случае аппроксимация экспериментальных данных с расчетными зависимостями осуществляется путем варьирования определяемых кинетических констант при численном интегрировании кинетических уравнений [103, 304-306, 333, 342-343,

370, 372]. Проблемы, связанные с такой аппроксимацией, до сих пор являются предметом исследований (например, в опубликованной недавно работе [303]).

3.2.1. Решение одной из проблем определения кинетических констант для полимеризации сложных систем

Часто при исследовании кинетики полимеризации оказывается, что количество неизвестных и варьируемых констант заметно избыточно для того, чтобы определить эти константы с удовлетворительной точностью путем аппроксимации экспериментальных зависимостей с расчетными. Возникает проблема уменьшения числа варьируемых параметров, для решения которых в данной работе использовано несколько подходов.

В первом подходе предложено провести дополнительные эксперименты, которые должны проводиться в условиях, позволяющих определить некоторые из параметров отдельно. Этот подход успешно применен в работах [304-305]. Для системы с четырьмя неизвестными [304] были проведены эксперименты, которые позволили определять две константы отдельно [305], что в итоге позволило найти все четыре константы [304].

Во втором подходе неизвестная константа реакции при полимеризации мономера выбирается равной известной из литературы константе подобной реакции при полимеризации другого мономера, если структура мономеров сходны. Такой подход был применен в работе [306], где исследовалась кинетика сополимеризации метилметакрилата и н-бутилметакрилата с каталитической передачей цепи на мономер. При этом параметры, характеризующие обрыв цепи для радикалов при полимеризации н-бутилметакрилата в массе, были выбраны такими же, какие были известны для радикалов при полимеризации метилметакрилата. При таком выборе учитывался тот факт, что эти параметры близки друг к другу даже для полимеризации тех мономеров, структуры которых сильно отличаются. К сожалению, результаты работы [292] показали ошибочность такого выбора и заметное отличие параметров для этих мономеров. Таким образом, второй подход не всегда оказывается удачным. Несмотря на то, что в результате такого подхода выбор кинетических параметров в работе [306] оказался некорректным, необходимо отметить достоинство этой работы, показывающей важную роль зависимостей констант роста и обрыва от длины цепи для кинетики полимеризации с каталитической передачей цепи на мономер.

В третьем подходе необходимые константы определялись путем использования дополнительно литературных экспериментальных данных. Пример применения этого подхода будет далее рассмотрен подробно; такое внимание к этому примеру связано еще с тем, что

рассмотрено влияние зависимости константы обрыва от длин взаимодействующих радикалов на гелеобразование при трехмерной полимеризации.

3.2.2 Трехмерная сополимеризация стирола и дивинилбензола

3.2.2.1. Проблемы исследования трехмерной (со)полимеризации

Кинетика радикальной сополимеризации мономера с одной двойной связью (стирола) и мономера с двумя двойными связями (дивинилбензола) значительно отличается от кинетики сополимеризации двух мономеров с одной двойной связью. При сополимеризации с участием мономера с двумя двойными связями вторая двойная связь прореагировавшего мономера может также участвовать в реакции с вторичным радикалом, что приводит к сшиванию макромолекул. Наличие такой реакции сшивания приводит к быстрому возрастанию размера макромолекул, что приводит к быстрому гелеобразованию в системе.

Теоретическое описание гелеобразования начато в работах Flory [307-309] с использованием статистической древовидной модели трехмерной полимеризации. Stockmayer продолжил статистическое рассмотрение сополимеризации мономеров с одной и с двумя двойными связями [310-311]. Но оказалось, что предсказания их статистических моделей значительно отличались от экспериментальных результатов [312-313]. Впервые на это отличие указал Walling [313] при исследовании трехмерной сополимеризации двух систем: винилацетата с дивиниладипатом и метилметакрилата с этиленгликолевым диметакрилатом; было показано, что экспериментальные точки гелеобразования по конверсии значительно отличаются (до 100 раз) от расчетных точек. В настоящее время предложены следующие обоснования для указанного отличия:

- а) реактивности двойных связей зависят от конверсии мономера в полимер [314];
- б) статистические подходы описывают некое состояние полимеризации вместо временной динамики реальной системы [315];
- в) наличие различных типов реакции циклизации [312];
- г) реактивность двойной связи зависит от того, реагирует ли с радикалом мономер с такими двойными связями или же реагирует двойная связь уже прореагировавшего мономера [312];

Помимо статистических моделей для описания трехмерной полимеризации использовались перколяционные и кинетические модели [312, 316-318]. Но даже эти подходы не смогли пока преодолеть трудности, связанные с исследованиями такой полимеризации. Перколяционные модели позволяют хорошо описывать кинетику вблизи точки гелеобразования, но трудности

возникают, когда необходимо учитывать диффузионные процессы. Так как кинетические модели основываются на кинетических уравнениях, которые строго соответствуют реакциям, происходящим в системе, то решение этих уравнений позволило бы получить наиболее полное и достоверное описание кинетики радикальной полимеризации. Но интегрирование этих уравнений представляет собой серьезную математическую проблему для трехмерной полимеризации, когда полидисперсность системы начинает резко увеличиваться, ведя эту систему к сингулярности при подходе к точке гелеобразования. Особенно при этом трудно рассчитывать ММР. Многие группы пытались различными подходами преодолеть трудности, связанные с описанием кинетики трехмерной полимеризации при подходе к точке гелеобразования. Среди этих групп следует выделить работы Hamielec, Tobita и Zhu, которые разрабатывали кинетические модели, используя так называемый “псевдокинетический подход” [319-321]. Costa и Dias использовали производящие функции моментов [322, 323]; этот подход можно использовать даже для расчета ММР вблизи точки гелеобразования (до и после этой точки), используя численную инверсию производящей функции вероятностей [324]. Метод моментов также был использован для исследования трехмерной полимеризации [317, 318]. Но все указанные кинетические подходы оперируют кинетическими параметрами, которые не меняются в процессе полимеризации и вблизи точки гелеобразования. Также не учитывалась зависимость кинетических параметров от длины цепи. Разработка новых и альтернативных кинетических моделей с учетом динамики кинетических параметров и их зависимости от длины цепи все еще представляет большой интерес. Далее будет представлена работа, в которой разработан метод, позволяющий учитывать указанные особенности кинетических параметров при описании трехмерной полимеризации.

3.2.2.2. Разработка модели

При использовании PREDICI программы для интегрирования кинетических уравнений трехмерной полимеризации наблюдается сильное замедление времени расчета, если ввести зависимость кинетических параметров от длины цепи в эту программу стандартным образом (то есть для каждой длины цепи растущих радикалов). Для ускорения времени расчета здесь разработан следующий подход. Предложено разбить радикала на группы, каждая из которых имеет близкие длины цепей; ввести среднее значение длины цепей для каждой группы; и ввести значение кинетических параметров для каждой группы для средней длины цепи этой группы с учетом законов зависимости этих параметров от длины цепи.

Для разделения радикалов на группы использован метод численного фракционирования, предложенный Teunou и Campbell [325]. То, что этот метод может быть интегрирован в пакет

программ PREDICI, было указано в работе [79]. В соответствии с этим методом макромолекулы, разделенные на зависящие от длины цепи группы, нами применена важная модификация, в соответствии с которой нулевая генерация разделена на две под генерации. Такое разделение позволяет снизить имеющуюся в нулевой генерации высокую дисперсию радикалов по длинам цепи и точнее учесть роль коротких радикалов в кинетике сополимеризации. Отметим также на имеющуюся возможность предложенного подхода учитывать зависимости кинетических параметров от времени и от конверсии мономера в полимер; это возможность в данной работе не использована и основное внимание сосредоточено на роли зависимости константы обрыва цепи от длин обрывающихся цепей.

Предложенный подход использован далее для описания сополимеризации стирола и м-дивинилбензола. Модель этой сополимеризации при температуре 60 °С приведена в таблице 3.1. Выбор температуры обусловлен тем, что некоторые кинетические параметры определялись путем аппроксимации рассчитанных зависимостей экспериментальным, полученным в работе Hild и Okasha [326] при этой температуре. Существенным моментом для моделирования экспериментальных зависимостей из этой работы является низкое содержание агента сшивания (меньше 2 % по массе). Для такой полимеризации приближенно можно считать, что константы роста, передачи цепи на мономер, сшивания и циклизации не зависят от длины цепи (соответственно он нумерации генераций). В то же время зависимость от длины цепи для константы обрыва цепи будет учитываться в соответствии с предложенным выше подходом (усреднение константы в пределах одной генерации, в то же время константы рассмотрены отличающимися для разных генераций).

Таблица 3.1. Механизмы и кинетические параметры для сополимеризации стирола (S) и м-дивинилбензола (DB).^{a)}

Механизмы	Кинетич. параметры	Значения	Лит.
1. Инициирование	k_d	$9.55 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$	[306]
$I \xrightarrow{k_d} 2gR_0$ (T1.1)	g	0.6	[327]
$R_0 + S \xrightarrow{k_{p11}} S_{1,0}^\bullet + IS$ (T1.2)			
$R_0 + DB \xrightarrow{k_{p22}} DB_{1,0}^\bullet + IB$ (T1.3)			
2. Рост	k_{p11}	$341 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[16]
$S_{i,j}^\bullet + S \xrightarrow{k_{p11}} S_{i+1,j}^\bullet + CS$ (T1.4)	k_{p22}	$608 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[328]
$S_{i,j}^\bullet + DB \xrightarrow{k_{p12}} DB_{i+1,j}^\bullet + CB$ (T1.5)	k_{p12}	$791 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[329]

$DB_{i,j}^{\bullet} + S \xrightarrow{k_{p21}} S_{i+1,j}^{\bullet} + CS$ (T1.6)	k_{p21}	$262 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[333]
$DB_{i,j}^{\bullet} + DB \xrightarrow{k_{p22}} DB_{i+1,j}^{\bullet} + CB$ (T1.7)	k_{p31}	$131 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[333]
$V_{i,j}^{\bullet} + S \xrightarrow{k_{p31}} S_{i+1,j}^{\bullet} + CS$ (T1.8)	k_{p32}	$304 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[333]
$V_{i,j}^{\bullet} + DB \xrightarrow{k_{p32}} DB_{i+1,j}^{\bullet} + CB$ (T1.9)			
3. Обрыв первичных радикалов			
$R_0 + R_0 \xrightarrow{k_{t_IR}} P_0$ (T1.10)	k_{t_IR}	$3 \times 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[333]
$R_0 + S_{i,j}^{\bullet} \xrightarrow{k_{t0}^{i,j}} P_{i,j}$ (T1.11)			
$R_0 + DB_{i,j}^{\bullet} \xrightarrow{k_{t0}^{i,j}} P_{i,j}$ (T1.12)			
$R_0 + V_{i,j}^{\bullet} \xrightarrow{k_{t0}^{i,j}} P_{i,j}$ (T1.13)			
Обрыв цепи путем рекомбинации			
$S_{i,j}^{\bullet} + S_{k,m}^{\bullet} \xrightarrow{k_{t11}^{i,k,j,m}} P_{i+k,r} + T$ (T1.14)	$k_t^{1,1}$	$1.31 \times 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[333]
$S_{i,j}^{\bullet} + DB_{k,m}^{\bullet} \xrightarrow{k_{t12}^{i,k,j,m}} P_{i+k,r} + T$ (T1.15)	β_1	0.5	[234], [240]
$S_{i,j}^{\bullet} + V_{k,m}^{\bullet} \xrightarrow{k_{t13}^{i,k,j,m}} P_{i+k,r} + T$ (T1.16)			
$DB_{i,j}^{\bullet} + DB_{k,m}^{\bullet} \xrightarrow{k_{t22}^{i,k,j,m}} P_{i+k,r} + T$ (T1.17)	β_2	0.16	[234], [240]
$DB_{i,j}^{\bullet} + V_{k,m}^{\bullet} \xrightarrow{k_{t23}^{i,k,j,m}} P_{i+k,r} + T$ (T1.18)			
$V_{i,j}^{\bullet} + V_{k,m}^{\bullet} \xrightarrow{k_{t33}^{i,k,j,m}} P_{i+k,r} + T$ (T1.19)	i_c	50	[234], [240]
$r = j+1$, если $j=m$ и $j \neq 0$; $r = \max(j,m)$, если $j > m$ или $j < m$; $r=0$, если $j=m=0$	$k_t^{i,j} = \left(k_t^{i,i} k_t^{j,j}\right)^{0.5}$		
4. Реакции передачи цепи на мономер			
$S_{i,j}^{\bullet} + S \xrightarrow{k_{tr11}} P_{i,j} + S_{1,0}^{\bullet} + TS$ (T1.20)	k_{tr11}	$1.12 \times 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[330]
$S_{i,j}^{\bullet} + DB \xrightarrow{k_{tr12}} P_{i,j} + DB_{1,0}^{\bullet} + TB$ (T1.21)	$k_{tr,m} = \frac{k_{p,m}}{k_{p11}} k_{tr11}$		[333]
$DB_{i,j}^{\bullet} + S \xrightarrow{k_{tr21}} P_{i,j} + S_{1,0}^{\bullet} + TS$ (T1.22)			
$DB_{i,j}^{\bullet} + DB \xrightarrow{k_{tr22}} P_{i,j} + DB_{1,0}^{\bullet} + TB$ (T1.23)			
$V_{i,j}^{\bullet} + S \xrightarrow{k_{tr31}} P_{i,j} + S_{1,0}^{\bullet} + TS$ (T1.24)			
$V_{i,j}^{\bullet} + DB \xrightarrow{k_{tr32}} P_{i,j} + DB_{1,0}^{\bullet} + TB$ (T1.25)			
5. Реакции сшивания			
$S_{i,j}^{\bullet} + P_{k,m} \xrightarrow{\gamma \times k_{cl1} \times k} V_{i+k,r}^{\bullet} + CL$ (T1.26)	k_{cl} $k_{cl1} = k_{cl2} = k_{cl}$	$108 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	

$DB_{i,j}^{\bullet} + P_{k,m} \xrightarrow{\gamma \times k_{cl2} \times k} V_{i+k,r}^{\bullet} + CL \quad (T1.27)$	$k_{cl1} = k_{cl}/2$		[333]
$V_{i,j}^{\bullet} + P_{k,m} \xrightarrow{\gamma \times k_{cl3} \times k} V_{i+k,r}^{\bullet} + CL \quad (T1.28)$ $r = j+1$, если $j=m$; $r = \max(j,m)$, если $j>m$ или $j<m$			
6. Реакции циклизации $S_{i,j}^{\bullet} \xrightarrow{\gamma \times k_{cyc1}} V_{i,j}^{\bullet} + CC \quad (T1.29)$ $DB_{i,j}^{\bullet} \xrightarrow{\gamma \times k_{cyc2}} V_{i,j}^{\bullet} + CC \quad (T1.30)$ $V_{i,j}^{\bullet} \xrightarrow{\gamma \times k_{cyc3}} V_{i,j}^{\bullet} + CC \quad (T1.31)$	k_{cyc} $k_{cyc1} = k_{cyc}$ $k_{cyc2} = k_{cyc}$ $k_{cyc3} = k_{cyc}/10$	940 с^{-1}	[333]

^{a)}В приведенной модели I – инициатор; R_0 – первичный радикал; g – эффективность иницирования; $S_{i,j}^{\bullet}$ и $DB_{i,j}^{\bullet}$ – вторичные радикалы генерации j с длиной цепи i и с концевым звеном мономера S и DB, соответственно; $V_{i,j}^{\bullet}$ – третичные радикалы генерации j с длиной цепи i .

В работе рассмотрена модель концевого звена по причине схожести структур используемых мономеров. Как показано в таблице 3.1, учтены все базовые реакции – иницирование, рост и обрыв цепей – для радикальной сополимеризации стирола и м-дивинилбензола. Кроме этих реакций также рассмотрены реакции передачи цепи на мономер, сшивания и циклизации. При этом учитывается разница в реактивной способности концевых ($S_{i,j}^{\bullet}$ и $DB_{i,j}^{\bullet}$) и срединных радикалов ($V_{i,j}^{\bullet}$), за исключением констант обрыва цепи, которые для всех радикалов выбранной генерации выбраны равными с учетом того, что обрыв цепи лимитируется диффузией этих радикалов. Также следует указать на следующие особенности рассматриваемой модели:

а) В соответствии с возможностями программного пакета PREDICI в реакциях модели наклонными буквами введены “параметры-счетчики”, позволяющие определить расходы участвующих в выбранной реакции веществ. Так, например, “счетчики” IS и IB в реакциях (T1.2) и (T1.3) позволяют определить как концентрации цепей, создаваемых иницированием, так и конверсию мономера в полимер в этих реакциях. Очень важна роль “счетчиков” для реакции сшивания радикала с полимером, имеющим двойные связи, так как константа этой реакции должна быть умножена на количество двойных связей. PREDICI не позволяет учесть количество этих двойных связей для каждой полимерной цепи. Но использование “счетчиков” дает усреднённое количество двойных связей для каждой полимерной цепи в зависимости от длины цепи. По этой причине константы скоростей реакций сшивания (T1.26)-(T1.28)

умножены на длину цепи реагирующего полимера и на параметр γ , зависящий от конверсии мономера в полимер:

$$\gamma = \frac{IB + CB + TB - (CL + CC)}{IS + IB + CS + CB + TB + TS}, \quad (3.64)$$

где CS , CB , TS , TB , CL и CC являются “счетчиками” для реакций роста, передачи цепи, сшивания и циклизации (схема 3.1). Параметр γ представляет собой отношение концентрации двойных связей в макромолекулах к концентрации прореагировавшего мономера. Также “счетчики” позволяют рассчитывать параметры системы, которые измеряются в экспериментах. Так, например, плотность сшивки (CD) макромолекул определялась по соотношению

$$CD = \frac{CL}{IS + IB + TS + TB - T - CL}, \quad (3.65)$$

где T – счетчики для реакций обрыва цепи.

б) В модели пренебрегается присутствием в среде мульти-радикалов (то есть макромолекул с двумя или более радикалами), на наличие которых при трехмерной полимеризации было указано Кучановым и Письменом [331]. С другой стороны, этот подход согласуется с результатами работы Zhu и Hamielec [332], которые при исследовании трехмерной сополимеризации мономеров с одним и с двумя двойными связями до точки гелеобразования методом моментов нашли, что влиянием мульти-радикалов на эту сополимеризацию можно пренебречь, если k_p/k_t меньше, чем 10^{-3} . Это условие выполняется для нашей системы практически для всех констант k_t^{ij} . Следует, отметить, что этот подход означает, что реакция сшивания имеет место практически только на неактивный полимер.

с) Используемый в модели подход для учета зависимости константы обрыва от длины цепи позволяет интегрировать кинетические уравнения для трехмерной полимеризации методом моментов, используя пакет программ PREDICI. Тем самым значительно ускоряется время расчетов даже вблизи точки гелеобразования. Детали этого подхода приведены в работе [333].

3.2.2.3. Результаты исследований и обсуждение

3.2.2.3.1. Описание экспериментальных данных

Разработанная модель была использована для описания экспериментальных данных из работы Hild и Okasha [326]. Эти эксперименты были выполнены для сополимеризации стирола и м-дивинилбензола при 60 °C. В качестве растворителя и инициатора в экспериментах использовались бензол и 2,2'-азобис(изобутиронитрил) (АИБН), соответственно. Начальные

концентрации стирола, м-дивинилбензола и инициатора были выбраны равными 4, 0.08 и 0.08 моль·л⁻¹, соответственно.

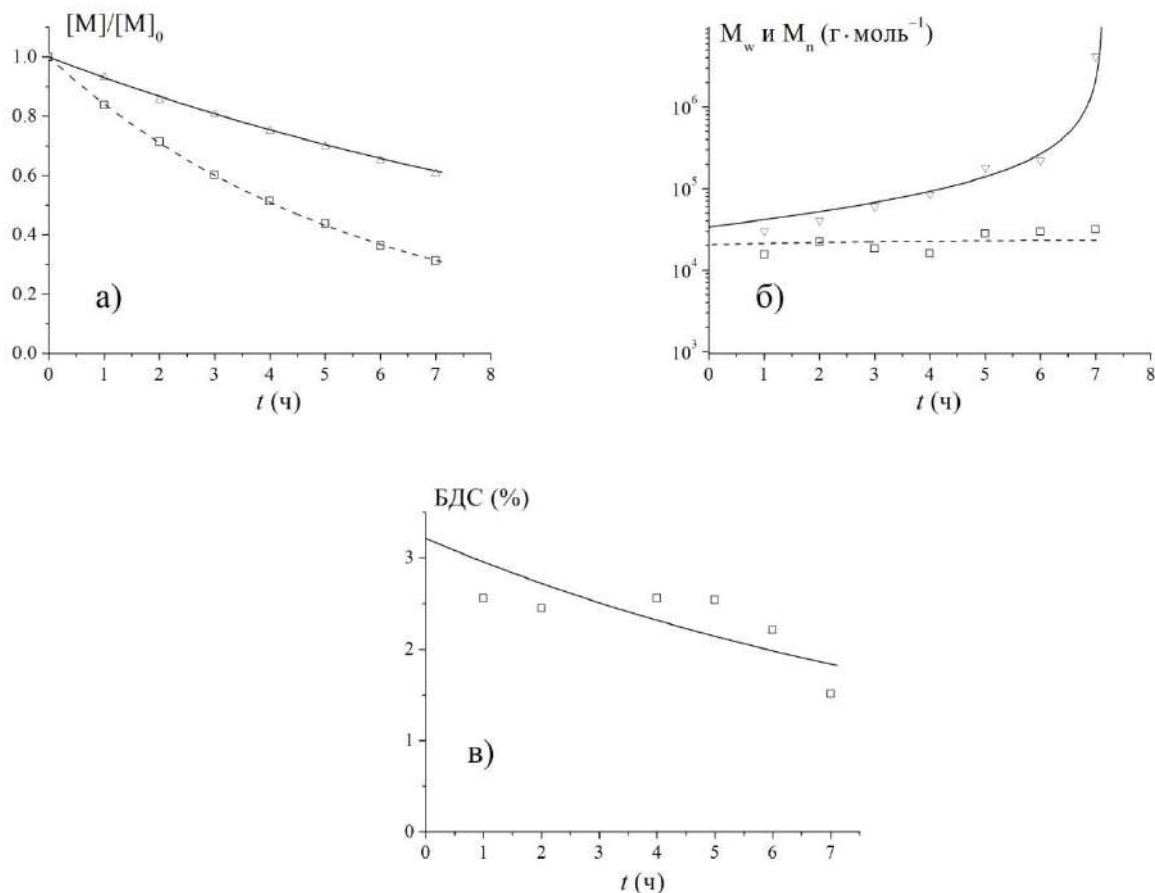


Рис. 3.6. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) зависимости от времени (а) для относительных концентраций $[M]/[M]_0$ стирола (треугольники и сплошная кривая) и м-дивинилбензола (квадраты и пунктирная кривая), (б) среднечисловой (квадраты и пунктирная кривая) и средневесовой (треугольники и сплошная кривая) молекулярных масс (M_n и M_w) и (в) концентрация боковых двойных связей (БДС).

При моделировании “входные” значения констант $k_t^{1,1}$, $k_{\text{сус}}$ и k_{cl} варьировались для того, чтобы добиться наилучшего соответствия расчетных зависимостей (от времени) экспериментальным для концентраций мономеров (стирол и м-дивинилбензол) и боковых двойных связей, для среднечислового и средневесового молекулярных масс. Критерием такого соответствия между расчетными (sim_k) и экспериментальными (exp_k) являлся выполнение соотношения

$$\sum_k \frac{(\text{exp}_k - \text{sim}_k)^2}{(\text{exp}_k + \text{sim}_k)^2} \rightarrow \min \quad (3.66)$$

В результате такой аппроксимации расчетных зависимостей экспериментальным значения $k_t^{1,1}$,

k_{cvc} и k_{cl} были оценены равными $k_t^{1,1} = 1.3 \times 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{\text{cyc}} = 940 \text{ с}^{-1}$ и $k_{\text{cl}} = 110.0 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Полученные расчетные зависимости приведены на рис. 3.6 вместе с экспериментальными данными.

Имеет место удовлетворительное согласие модельных зависимостей с экспериментальными для конверсий мономера (рис 3.6а) и для среднечисловой и средневесовой молекулярных масс (рис. 3.6б). Такое согласие отсутствует для концентрации боковых двойных связей (БДС), хотя среднее отличие экспериментальных значений БДС от расчетных меньше, чем 15% (рис. 3.6в). Возможной причиной этого отсутствия является низкая точность измерения БДС в экспериментах, как указано в работе [326].

3.2.2.3.2. Влияние зависимости константы обрыва от длины цепи на точку гелеобразования

Наличие и важность зависимости константы обрыва от длины цепи для трехмерной полимеризации показано в работах [334]-[338]. Но до сих пор не существует общепринятого закона этой зависимости при наличии быстрого формирования сшитых и больших по размеру макромолекул. Более запутанной является ситуация с обрывом цепи после точки гелеобразования. Композитная модель, использованная в данной работе для описания зависимости константы обрыва от длины цепи, является грубой и приближенной для описания трехмерной полимеризации. Так как сшивание цепей и быстрое формирование длинных макромолекул приводит к повышению вязкости в среде, то следует ожидать, что уменьшение константы обрыва цепи с длиной цепи при трехмерной полимеризации будет выражено сильнее, чем это предсказывает композитная модель. Поэтому эта модель будет приближенно использована здесь только для полимеризации до точки гелеобразования и при относительно малых конверсиях мономера в полимер.

Далее будет рассмотрено влияние зависимости константы обрыва от длин цепей взаимодействующих радикалов на точку гелеобразования. Впервые этот вопрос был исследован Zhu [339] для полимеризации полиолефина и пероксида. Особенностью этой полимеризации является отсутствие мономера (и, следовательно, роста цепи). Создание боковых радикалов происходит после отъема первичными радикалами водорода у полимера, а сами первичные радикалы образуются в результате декомпозиции молекул пероксида. Было показано [339], что зависимость константы обрыва от длин цепей взаимодействующих радикалов приводит к значительному изменению ММР при трехмерной полимеризации по сравнению со случаем, когда эта зависимость отсутствует. Также обнаружено, что зависимость константы обрыва от длины цепи ведет к задержке точки гелеобразования. При этом предположено, что эта задержка

будет иметь место всегда при трехмерной полимеризации, так как при наличии зависимости константы обрыва от длины цепи наиболее вероятным является обрыв очень коротких радикалов при взаимодействии с друг другом, а такой обрыв не способствует росту молекулярных масс [339]. Справедливость такого предположения нуждается в проверке для случая трехмерной радикальной полимеризации, которая, в отличие от рассмотренной Zhu системы, содержит все базовые реакции – инициирование, рост и обрыв цепей. Как пример такой полимеризации в данной диссертации рассматривается сополимеризация стирола и дивинилбензола.

На рис 3.7а показана зависимость средневесовой молекулярной массы от общей конверсии мономера в полимер ($\eta = ([S]_0 + [B]_0 - [S] - [B]) / ([S]_0 + [B]_0)$) при наличии и отсутствии зависимости константы обрыва от длины цепи. Для того чтобы поучить кривую для случая с отсутствием зависимости константы обрыва от длины цепи, были использованы те же самые реакции и кинетические параметры, что и в таблице 3.1 за исключением реакций обрыва цепи. При расчете для этих реакций использовалась средняя константа обрыва цепи $\langle k_t \rangle = 2.1 \times 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹, которая была найдена путем аппроксимации расчетных зависимостей экспериментальным, показанным на рис. 3.6а. Это аппроксимация, обеспечивающая справедливость соотношения (3.67)

$$\langle k_t \rangle = \frac{\sum_{i,k,j,m} k_t^{i,k,j,m} ([S_{i,j}^\bullet] + [DB_{i,j}^\bullet] + [V_{i,j}^\bullet]) ([S_{k,m}^\bullet] + [DB_{k,m}^\bullet] + [V_{k,m}^\bullet])}{\left[\sum_{i,k} ([S_{i,j}^\bullet] + [DB_{i,j}^\bullet] + [V_{i,j}^\bullet]) \right]^2}, \quad (3.67)$$

является условием для сравнения двух случаев расчета с учетом и без учета зависимости константы обрыва от длины цепи.

В работе [339] влияние зависимости константы обрыва от длины цепи на точку гелеобразования рассмотрено по расчету зависимости средневесовой молекулярной массы M_w от плотности сшивки (CD). Для сополимеризации стирола и дивинилбензола такая зависимость приведена на рис. 3.7б. При этом плотность сшивки определялась по соотношению (3.65).

Для нахождения точек гелеобразования для зависимостей $M_w = M_w(\eta)$ и $M_w = M_w(CD)$ был использован тот факт, что для случая подхода Флори, когда не учитываются реакция циклизации и зависимость константы обрыва от длины цепи, плотность сшивания в точке гелеобразования равна 0.5 [307]–[311]. Этот факт использовался для того, чтобы определить расстояние по координате CD от точки гелеобразования до кривой $M_w = M_w(CD)$ при $M_w = 10^8$ г·моль⁻¹ для Флори подхода (при этом использовался уход M_w на “бесконечность” вблизи геле точки [322–324, 440]). То есть для нахождения разности δCD , определяемой соотношением δCD

$= 0.5 - CD_f$, где CD_f - плотность сшивания при $M_w = 10^8$ г·моль⁻¹. Используя вышеизложенную модель с кинетическими параметрами $k_{cyc} = 0$, $\langle k_t \rangle = 2.1 \times 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (зависимость константы обрыва от длины цепи не учитывается) и $k_{cl} = k_{clv} = 66$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (другие параметры были выбраны такими же, что в таблице 3.1; этот выбор дает удовлетворительное описание экспериментальной зависимости M_w от времени, показанной на рис. 3.6б) был реализован Флори подход, и значение δCD было определено равным 0.0055. В предположении, что это значение δCD не изменится при наличии циклизации и зависимости константы обрыва от длины цепи, точки гелеобразования на рис. 3.7б для зависимостей $M_w = M_w(CD)$ определялись как локализованные в точке $CD_f + \delta CD$.

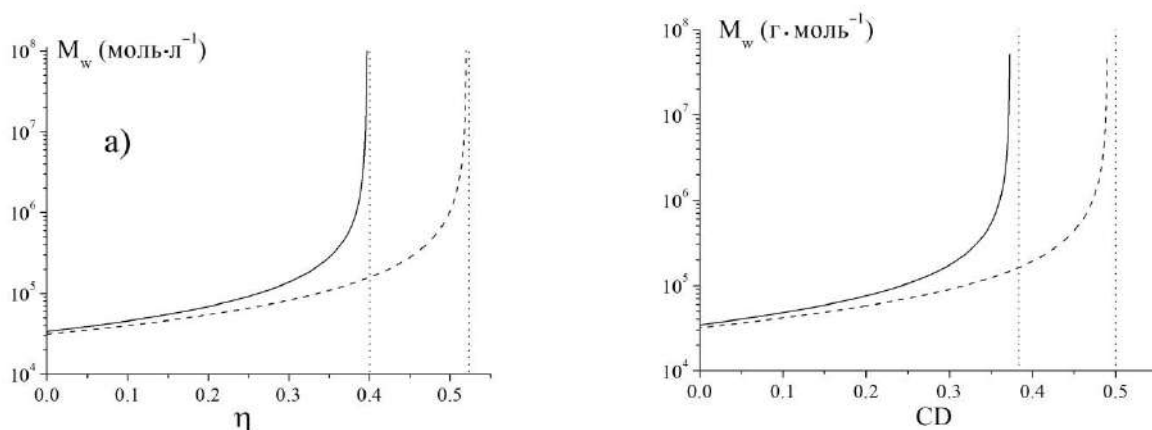


Рис. 3.7 Зависимость средневесовой молекулярной массы (M_w) от (а) общей конверсии мономера в полимер (η) и (б) плотности сшивок (CD) при наличии (сплошная кривая) и отсутствии (пунктирная кривая) зависимости константы обрыва от длины цепи. Вертикальной штрихованной прямой показаны точки гелеобразования.

Для того, чтобы найти точку гелеобразования для $M_w = M_w(\eta)$ на рис. 3.7а исследована расчетная зависимость $\eta = \eta(CD)$ для Флори подхода. По этой зависимости определена разность $\delta\eta$, которая характеризует отличие кривой $M_w = M_w(\eta)$ для $M_w = 10^8$ г·моль⁻¹ по координате η от положения точки гелеобразования. Для этого численно определено значение частной производной $\frac{\partial\eta}{\partial CD}$, а затем - значение $\delta\eta = 0.0036$ по соотношению $\delta\eta = \frac{\partial\eta}{\partial CD} \delta CD$. Полученное значение $\delta\eta$ было использовано для нахождения точки гелеобразования, локализованного в точке $\eta_f + \delta\eta$, где η_f - общая конверсия мономера в полимер при $M_w = 10^8$ г·моль⁻¹.

Несколько важных выводов можно сделать на основании результатов, представленных на рис.3.7. Во-первых, учет зависимости константы обрыва от длины цепи оказывает сильное

влияние на точку гелеобразования. Во-вторых, при определении константы скорости реакции сшивания по точке гелеобразования необходимо учитывать зависимость константы обрыва от длины цепи. Без учета этой зависимости посредством аппроксимации расчетной зависимости M_w от времени экспериментальной получено $k_{cl} = 130 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, что на 20 % выше $110.0 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, полученной с учетом зависимости, описываемой композитной моделью. В третьих, учет зависимости константы обрыва от длины цепи заметно сдвигает точку гелеобразования к меньшим значениям η и CD, то есть “убыстряет” приход точки гелеобразования. Этот результат является противоположным тому, что получил Zhu для полимеризации полиолефина и пероксида: для этой полимеризации Zhu показал, что имеет место задержка указанной точки. Убыстрение прихода точки гелеобразования является следствием того, что в присутствии зависимости константы обрыва от длины цепи, чем длиннее радикалы, тем вероятность обрыва цепи этих макромолекул меньше. Рост и сшивание этих длинных радикалов и приводит к быстрому росту значения M_w и ускорению прихода точки гелеобразования.

Выводы к главе 3

1. Разработан подход для численного моделирования молекулярно-массовых распределений для схемы радикальной полимеризации, включающей реакции инициирования, роста, обрыва и ингибирования цепи с учетом зависимости кинетических констант этих реакций от длины цепи для произвольной последовательности следования иницирующих лазерных импульсов.

2. Для иницированной импульсно-периодическим лазерным излучением радикальной полимеризации в режиме сильного обрыва цепи разработан подход для вывода аналитических выражений для расчета временной динамики концентраций радикалов и молекулярно-массовых распределений для схемы, включающей реакции инициирования, роста и обрыва цепи с учетом зависимости кинетических констант этих реакций от длины цепи. Получены выражения для композитной модели обрыва цепи и для известных в литературе зависимостей константы роста коротких и длинных радикалов от длины цепи.

3. Разработан AE-PLP-SEC метод определения параметра α_L - β по наклону молекулярно-массового распределения, полученного при иницированной импульсно-периодическим лазерным излучением радикальной полимеризации в режиме сильного обрыва цепи. Метод реализован экспериментально для полимеризации метилметакрилата при температуре 23°C и значение α_L получено равным 0.22 ± 0.03 с учетом $\beta = 0.068 \pm 0.007$, полученного при применении 2PPLP-SEC-CLD метода.

4. Разработана модель для описания трехмерной радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола при 60 °С, и подготовлена PREDICI программа на основе этой модели. Путем аппроксимации литературных экспериментальных зависимостей расчетными определены значения кинетических констант $k_t^{1,1} = 1.3 \times 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_c = 940 \text{ с}^{-1}$ и $k_{cl} = 110.0 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

5. При трехмерной радикальной сополимеризации мономеров с одной и с двумя двойными связями наличие зависимости константы обрыва от длины цепи заметно сдвигает точку гелеобразования в область малых конверсий мономера в полимер по сравнению со случаем без учета этой зависимости.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТОВ

Акрилаты часто используются в качестве основы фотополимерных композиций, применяемых в лазерной стереолитографии [340] – технологии, которая совершенствуется и эксплуатируется в Отделении “ИПЛИТ – Шатура” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” с 1991 года [341-343]. При формировании трехмерного объекта по этой технологии полимеризация акрилатов протекает по радикальному механизму. При этом для каждой точки отверждаемой фотополимерной композиции движущимся сфокусированным непрерывным лазерным лучом время взаимодействия с этим лучом составляет порядка или менее 1 мс. То есть фактически инициирование полимеризации имеет место одним импульсом излучения. Поэтому кинетика нестационарной полимеризации акрилатов, инициированной импульсным излучением, была предметом исследований как для оптимизации технологии лазерной стереолитографии, так для разработки новых фотополимерных композиций для этой технологии.

Также огромный интерес исследователей к полимеризации акрилатов обусловлен их многочисленным практическим применением в промышленности (производство пленок, лакокрасочных материалов, клеев, пропиточных составов для бумаги, кожи, дерева, ткани и др.) и в медицине (стоматология, протезы, контактные линзы и др.) [344]. Уже первые исследования показали аномальный характер протекания процессов при полимеризации этих соединений. Порядок зависимости скорости полимеризации от концентрации акрилата ($R_p \sim [M]^m$) при непрерывном инициировании оказался намного выше единицы ($m = 1.4 \div 2$) [41-44], что не согласуется с соотношением (2.4). Также отношение $k_p/k_t^{1/2}$, определенное в экспериментах по соотношению (2.4), сильно зависит от концентрации мономера: значения этого отношения, полученного для разных концентраций мономера, отличались в некоторых экспериментах в несколько раз [345-350]. Обнаружено также аномально сильное влияние на скорость полимеризации акрилата очень малых добавок "родственных" мономеров - акрилатов [351-352]. При применении PLP-SEC метода к полимеризации акрилатов для определения k_p оказалось, что полученные константы значительно выше значений, необходимых для описания кинетики стационарной полимеризации [37]. К тому же для полимеризаций при температуре выше 30 °С распределения, сформированные импульсно-периодическим лазерным излучением, оказались непригодными для нахождения константы [38-40, 353, 430].

В дополнение к различным обоснованиям такого необычного поведения акрилатов (теория “горячих” радикалов [345], комплексообразование мономера и растворителя [43], модель ассоциатов - “заготовок” [351] и др.) в работе [43] Scott и Senogles впервые указали на внутримолекулярную передачу цепи на полимер (ВМПЦП). Но без убедительного экспериментального подтверждения наличия этой передачи она не рассматривалась исследователями как объяснение аномалий, обнаруженных при полимеризации акрилатов. Первая экспериментальная работа о присутствии такой передачи цепи при полимеризации акрилатов появилась в работе [45] в 1994 году. Эта передача цепи протекает по схеме, показанной на рис 4.1 [20]. В результате такой передачи цепи образуется третичный

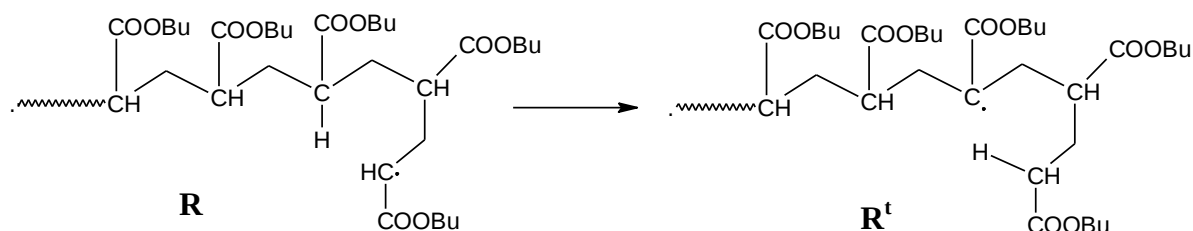


Рис. 4.1. Формирование третичного радикала (R^t) путем внутримолекулярной передачи цепи во вторичном радикале (R).

(“серединный”) радикал R^t , который проявляет слабую реакционную активность по сравнению с активностью вторичных (“концевых”) радикалов R из-за влияния стерических факторов. Присутствие таких серединных радикалов при полимеризации акрилатов обнаружено при применении спектроскопии электронного парамагнитного резонанса [45, 47-48, 354]. Спектры ядерного магнитного резонанса для полимерных образцов, полученных в результате полимеризации акрилатов, показали наличие высокой концентрации атомов углерода, которые имеют химическую связь с четырьмя другими такими же атомами [41, 49, 355-357]. Следовательно, при полимеризации акрилатов происходит интенсивное разветвление цепей, что может быть результатом меж- или внутримолекулярных передач цепи на полимер. Тот факт, что уровень такого разветвления цепи, обозначаемого здесь как BL – **branched level**, значительно при невысокой концентрации полимера [355, 358], свидетельствует, что ВМПЦП доминирует над межмолекулярной передачей. Экспериментальные результаты, полученные при эмульсионной полимеризации акрилатов [359] и при их полимеризации в присутствии нитросоединений, также подтверждают доминирующую роль ВМПЦП. Высокий уровень разветвлений цепей обнаружен при полимеризации акрилатов при относительно низкой температуре (-19°C) [358]. Также определено, что доля серединных радикалов ($[R^t]/([R^t]+[R])$)

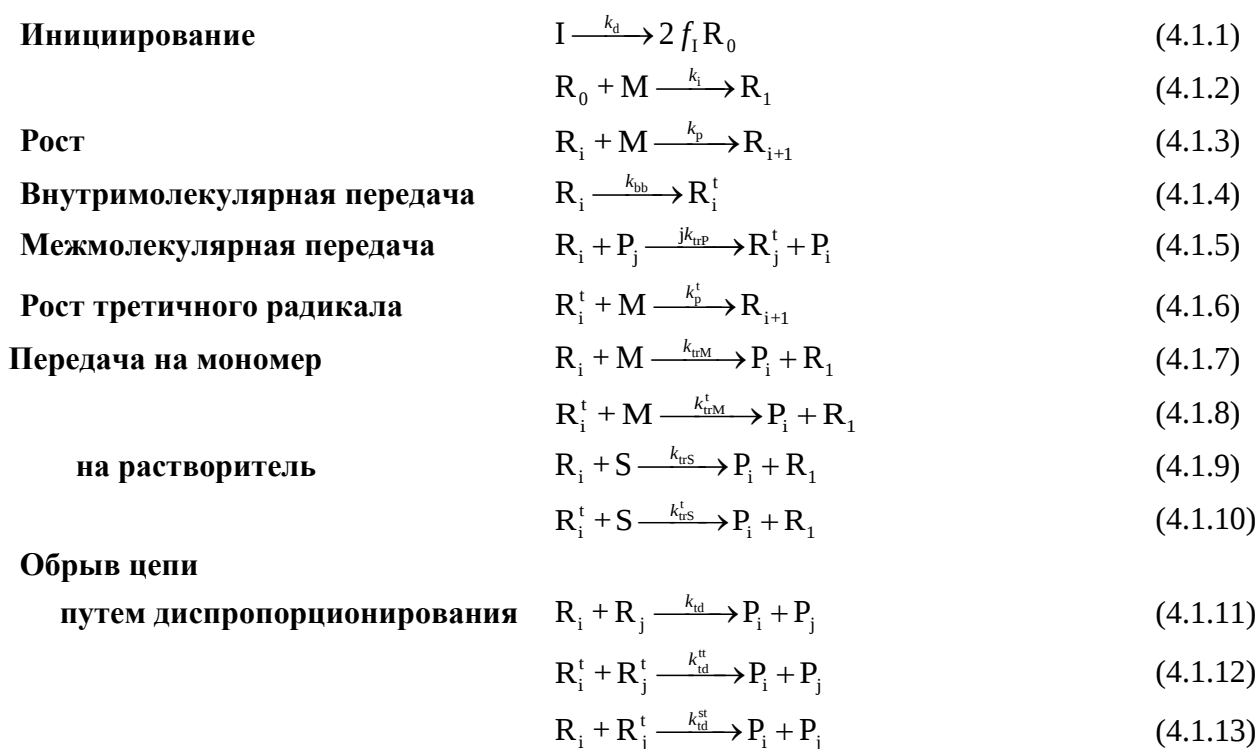
пренебрежимо мала при температуре $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и значительна при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (85%) [354]. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что ВМПЦП должна быть учтена при исследовании кинетики полимеризации акрилатов.

Далее в этой главе диссертации представлены результаты исследований кинетики полимеризации акрилатов с учетом ВМПЦП, как при непрерывном, так и при импульсно-периодическом иницировании.

4.1. Полимеризация акрилатов при низких и средних температурах ($T \leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Совокупность реакций, рассматриваемых здесь для радикальной полимеризации акрилатов при низких и средних температурах, приведена на схеме 4.1. Помимо реакций для классической полимеризации – инициирования ((4.1.1), (4.1.2)), роста (4.1.3) и обрыва ((4.1.11) и (4.1.14)) цепи с участием вторичных радикалов (R_i) – учитываются также реакции роста (4.1.6), обрыва ((4.1.12), (4.1.13), (4.1.15) и (4.1.16)) третичных радикалов (R_i^t). Дополнительно учитываются реакции передачи на мономер M ((4.1.7), (4.1.8)) и на растворитель S ((4.1.9), (4.1.10)) для указанных радикалов. Помимо реакции ВМПЦП (4.1.4), учитывается также и реакция межмолекулярной передачи цепи на полимер P_j (ММПЦП) (4.1.5), роль которой может быть существенной при высоких конверсиях мономера в полимер.

Схема 4.1. Совокупность реакций для радикальной полимеризации акрилатов при низких и средних температурах.



путем рекомбинации



Система кинетических уравнений для совокупности реакций, приведенных на схеме 4.1, имеет следующий вид:

$$\frac{d[R_0]}{dt} = v_{in} - k_i[M][R_0] \quad (4.1a)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_1]}{dt} = & k_i[M][R_0] - k_p[M][R_1] - k_{bb}[R_1] - k_{trp}[R_1] \sum_{i=1}^{\infty} i[P_i] + (k_{trM}[M] + k_{trS}[S])[R] + \\ & (k_{trM}^t[M] + k_{trS}^t[S])[R^t] - (k_{trM}[M] + k_{trS}[S] + k_t[R] + k_t^{st}[R^t])[R_1] \end{aligned} \quad (4.1b)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_i]}{dt} = & k_p[M][R_{i-1}] - k_p[M][R_i] - k_{bb}[R_i] + k_p^t[M][R_{i-1}^t] - k_{trp}[R_i] \sum_{i=1}^{\infty} i[P_i] - \\ & (k_{trM}[M] + k_{trS}[S])[R_i] - (k_t[R] + k_t^{st}[R^t])[R_i] \end{aligned} \quad (4.1b)$$

$$\frac{d[R_i^t]}{dt} = k_{bb}[R_i] - k_p^t[M][R_i^t] + k_{trp}i[P_i][R] - (k_{trM}^t[M] + k_{trS}^t[S])[R_i^t] - (k_t^{tt}[R^t] + k_t^{st}[R])[R_i^t] \quad (4.1r)$$

где $k_t = k_{tc} + k_{td}$, $k_t^{st} = k_{tc}^{st} + k_{td}^{st}$, $k_t^{tt} = k_{tc}^{tt} + k_{td}^{tt}$, $[R] = \sum_{i=1}^{\infty} [R_i]$, $[R^t] = \sum_{i=1}^{\infty} [R_i^t]$ и $v_{in} = 2fk_d[I]$.

Далее для модели радикальной полимеризации, представленной схемой 4.1, будет пересмотрены важные для теории радикальной полимеризации выражения для скорости полимеризации (R_p) и среднечисловой степени полимеризации ($\bar{P}_n$, уравнение Майо) с учетом реакций ВМПЦП (4.1.4) и ММПЦП (4.1.5) и связанных с этими передачами цепи реакций ((4.1.6), (4.1.8), (4.1.10), (4.1.12), (4.1.13), (4.1.15) и (4.1.16)) с участием третичных радикалов. Также приводятся соотношения для концентраций радикалов, измеряемых при применении спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, для их возможного использования при определении кинетических параметров радикальной полимеризации. При наличии реакций ВМПЦП и ММПЦП становится важным вывод выражений для уровня разветвления цепи (BL), измеряемого при применении спектроскопии ядерного магнитного резонанса, как для расчетов этого параметра, связанного с физико-химическими свойствами полимера, так и для определения кинетических параметров. Также будет получено соотношения для средней константы скорости роста цепи, k_p^{av} , характеризующей скорость роста и длину растущих радикалов в условиях наличия в системе как вторичных, так и третичных радикалов.

4.1.1. Вывод соотношений для параметров радикальной полимеризации акрилатов в стационарном приближении

4.1.1.1. Наиболее общий подход при выводе соотношений

Для получения выражений для параметров радикальной полимеризации на основе модели, показанной на схеме 4.1, используются ряд приближений и допущений. Одним из основных допущений является независимость кинетических параметров радикальной полимеризации от длины цепи. Также используется приближение стационарной полимеризации. В соответствии с этим приближением сумма членов в левой части уравнений (4.1а)-(4.1г), равная $d([R]+[R^t])/dt$, приравняется к нулю. Тогда сумма членов в правой части уравнений (4.1а)-(4.1г) также равна нулю, что приводит к следующему выражению:

$$k_t [R]^2 + 2k_t^{st} [R][R^t] + k_t^{tt} ([R^t])^2 = v_{in} . \quad (4.2)$$

Таким же образом, в приближении стационарной полимеризации, приравнявая сумму в левой части уравнений (4.1а)-(4.1в) (которая равна $d[R]/dt$) также к нулю, по сумме членов в правой части уравнений (4.1а)-(4.1в) получаем

$$\left(k_{bb} + k_{trp} \sum_{i=1}^{\infty} i[P_i] + k_t [R] + k_t^{st} [R^t] \right) [R] - \left(k_p^t [M] + k_{trM}^t [M] + k_{trS}^t [S] \right) [R^t] = v_{in} , \quad (4.3)$$

где $\sum_{i=1}^{\infty} i[P_i] = [M]_0 - [M]$ и $[M]_0$ – начальная концентрация мономера.

Для известных значений кинетических констант и скорости инициирования, решая численно уравнения (4.2) и (4.3), находятся концентрации $[R]$ и $[R^t]$. По значениям этих концентраций в соответствии с соотношениями (4.2) и (4.3) получается следующее выражение, связывающее кинетические константы радикальной полимеризации [360]

$$\frac{[R^t]}{[R]} = \frac{k_{bb} + k_{trp} ([M]_0 - [M])}{k_p^t [M] + k_{trM}^t [M] + k_{trS}^t [S] + k_t^{tt} [R^t] + k_t^{st} [R]} . \quad (4.4)$$

Скорость полимеризации определяется по выражению [360]

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][R] + k_p^t [M][R^t] . \quad (4.5)$$

Средняя скорость, k_p^{av} , находится по значению скорости полимеризации [360]:

$$k_p^{av} = \frac{R_p}{[M]([R] + [R^t])} . \quad (4.6)$$

Для расчетов уровня разветвления цепи используется соотношение [360]

$$BL = \frac{k_p^t [M][R^t]}{k_p [M][R] + k_p^t [M][R^t]} . \quad (4.7)$$

А среднечисловая степень полимеризации $\bar{P}_n$ определяется по соотношению Mayo, которое имеет вид [360]

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{0.5(v_{in} + k_{td}[R]^2 + 2k_{td}^{st}[R][R^t] + k_{td}^{tt}[R^t]^2)}{k_p[M][R] + k_p^t[M][R^t]} + \frac{(k_{trM}[M] + k_{trS}[S])[R]}{k_p[M][R] + k_p^t[M][R^t]} + \frac{(k_{trM}^t[M] + k_{trS}^t[S])[R^t]}{k_p[M][R] + k_p^t[M][R^t]} \quad (4.8)$$

4.1.1.2. Вывод соотношений в приближении “длинной цепи”

Так называемое приближение “длинной цепи” (вероятность роста третичных радикалов намного больше вероятностей их обрыва и передачи цепи) выражается следующим неравенством

$$k_p^t[M] \gg k_{trM}^t[M] + k_{trS}^t[S] + k_t^t[R^t] + k_t^{st}[R]. \quad (4.9)$$

В этом приближении соотношение (4.4) перепишется к виду [370]:

$$\frac{[R]}{[R^t]} = \frac{k_p^t[M]}{k_{bb} + k_{trP}([M]_0 - [M])}. \quad (4.10)$$

В соответствии с соотношением (4.2) и (4.10) для концентраций радикалов получены выражения [370]:

$$[R] = \sqrt{\frac{v_{in}}{k_t^{ss}}} \frac{[M]}{\sqrt{[M]^2 + \theta_1[M] \left(1 + \frac{k_{trP}}{k_{bb}}([M]_0 - [M])\right) + \theta_2 \left(1 + \frac{k_{trP}}{k_{bb}}([M]_0 - [M])\right)^2}}, \quad (4.11a)$$

$$[R^t] = \sqrt{\frac{v_{in}}{k_t^{ss}}} \frac{k_{bb} + k_{trP}([M]_0 - [M])}{k_p^t \sqrt{[M]^2 + \theta_1[M] \left(1 + \frac{k_{trP}}{k_{bb}}([M]_0 - [M])\right) + \theta_2 \left(1 + \frac{k_{trP}}{k_{bb}}([M]_0 - [M])\right)^2}}, \quad (4.11b)$$

где $\theta_1 = 2 \frac{k_t^{st}}{k_t} \frac{k_{bb}}{k_p^t}$ и $\theta_2 = \frac{k_t^{tt}}{k_t} \left(\frac{k_{bb}}{k_p^t}\right)^2$.

Для скорости полимеризации, учитывая (4.11), получается следующее выражение [370]

$$R_p = \gamma_b k_p [M] \sqrt{\frac{v_{in}}{k_t}}, \quad (4.12a)$$

где γ_b имеет вид:

$$\gamma_b = \frac{[M] + \frac{k_{bb}}{k_p} + \frac{k_{trp}}{k_p} ([M]_0 - [M])}{\sqrt{[M]^2 + \theta_1 [M] \left(1 + \frac{k_{trp}}{k_{bb}} ([M]_0 - [M]) \right) + \theta_2 \left(1 + \frac{k_{trp}}{k_{bb}} ([M]_0 - [M]) \right)^2}} . \quad (4.126)$$

В соответствии с соотношениями (4.11) и (4.12) концентрации $[R]$ и $[R^t]$ выражаются как функции от скорости полимеризации [360]

$$[R] = \frac{R_p}{k_p [M] + k_{bb} + k_{trp} ([M]_0 - [M])} , \quad (4.13a)$$

$$[R^t] = R_p \frac{k_{bb} + k_{trp} ([M]_0 - [M])}{k_p^t [M] (k_p [M] + k_{bb} + k_{trp} ([M]_0 - [M]))} . \quad (4.136)$$

А для k_p^{av} получается соотношение [370]

$$k_p^{av} = k_p - \frac{k_p - k_p^t}{1 + \frac{k_p^t [M]}{k_{bb} + k_{trp} ([M]_0 - [M])}} . \quad (4.14)$$

Для уровня разветвления цепи имеем [370]

$$BL = \frac{k_{bb} + k_{trp} ([M]_0 - [M])}{k_p [M] + k_{bb} + k_{trp} ([M]_0 - [M])} . \quad (4.15)$$

А соотношение Mayo имеет вид [370]

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = 0.5 \left[\frac{v_{in}}{R_p} + \frac{R_p \left(k_{td} + 2k_{td}^{st} \frac{k_{bb} + k_{trp} ([M]_0 - [M])}{k_p [M]} + k_{td}^{tt} \left(\frac{k_{bb} + k_{trp} ([M]_0 - [M])}{k_p [M]} \right)^2 \right)}{(k_p [M] + k_{bb} + k_{trp} ([M]_0 - [M]))^2} \right] + \quad (4.16)$$

$$+ \frac{k_{trM} [M] + k_{trS} [S]}{k_p [M] + k_{bb} + k_{trp} ([M]_0 - [M])} + \frac{k_{tr,M}^t [M] + k_{tr,S}^t [S]}{k_p^t [M]} \frac{k_{bb} + k_{trp} ([M]_0 - [M])}{k_p [M] + k_{bb} + k_{trp} ([M]_0 - [M])}$$

Следует отметить, что приближение “длинной цепи” реализуемо экспериментально, так как первые два члена в правой части соотношения (4.9) малы (по сравнению с членом в левой части), а остальные члены можно уменьшить выбором условий полимеризации. Поэтому, полученные в данной работе соотношения для параметров радикальной полимеризации важны для практических применений.

4.1.1.3. Вывод соотношений с учетом изменения концентрации мономера

Приведенные выше соотношения для параметров радикальной полимеризации акрилатов не учитывают изменение концентрации мономера. Далее будут выведены соотношения для уровня разветвлений цепи (BL), а также для среднечисловой степени полимеризации ($\bar{P}_n$) с учетом этого изменения.

Рассмотрим полимеризацию акрилата в растворе в промежутке времени $0 \leq t \leq t_e$. Предполагаем, что концентрации мономеров в моменты времени $t = 0$ и $t = t_e$ известны (измерены экспериментально) равными $[M]_0$ и $[M]_e$, соответственно. Для суммарного уровня разветвлений можем написать [370]

$$BL = \frac{\int_0^{t_e} k_p^t [M][R^t] dt}{\int_0^{t_e} (k_p [M][R] + k_p^t [M][R^t]) dt} = \frac{\int_0^{t_e} \frac{(k_{bb} + k_{trP}([M]_0 - [M])) R_p dt}{(k_p [M] + k_{bb} + k_{trP}([M]_0 - [M]))} = \frac{\int_{[M]_0}^{[M]_e} \frac{(k_{bb} + k_{trP}([M]_0 - [M])) d[M]}{(k_p [M] + k_{bb} + k_{trP}([M]_0 - [M]))} - \int_{[M]_0}^{[M]_e} d[M]}{.} \quad (4.17)$$

Интегрирование (4.17) приводит к выражению [370]

$$BL = \frac{a_c + b_c [M]_0}{(1 - b_c)^2 ([M]_0 - [M]_e)} \ln \left(\frac{[M]_0 + a_c}{[M]_e + a_c + b_c ([M]_0 - [M]_e)} \right) - \frac{b_c}{1 - b_c}, \quad (4.18)$$

где $a_c = \frac{k_{bb}}{k_p}$ и $b_c = \frac{k_{trP}}{k_p}$.

А выражение для суммарной среднечисловой степени полимеризации [370]

$$\bar{P}_n = \frac{\int_0^{t_e} (k_p [M][R] + k_p^t [M][R^t]) dt}{\int_0^{t_e} (0.5(1 + \delta) v_{in} + (k_{trM}[M] + k_{trS}[S])[R] + (k_{trM}^t [M] + k_{trS}^t [S])[R^t]) dt} \quad (4.19)$$

трансформируется в выражение (4.20) [370]

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{(1 + \delta) f_I [I]_0 (1 - \exp(-k_d t_e))}{[M]_0 - [M]_e} + \frac{k_{trM}}{k_p (1 - b_c)} \left(1 - \frac{a_c + b_c [M]_0}{(1 - b_c)([M]_0 - [M]_e)} \ln \left(\frac{[M]_0 + a_c}{[M]_e + a_c + b_c ([M]_0 - [M]_e)} \right) \right) +$$

$$\begin{aligned}
& \frac{k_{\text{trS}}[S]}{k_p(1-b_c)([M]_0 - [M]_e)} \ln \left(\frac{[M]_0 + a_c}{[M]_e + a_c + b_c([M]_0 - [M]_e)} \right) + \\
& \frac{k'_{\text{trM}}}{k_p^t} \left(\frac{a_c + b_c[M]_0}{(1-b_c)^2([M]_0 - [M]_e)} \ln \left(\frac{[M]_0 + a_c}{[M]_e + a_c + b_c([M]_0 - [M]_e)} \right) - \frac{b_c}{1-b_c} \right) + \\
& \frac{k'_{\text{trS}}[S]}{k_p^t([M]_0 - [M]_e)} \left(\ln \frac{[M]_0}{[M]_e} - \frac{1}{1-b_c} \ln \left(\frac{[M]_0 + a_c}{[M]_e + a_c + b_c([M]_0 - [M]_e)} \right) \right). \quad (4.20)
\end{aligned}$$

Таким образом, получено новое соотношение Майо, которое учитывает изменение во времени как концентрации инициатора, так и концентрации мономера. При этом также учитываются реакции ВМПЦП и ММПЦП. Тот факт, при выводе соотношений (4.18) и (4.20) для суммарных значений уровня разветвлений и среднечисловой степени полимеризации использовались выражения (4.13), означает, что эти соотношения верны для приближения “длинных цепей”.

4.1.1.4. Соотношения без учета ММПЦП

Как было отмечено выше особенностью полимеризации некоторых акрилатов является преобладание ВМПЦП над ММПЦП. Для малых конверсии мономера в полимер можно полностью пренебречь ММПЦП. Для такого случая вышеприведенные соотношения можно упростить введением $k_{\text{trP}} = 0$ и получить соотношения, впервые приведенные в работе [360].

Далее будут представлены новые соотношения, основываясь на дополнительном допущении, что выполняется следующее геометрическое усреднение для обрыва радикалов разных популяций [361]:

$$k_t^{\text{st}} = \sqrt{k_t k_t^{\text{tt}}}. \quad (4.21)$$

Это допущение позволяет получить аналитические выражения для параметров радикальной полимеризации без использования приближения “длинных цепей”. Для системы уравнений (4.1) без учета межмолекулярной передачи цепи при выполнении (4.21) в стационарном приближении получаются следующие выражения для концентраций вторичных ($[R]$) и третичных ($[R^t]$) радикалов [361]:

$$[R] = \sqrt{\frac{v_{\text{in}}}{k_t}} \frac{k_p^t[M] + k_{\text{trM}}^t[M] + k_{\text{trS}}^t[S] + \sqrt{v_{\text{in}} k_t^{\text{tt}}}}{k_{\text{bb}} \sqrt{\frac{k_t^{\text{tt}}}{k_t}} + k_p^t[M] + k_{\text{trM}}^t[M] + k_{\text{trS}}^t[S] + \sqrt{v_{\text{in}} k_t^{\text{tt}}}}, \quad (4.22)$$

$$[R^t] = \sqrt{\frac{v_{in}}{k_t}} \frac{k_{bb}}{k_{bb} \sqrt{\frac{k_t^{tt}}{k_t}} + k_p^t[M] + k_{trM}^t[M] + k_{trS}^t[S] + \sqrt{v_{in} k_t^{tt}}} . \quad (4.23)$$

Тогда для отношения концентраций радикалов имеем [361]:

$$\frac{[R]}{[R^t]} = \frac{k_p^t[M] + k_{trM}^t[M] + k_{trS}^t[S] + \sqrt{v_{in} k_t^{tt}}}{k_{bb}} = \omega_R . \quad (4.24)$$

Учитывая соотношения (4.22) и (4.23) для γ_b в выражении для скорости полимеризации (4.12a) имеем [361]

$$\gamma_b = \frac{k_{bb} \frac{k_p^t}{k_p} + k_p^t[M] + k_{trM}^t[M] + k_{trS}^t[S] + \sqrt{v_{in} k_t^{tt}}}{k_{bb} \sqrt{\frac{k_t^{tt}}{k_t}} + k_p^t[M] + k_{trM}^t[M] + k_{trS}^t[S] + \sqrt{v_{in} k_t^{tt}}} = \frac{\frac{k_p^t}{k_p} + \omega_R}{\sqrt{\frac{k_t^{tt}}{k_t}} + \omega_R} . \quad (4.25)$$

С учетом (4.6) для средней константы роста получается [361]

$$k_p^{av} = k_p - \frac{k_p - k_p^t}{1 + \frac{k_p^t[M] + k_{trM}^t[M] + k_{trS}^t[S] + \sqrt{v_{in} k_t^{tt}}}{k_{bb}}} = k_p - \frac{k_p - k_p^t}{1 + \omega_R} . \quad (4.26)$$

Также k_p^{av} можно выразить через γ_b [361]:

$$k_p^{av} = k_p \gamma_b \frac{\sqrt{\frac{k_t^{tt}}{k_t}} + \omega_R}{1 + \omega_R} . \quad (4.27)$$

Выражение для уровня разветвлений имеет вид [361]

$$BL = \frac{k_p^t[M][R^t]}{k_p[M][R] + k_p^t[M][R^t]} = \frac{1}{1 + \frac{k_p}{k_p^t} \omega_R} . \quad (4.28)$$

А соотношение Майо для среднечисловой степени полимеризации переписывается как [361]

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{0.5(1+\delta) R_p k_t}{(k_p[M] \gamma_b)^2} + \frac{(k_{trM}[M] + k_{trS}[S])}{k_p[M]} \left(\frac{\omega_R}{\omega_R + \frac{k_p^t}{k_p}} \right) + \frac{(k_{trM}^t[M] + k_{trS}^t[S])}{k_p[M]} \left(\frac{1}{\omega_R + \frac{k_p^t}{k_p}} \right) . \quad (4.29)$$

Достоинством используемого подхода является то, что удастся получить выражение для числового распределения макромолекул f_L^d по длине цепи L в виде [361]

$$f_L^d = (a_d + b_d(L-1)) \omega^{L-1} , \quad (4.30a)$$

где

$$\omega = \frac{k_p[M] + \frac{k_p^t[M]}{\omega_R}}{k_p[M] + k_{trM}[M] + k_{trS}[S] + k_{bb} + \sqrt{k_t v_{in}}} , \quad (4.30б)$$

$$a_d = \frac{a_u (1-\omega)^2}{a_u + (b_u - a_u) \omega} , \quad (4.30в)$$

$$b_d = \frac{b_u (1-\omega)^2}{a_u + (b_u - a_u) \omega} , \quad (4.30г)$$

$$a_u = r \left(\delta \sqrt{k_t v_{in}} + k_{trM}[M] + k_{trS}[S] \right) + \frac{r \left(\delta \sqrt{v_{in} k_t^{tt}} + k_{trM}^t[M] + k_{trS}^t[S] \right)}{\omega_R} , \quad (4.30д)$$

$$b_u = \frac{1}{2} (1-\delta) \left(r \left(\sqrt{k_t} + \frac{\sqrt{k_t^{tt}}}{\omega_R} \right) \right)^2 , \quad (4.30е)$$

$$r = \frac{v_{in} + (k_{trM}[M] + k_{trS}[S])[R] + (k_{trM}^t[M] + k_{trS}^t[S])[R^t]}{k_p[M] + \frac{k_p^t[M]}{\omega_R}} . \quad (4.30ж)$$

В соответствии с выражением (4.30) для $d(\ln(f_L^d))/dL$ получается выражение [361]:

$$\frac{d(\ln(f_L^d))}{di} = \frac{b_d}{a_d + b_d (L-1)} - \frac{\sqrt{v_{in} k_t}}{k_p[M]} - \frac{k_{trM}[M] + k_{trS}[S]}{k_p[M]} - \frac{k_{bb}}{k_p[M]} \omega_d , \quad (4.31)$$

$$\text{где } \omega_d = \frac{k_{trM}^t[M] + k_{trS}^t[S] + \sqrt{v_{in} k_t^{tt}}}{k_p^t[M] + k_{trM}^t[M] + k_{trS}^t[S] + \sqrt{v_{in} k_t^{tt}}} .$$

Дифференцирование экспериментального распределения, $d(\ln(f_L^d))/dL$, используется для определения констант передач цепи [362]; например, в работе [363] оно было использовано для определения константы передачи на мономер для полимеризации н-бутилакрилата без учета влияния ВМПЦП. Выражения (4.31) позволяет учесть это влияние и планировать эксперименты по определению констант передачи цепи для полимеризации акрилатов.

4.1.2. Особенности полимеризации акрилатов

4.1.2.1. Обоснование необычной кинетики полимеризации акрилатов при непрерывном иницировании

4.1.2.1.1. Скорость полимеризации акрилатов

В соответствии с соотношением (2.4) следует ожидать, что скорость радикальной полимеризации пропорционально $[I]^{1/2}$ (так как $v_{in}=2fk_d[I]$) и $[M]$. Действительно, исследования

подтвердили, что при полимеризации акрилатов пропорциональность $[I]^{1/2}$ имеет место [44, 345], хотя для мономеров с длинными алкильными боковыми группами имеются незначительные отклонения от этой зависимости [345]. Согласно соотношению (4.12б) при пренебрежении ММПЦП для γ_b имеем

$$\gamma_b = \frac{[M] + \frac{k_{bb}}{k_p}}{\sqrt{[M]^2 + \theta_1[M] + \theta_2}} \quad (4.32)$$

Так как для акрилатов $k_{bb} \ll k_p[M]$, при выполнении условия (4.21) соотношение (4.32) можно написать в виде

$$\gamma_b = \frac{[M]}{[M] + \theta_3}, \quad (4.33)$$

где $\theta_3 = \sqrt{\frac{k_t^t}{k_t} \frac{k_{bb}}{k_p}}$. Соотношения (4.12а) и (4.33) показывают, что скорость полимеризации,

выраженное через $[M]^m$, меняется с концентрацией мономера так, что m может иметь значение в промежутке от 1 до 2 в зависимости от значения θ . То есть наличие внутримолекулярной передачи цепи обосновывает обнаруженные в работах [41-44, 345-346] экспериментальные аномальные значения m для полимеризации акрилатов. Впервые на возможность такого обоснования было указано в работе [42] Скотом и Синоглесом.

Также на качественном уровне можно объяснить аномально сильное влияние на скорость полимеризации нонилакрилата малых добавок "родственных" (акрилатных) мономеров (н-бутилакрилата и 2-этилгексилакрилата), обнаруженное в работах [351-352]. Во-первых, использование акрилата в качестве добавки может менять кинетику образования третичных радикалов. Из-за малых значений константы роста этих радикалов изменение концентрации этих радикалов меняет скорость полимеризации. Вероятно, что в работах [351] и [352] добавка другого акрилата к нонилакрилату приводит к увеличению концентрации третичных радикалов и, следовательно, к снижению скорости полимеризации. Во-вторых, с течением времени количество добавленных мономеров уменьшается, что приводит к уменьшению роли этих мономеров, что объясняет повышение отношения $R_p/[M]$ с увеличением конверсии [351-352]. В-третьих, повышение концентрации добавочных мономеров повышает вероятность образования третичных радикалов, что приводит к уменьшению скорости полимеризации. Такое качественное объяснение экспериментальных данных из работ [351] и [352] все еще нуждается в строгом количественном подтверждении. При этом не исключается, что факторы модели ассоциатов – "заготовок", использованные авторами этих работ для объяснения аномальных явлений, также играют некоторую роль.

4.1.2.1.2. Аномалии при определении кинетических параметров по скорости полимеризации

Из-за малости константы роста третичного радикала (примерно на три порядка меньше, чем константа роста вторичного радикала для полимеризации бутилакрилата) появляются аномалии при определении кинетических параметров радикальной полимеризации по скорости полимеризации. Значение этой константы сказывается на величине параметра θ_3 в выражении (4.33) для γ_b и, следовательно, на скорости полимеризации. Определенная по соотношению (2.4) константа роста цепи оказывается меньше значения k_p при $\gamma_b < 1$ в соответствии с выражением (4.12a). Тем самым объясняется тот факт, почему определенные по PLP-SEC методы константы роста цепи оказываются заметно выше, чем те, которые определены по скорости полимеризации с использованием выражения (2.4).

Также, в соответствии с выражением (4.33), параметр γ_b меняется при изменении концентрации мономера. Тогда, если использовать скорость полимеризации акрилата для определения отношения $k_p / \sqrt{k_t}$ по соотношению (2.4), то окажется, что это отношение зависит от концентрации мономера. Такую зависимость действительно экспериментально наблюдали в работах [345] и [346]. Таким образом, присутствие ВМПЦП при полимеризации акрилатов также обосновывает аномалии, обнаруженные при определении кинетических констант по скорости полимеризации с использованием классического соотношения (2.4).

4.1.2.1.3. ММР при полимеризации акрилатов

В соответствии соотношением (4.30), несмотря на наличие внутримолекулярной передачи цепи на полимер, ММР для полимеризации акрилатов представляет собой хорошо известное распределение Шульца-Флори [3, 4, 7, 8, 260-261]. С одной стороны, этот результат свидетельствует о том, что дисперсия распределения, сформированного при непрерывном иницировании полимеризации при отсутствии ММПЦП, не зависит от ВМПЦП. В то же время следует указать, что некоторая зависимость возможна, так как соотношение (4.30) получено при выполнении условия (4.21).

Интересным является вопрос о применимости метода Clay и Gilbert [362] для определения констант передачи цепи для полимеризации акрилатов при наличии ВМПЦП. Для этого рассмотрим соотношение (4.31). Член $\frac{b}{a + b(L-1)}$ равен нулю для случая обрыва цепи путем диспропорционирования и становится пренебрежимо малой величиной при больших L в

соответствии с результатами работы [364]. Члены $\frac{\sqrt{v_{in} k_t}}{k_p[M]}$ и $\frac{k_{trM}[M] + k_{trS}[S]}{k_p[M]}$ являются такими же, какие имеются в выражении $d(\ln(f_L^d))/dL$ для классической полимеризации [362]. Четвертый член $\frac{k_{bb}}{k_p[M]} \omega_d$ возникает из-за присутствия ВМПП при полимеризации акрилатов. Таким образом, метод Clay и Gilbert может быть применен для определения констант передачи цепи только в том случае, если значение $\frac{k_{bb}}{k_p[M]} \omega_d$ пренебрежимо мало по сравнению со значением $\frac{k_{trM}[M] + k_{trS}[S]}{k_p[M]}$. В отсутствие растворителя это условие запишется в виде $\frac{k_{tr,M}}{k_p} \gg \frac{k_{bb}}{k_p[M]} \frac{k_{trM}^t}{k_p^t}$ или $\frac{k_{trM}}{k_{trM}^t} \gg \frac{1}{\omega_R}$. Только в предположении, что эти неравенства верны для акрилатов, метод Clay и Gilbert может быть применен для определения отношения $k_{tr,M}/k_p$, и результат, полученный в работе [363], можно считать верным.

4.1.2.2. Обоснование необычной кинетики полимеризации акрилатов при импульсно-периодическом лазерном иницировании

4.1.2.2.1. Особенности ММР при иницировании полимеризации акрилатов лазерным излучением разной частоты следования импульсов

На рис. 4.2 приведены распределения и кривые их дифференцирования, рассчитанные для разных частот следования лазерного излучения, иницирующего полимеризацию *n*-бутилакрилата в массе при 20°C. При расчете не учитывалось распределение макромолекул по числу разветвлений цепи и, поэтому, использовались соотношения (1.30). При расчете ММР для полимеризации *n*-бутилакрилата при 20°C были выбраны следующие кинетические константы: $k_p = 14300 \text{ л·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$ [20], $k_{bb} = 109 \text{ с}^{-1}$ [365], $k_p^t = 10.8 \text{ л·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$ [365] и $k_t = 6.8 \times 10^7 \text{ л·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$ [365]. В качестве механизма обрыва цепи выбрана рекомбинация радикалов ($\delta = 0$) [365]. Уширение распределений из-за применения ГПХ моделируется с параметром дисперсии $\sigma_v b = 0.04$ [365] в соответствии с приведенной в работе [229] процедурой. При применении частоты следования импульсов $f = 100 \text{ Гц}$ кривая производной ММР содержит два пика, максимумы которых связаны соотношением $L_2^{\text{PLP}} \approx 2L_1^{\text{PLP}}$ (рис 4.2б). Следовательно, данное распределение может быть уверенно использовано для определения константы роста цепи по PLP-SEC методу. Уменьшение частоты приводит к исчезновению второго пика: для $f = 79 \text{ Гц}$ вместо ожидаемого пика на длине цепи $L_2^{\text{PLP}} \approx 2L_1^{\text{PLP}}$ присутствует только выступ; для $f <$

79 Гц наблюдается полное отсутствие свидетельства второго пика. При этом по мере уменьшения частоты следования лазерных импульсов пик в распределении уширяется. Такой аномальный характер изменения распределения и кривой его дифференцирования с частотой f также был обнаружен в экспериментах ([25], [38]) и в течение долгого времени не имел обоснования. В работе [365] в экспериментах буквально воспроизведены показанные на рис. 4.2 как изменение формы распределений, так и изменение кривых дифференцирования этих распределений. С учетом ВМПЦП особенности этих изменений имеют следующее объяснение. В соответствии с этой реакцией концентрация вторичных радикалов, созданных очередным импульсом излучения и не подвергнувшимся ни разу ВМПЦП, меняется со временем t пропорционально $\exp(-k_{bb}t)$. Обрыв этих радикалов в результате взаимодействия с радикалами, созданными следующим лазерным импульсом в момент времени $t = t_d$ и приводит к формированию в распределении первого пика, используемого для определения константы роста цепи по PLP-SEC методу. При этом второй пик на кривой дифференцирования (как для распределения, рассчитанного для $f = 100$ Гц на рис. 4.2) создается от обрыва радикалов, созданных предыдущим импульсом и сохранившихся в момент времени $2t_d$ после их создания, несмотря на то, что убывание их концентрации пропорционально $\exp(-2k_{bb}t_d)$. Но уже при полимеризации с использованием частоты $f = 62$ Гц такое убывание приводит к такому уменьшению концентрации радикалов, что кривая дифференцирования распределения почти не

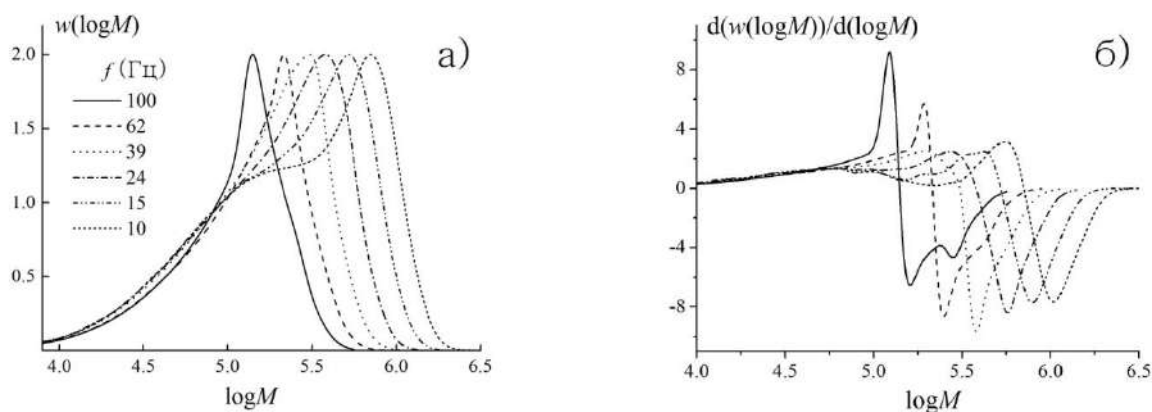


Рис. 4.2. ММР (а) и кривые их дифференцирования (б) для полимеризации *n*-бутилакрилата в массе при 20°C при иницировании лазерными импульсами разной частоты. Рассчитаны для $[M] = 7.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\rho = 5 \times 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\delta = 0$ и $\sigma = 0.04$.

обнаруживает наличие второго пика (виден только выступ), хотя пик, созданный обрывом радикалов в момент времени $t = t_d$ после их создания, все еще хорошо заметен (рис.4.2). Но при дальнейшем убывании частоты излучения и концентрация радикалов, которые не подверглись ни разу ВМПЦП после их создания, становится настолько малым и в момент времени $t = t_d$, что

их обрыв не приводит к формированию ни одного резко выраженного пика не только в распределении, но и на кривой дифференцирования распределения. При этом образуется уширенный пик, образованный в результате обрыва радикалов, которые однажды или несколько раз подверглись ВМПЦП. Таким образом, наличие ВМПЦП полностью объясняет особенности ММР при применении PLP-SEC метода при разных частотах следования лазерных импульсов [85, 109, 112, 366] .

На кривых дифференцирования распределений, показанных на рис. 4.2 для низких частот следования лазерных импульсов, отсутствует второй пик. Тем не менее, эти распределения содержат ярко выраженный пик, хотя и заметно уширенный по сравнению с пиком, полученном при частоте 100 Гц. Оказалось, что этот пик содержит информацию о средней скорости роста цепи и может быть использован для определения кинетических параметров, связанных с ВМПЦП [367]. Метод определения этих констант будет описан в главе 5. Здесь же укажем на то, что расчеты при других значениях констант k_{bb} и k_p^t показали, что обрыв радикалов, которые многократно подверглись ВМПЦП, также способен создать периодическую структуру при импульсно-периодическом иницировании, удовлетворяя тем самым рекомендации ИЮПАК по определению константы роста цепи по PLP-SEC методу. Численные исследования показали, что возникновение периодической структуры в распределениях связано с параметром

$$q = \frac{k_p^t [M]}{k_{bb}} . \quad (4.34)$$

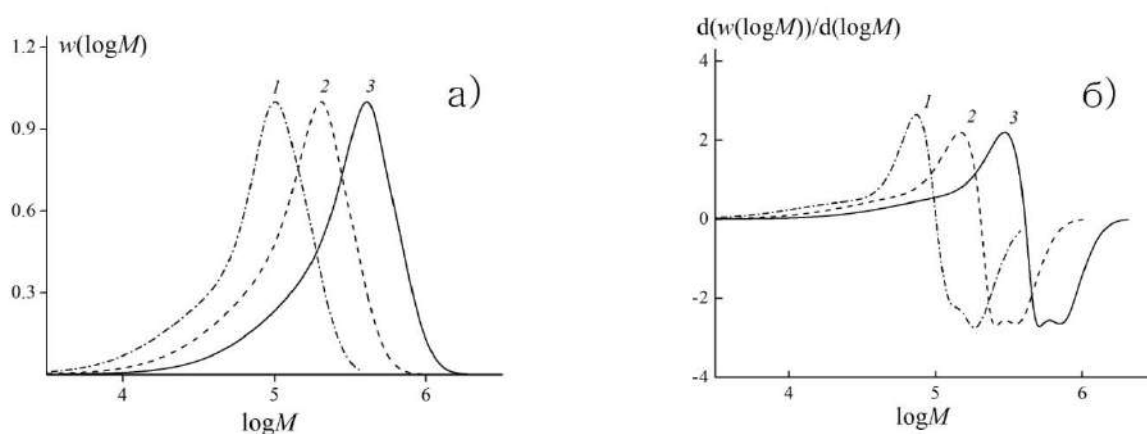


Рис. 4.3. ММР (а) и кривые их дифференцирования (б), рассчитанные для полимеризации *n*-бутилакрилата при 20°C для разных значений k_p^t , k_{bb} и $[M]$. $[M] = 2.0$ (1), 3.51 (2) и 7.02 моль·л⁻¹ (3); $k_p^t = 119.7$ (1), 34.1 (2) и 17.1 л·моль⁻¹·с⁻¹ (3); $k_{bb} = 217.6$ (1), 108.8 (2) и 108.8 с⁻¹ (3) при условии $q = 1.1$. Другие константы для расчетов выбраны согласно таблице 4.1. При этом использовали $f = 30$ Гц, $\rho = 1.6 \times 10^{-6}$ моль·л⁻¹, $\delta = 0$ и $\sigma = 0.04$.

Численным путем выявлено, что при $q \geq 1$ на кривых производных распределений обнаруживается периодическая структура, несмотря на то, что в течение времени t_d растущий радикал подвергается ВМППП несколько раз, как показано на рис. 4.3. Видно также, что различные комбинации значений концентрации мономера, констант k_{bb} и k_p^t приводят к одинаковой форме распределений, если для этих комбинаций параметров $q = \text{const}$. Таким образом, подтверждается, что соотношение (4.34) характеризует периодическую структуру ММР при полимеризации в условиях, когда растущая цепь подвергается ВМППП несколько раз в течении t_d .

4.1.2.2.2 Особенности ММР для полимеризации акрилатов при различных температурах

В течение долгого времени для определения k_p лазерным методом исследователи могли использовать только лазеры, частота следования импульсов которых не превышало 100 Гц. Из-за высоких значений k_p для акрилатов в экспериментах, как правило, использовалась частота 100 Гц. При этом по мере повышения температуры форма распределений, полученных при инициировании с этой частотой, сильно менялась; это изменение также не имело объяснения. Наличие ВМППП обосновывает характер изменения формы распределений. Рассчитанные при различных температурах распределения и кривые их дифференцирования приведены на рис. 4.4

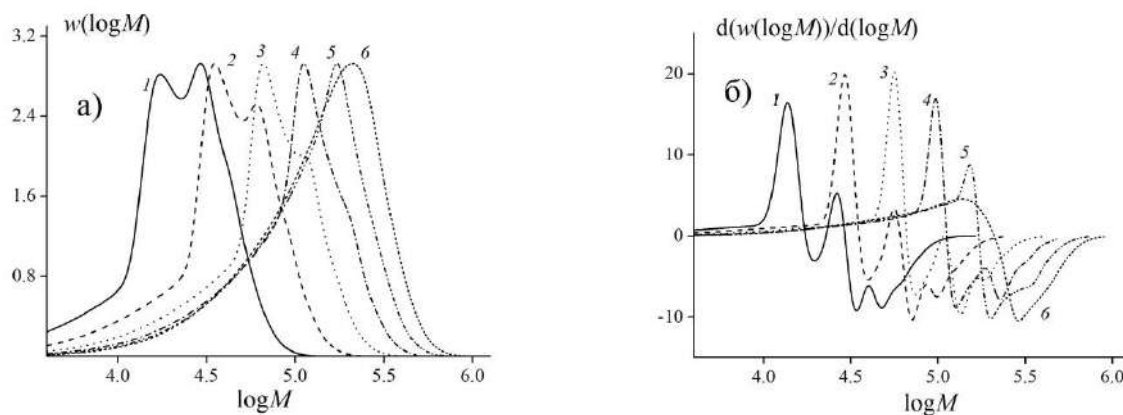


Рис. 4.4. ММР (а) и кривые их дифференцирования (б) для полимеризации *n*-бутилакрилата в массе при разных температурах: $T = -50$ (1), -30 (2), -10 (3), 10 (4), 30 (5), 50°C (6). Рассчитаны для $f = 100$ Гц, $\rho = 5 \times 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$, $\delta = 0$ и $\sigma = 0.04$.

для полимеризации *n*-бутилакрилата в массе. Для этих расчетов параметры Аррениуса для констант были выбраны в соответствии данными таблицы 4.1. Увеличение температуры приводит примерно к такой же картине изменений формы распределений, какая получена выше при уменьшении частоты следования лазерных импульсов. Особенности этих изменений

согласуются с результатами экспериментов [38, 368-369, 429] и имеют простое объяснение. Во-первых, к моменту появления нового очередного лазерного импульса концентрация вторичных радикалов, которые не подверглись ВМПЦП и были созданы предыдущим i -м лазерным импульсом, пропорциональна $\exp(-ik_{bb}t_d)$ из-за реакции (4.1.4). При повышении температуры k_{bb} увеличивается, тогда множитель $\exp(-ik_{bb}t_d)$ приводит к сильному уменьшению концентрации вторичных радикалов и, следовательно, к ослаблению пиков, создаваемых в ММР этими радикалами, как показано на рис.4.4. Обрыв же тех радикалов, которые подверглись ВМПЦП, прекращает линейный рост (то есть рост с постоянной скоростью, пропорциональной k_p) цепи и приводит как к сильному уширению первого пика ожидаемой периодической структуры, так и общему уширению распределения. В соответствии с показанным на рис.4.4 характером изменения ММР с температурой, очевидно, существует температура, выше которой при определенной частоте лазерного излучения PLP-SEC метод не может быть применен для определения константы роста в соответствии с рекомендацией ИЮПАК из-за отсутствия периодической структуры в распределении. Такой температурой для полимеризации *n*-бутилакрилата при инициировании с излучением, частота следования импульсов которого равна 100 Гц, в соответствии с рис.4.4, можно считать 30 °С, что согласуется с экспериментальными значением этой температуры [368].

Таблица 4.1. Параметры Аррениуса для констант скоростей реакций, протекающих при полимеризации *n*-бутилакрилата и метилакрилата.

Константы	Для полимеризации <i>n</i> -бутилакрилата			Для полимеризации <i>n</i> -метилакрилата		
	A л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E_a , кДж·моль ⁻¹	Литература	A л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E_a , кДж·моль ⁻¹	Литература
k_p	2.21×10^7	17.9	[20]	1.41×10^7	17.3	[22]
k_{bb}	7.41×10^7	32.7	[370]	1.5×10^8	33.2	[301]
k_p^t	1.2×10^6	28.6	[371]	3.9×10^5	26.8	[301]
k_{trM}	2.9×10^5	32.6	[363]			
k_t	3.9×10^9	8.4	[372]			
k_t^t	5.3×10^9	19.6	[372]			
k_{trP}	4.1×10^3	29.0	[85]			
k_β	1.49×10^9	63.9	[372]			
k_{mac}/k_p	0.5	-	[372]			
δ_s	0.1	-	[372]	0.1		[372]
δ_{st}	0.7	-	[372]	0.7		[372]
δ_t	0.9	-	[372]	0.9		[372]

Эксперименты по полимеризации *n*-бутилакрилата при использовании одной и той же частоты следования лазерных импульсов показали [38, 368], что, если определить k_p^{app} по PLP-SEC методу от первого пика распределений, измеренных при разных температурах, то зависимость Аррениуса для k_p^{app} отклоняется от линейной, выходя на плато. На рис. 4.5 показаны значения k_p^{app} , определенные от распределений, рассчитанных для полимеризации *n*-бутилакрилата в диапазоне $-60 \div 60^\circ\text{C}$ при инициировании с частотой $f = 100$ Гц. Часть использованных при этом распределений приведена на рис. 4.4. При температурах выше 30°C , когда роль обрыва цепи вторичных радикалов, которые не подверглись внутримолекулярной передаче цепи, в образовании первого пика становится несущественной (из-за множителя $\exp(-ik_{\text{bb}}t_d)$), значения k_p^{app} , полученные из рассчитанных ММР, отклоняются от линейной зависимости. И наблюдается подобие выхода k_p^{app} на плато. Таким образом, эффект выхода на плато значений k_p^{app} также воспроизводится при учете ВМПЦП.

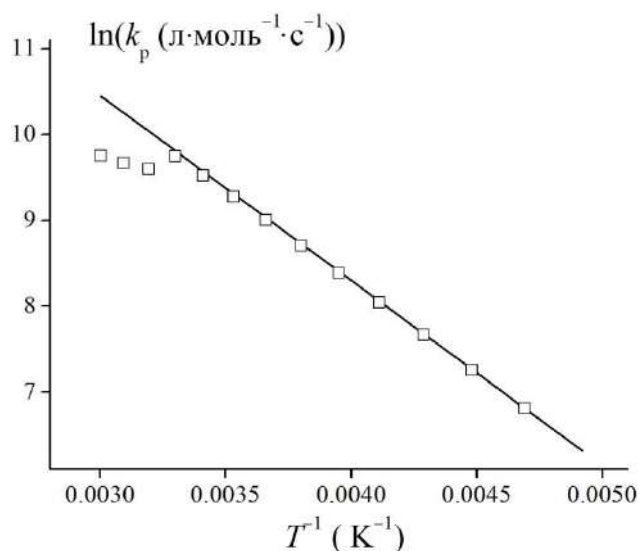


Рис. 4.5. Зависимости Аррениуса для константы роста при полимеризации *n*-бутилакрилата. Сплошная линия – зависимость, полученная в работе ИЮПАК [20]. Точки соответствуют k_p^{app} , определенным по процедуре PLP-SEC метода от ММР, рассчитанных для $f = 100$ Гц, $\rho = 5 \times 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$, $\delta = 0$ и $\sigma = 0.04$. Параметры Аррениуса, использованные для расчета, приведены в таблице 4.1.

В соответствии с полученными результатами, практически все известные в литературе необычные особенности полимеризации акрилатов при импульсно-периодическом инициировании объясняются наличием внутримолекулярной передачи цепи.

4.1.3. Применение полученных соотношений для определения кинетических параметров

4.1.3.1. Определение констант по скорости полимеризации

До появления лазерных методов измерение скорости полимеризации в зависимости от концентрации мономера было одним из основных методов определения констант радикальной полимеризации [3-11]. Очевидно, что при этом определялись средние значения кинетических параметров без учета их зависимости от длины цепи. С появлением новых выражений для скорости полимеризации для акрилатов их применение для определения кинетических параметров также становится актуальной. В работе [361] впервые выражения (4.12а) и (4.33) были использованы для нахождения $\sqrt{k_t}/k_p$ и θ_3 . Для этого нами эти выражения были записаны в виде [361]

$$\frac{[M]\sqrt{v_{in}}}{R_p} = \frac{\sqrt{k_t}}{k_p} + \frac{\sqrt{k_t}}{k_p} \frac{\theta_3}{[M]} \quad (4.35)$$

В соответствии с (4.35) линейная аппроксимация экспериментальных точек зависимости $\frac{[M]\sqrt{v_{in}}}{R_p}$ от $\frac{1}{[M]}$ позволяет определять указанные параметры. Для аппроксимации были использованы экспериментальные данные из работы [373] для полимеризации н-бутилакрилата в растворе бензола при температуре 50 °С. Получены следующие значения параметров $\theta_3=0.93$ моль·л⁻¹ и $k_p/k_t^{0.5}=1.8$ (л·моль⁻¹·с⁻¹)^{1/2}.

Предположив, что соотношение (4.21) может и не выполняться, в работе [360] нами впервые применено соотношения (4.12а) и (4.32) для определения параметров θ_1 , θ_2 и $\sqrt{k_t}/k_p$. Эти соотношения преобразовываются к виду [360]

$$y([M]) = \frac{v_{in} \left([M] \left([M] + \frac{k_{bb}}{k_p} \right) \right)^2}{R_p^2} = c_1 (c_2 + c_3[M] + [M]^2) \quad (4.36)$$

где $c_2 = \theta_2$; $c_3 = \theta_1$ и $c_1 = \frac{k_t}{k_p^2}$. Таким образом, если измерена зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера, то, согласно выражению (4.36) параметры c_1 , c_2 , и c_3 (и, следовательно, кинетические параметры) могут быть определены путем нелинейной аппроксимации экспериментальных данных (преобразованных в соответствии с выражением (4.36)) кривой $y=y([M])$. Данный подход применен для полимеризации н-бутилакрилата в растворе бензола при температуре 50 °С. При этом использованы экспериментальные данные, приведенные в работах [345] и [373]. В результате аппроксимации получено, что при малых

концентрациях мономера существенную роль играет параметр c_2 , а при больших - c_3 , что уменьшает корреляцию этих параметров друг с другом и обеспечивает определение этих параметров с удовлетворительной точностью. Получены следующие значения кинетических параметров: $k_t/k_p^2 = 0.21 \pm 0.03 \text{ л}^{-1} \cdot \text{моль} \cdot \text{с}$, $\theta_1 = 4.6 \pm 1.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\theta_2 = 1.7 \pm 0.3 \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$. Полученные параметры позволяют устранить кажущуюся зависимость значений $k_p/k_t^{0.5}$ от концентрации мономера, полученную в работах [345] и [373]. Результат такой коррекции, приведенный на рис. 4.6, показывает, как наличие ВМПЦП объясняет эту особенность полимеризации акрилатов.

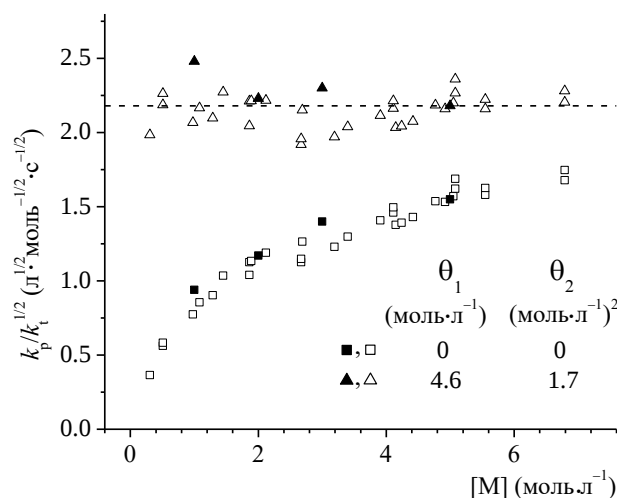


Рис. 4.6. Значения $k_p/k_t^{0.5}$, полученные с использованием соотношений (2.4) (квадраты) и (4.12а) (треугольники) на основе экспериментальных данных из работ [345] ($\square, \Delta$) и [373] ($\blacksquare, \blacktriangle$) для полимеризации н-бутилакрилата в растворе бензола при 50°C. Пунктиром показано значение $k_p/k_t^{0.5}$, полученное при аппроксимации экспериментальных данных кривой $y=y([M])$.

С учетом данных работы [365], полученные в работе [360] результаты по константам обрыва цепи здесь скорректированы. С учетом значений $k_p = 28250 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [17], $k_{bb} = 360 \text{ с}^{-1}$ [365] и $k_p^t = 32 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [365] по найденным выше значениям k_t/k_p^2 , θ_1 и θ_2 определены следующие константы для обрыва цепей: $k_t = 1.7 \times 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_t^{st} = 3.4 \times 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_t^{tt} = 2.3 \times 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, измерение скорости полимеризации н-бутилакрилата в зависимости от концентрации мономера позволяет определять весь набор (усредненных) констант обрыва цепи, если значения k_p , k_{bb} и k_p^t известны. Также верно утверждение, что применение двух методов – измерение скорости полимеризации при разных концентрациях мономера при стационарной инициации и использование PLP-SEC метода для разных частот следования лазерных импульсов при импульсно-периодическом иницировании (FM-

PLP-SEC метод, о котором будет сказано в главе 5) – позволяет определить совокупность усредненных констант (k_p , k_{bb} , k_p^t , k_t , k_t^{st} и k_t^{tt}), важных для полимеризации акрилатов.

Использованный здесь метод определения кинетических параметров применим и к полимеризации других акрилатов при выполнении следующих условий:

- вероятность ММПЦП должна быть более чем на порядок меньше вероятности ВМПЦП (как было указано выше, это условие выполняется для полимеризации н-бутиметакрилата);
- эксперименты выполнены в условиях, обеспечивающих применение приближения “длинной цепи”, выраженной соотношением (4.9).

4.1.3.2. Определение константы ВМПЦП по уровню разветвлений цепи

Впервые уровень разветвления предложено использовать для определения k_{bb} путем измерения BL с использованием ЯМР-спектроскопии в работе [358]. При этом было применено соотношение $BL = k_{bb}/(k_p[M] + k_{bb})$. Использование этого соотношения, не учитывающего конверсию мономера, приводит к высокой погрешности определения k_{bb} (как, например, в работе [358]). Это связано с тем, что при применении ЯМР-спектроскопии приемлемый уровень отношения сигнала/шум при измерениях BL достигается при достижении заметной конверсии мономера. Устраняя это противоречие, связанное с конверсией мономера, соотношение (4.18) значительно усовершенствует данный метод, повышая точность определения кинетических констант ВМПЦП и ММПЦП по измеренным значениям уровня разветвления цепи. Впервые это соотношение было использовано в данной работе для определения k_{bb} для полимеризации н-бутилакрилата при температурах 50, 60 и 70 °C [370]. Эта полимеризация проводилась в растворе изомеров ксилола (75.9%) и этилбензола (20%). Так как в экспериментах конверсия мономера в полимер достигала до 90 %, необходимо было удостовериться, что и при таких конверсиях влиянием ММПЦП можно пренебречь. Имеются две работы, в которых была определена константа ММПЦП для полимеризации н-бутилакрилата при температуре 60 °C. По полученной в работе [85] зависимости Аррениуса для этой температуры имеем $k_{tr} = 0.11$ л·моль⁻¹·с⁻¹. В другой работе [374] эта константа оценена равной 0.33 л·моль⁻¹·с⁻¹. На основании этих данных оценено, что вклад ММПЦП в уровень разветвления меньше, чем 0.1% для экспериментов, которые проведены в условиях, показанных в **Таблице 4.2**. То есть пренебрежение этим вкладом обосновано.

Без вклада ММПЦП ($b_c = 0$) соотношение (4.18) переписывается в виде [370]

$$BL = \frac{a_c}{([M]_0 - [M]_e)} \ln \left(\frac{[M]_0 + a_c}{[M]_e + a_c} \right) \quad (4.37)$$

При выполнении неравенств $[M]_0 \gg a_c$ и $[M]_e \gg a_c$ выражение (4.37) упрощается к виду [370]

$$k_{bb} = \frac{k_p ([M]_0 - [M]_e) BL}{\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]_e} \right)} \quad (4.38)$$

Таблица 4.2. Данные экспериментов для полимеризации н-бутилакрилата в растворе ароматических углеводородов с Vazo® 52 в качестве инициатора; значения k_{bb} и C_{trS} , полученных по этим данным, приведены в последних двух столбцах.

(°C)		$[M]_0$ (моль·л ⁻¹)	$[S]_0$ (моль·л ⁻¹)	$[I]_0$ (моль·л ⁻¹)	t_e (с)	$[M]_e$ (моль·л ⁻¹)	BL (%)	$\bar{P}_n$	k_{bb} (с ⁻¹)	C_{trS} (×10 ⁴)
50	A1	1.67	5.96	2.15×10^{-2}	18900	0.115	2.2	145	401.3	5.15
	A2	1.33	6.38	6.87×10^{-3}	23400	0.0656	2.6	142	325.1	4.35
	A3	1.33	6.38	6.87×10^{-3}	34680	0.0937	—	128	—	5.10
	A4	1.33	6.34	2.75×10^{-2}	20160	0.0251	—	98	—	4.34
	A5	0.998	6.76	1.29×10^{-2}	30360	0.129	3.2	94	375.4	5.24
60	B1	1.65	5.86	3.4×10^{-2}	5220	0.132	2.5	116	540.9	5.88
	B2	1.65	5.92	8.5×10^{-2}	13020	0.147	2.4	124	534.4	7.03
	B3	1.32	6.29	1.7×10^{-2}	8760	0.0849	3.0	98	491.8	5.55
	B4	1.32	6.29	1.7×10^{-2}	8880	0.0656	3.0	95	459.3	5.41
	B5	1.32	6.29	1.7×10^{-2}	8760	0.0804	—	92	—	5.95
	B6	0.987	6.67	2.04×10^{-2}	8520	0.199	3.3	69	583.5	6.99
	B7	0.986	6.70	5.09×10^{-3}	29900	0.114	3.7	80	544.6	6.30
	B8	0.986	6.70	5.09×10^{-3}	28800	0.165	3.4	78	562.7	7.27
70	C1	1.63	5.82	2.1×10^{-2}	2340	0.269	2.7	93	880.0	5.82
	C2	1.3	6.19	2.69×10^{-2}	2160	0.0551	—	81	—	5.50
	C3	1.3	6.38	6.71×10^{-3}	9180	0.196	3.1	79	785.9	9.35
	C4	0.975	6.61	1.26×10^{-2}	4500	0.236	3.9	56	886.8	9.91

Особенности экспериментов, выполненные коллегами из компании DuPont, приведены в работе [370]; часть экспериментальных результатов приведены в таблице 4.2. В соответствии с этими результатами концентрации $[M]_e$ недостаточно велики по сравнению с a_c ; поэтому для определения k_{bb} использовано соотношение (4.37). Для этого это соотношение решалось численно, используя экспериментальные значения BL, $[M]_0$ и $[M]_e$. Результаты такого решения также представлены в таблице 4.2. И значения k_{bb} получены равными 367 ± 39 , 531 ± 42 и 851 ± 56 с⁻¹ для полимеризации н-бутилакрилата при температурах 50, 60 и 70 °C, соответственно. С учетом значений этой константы, равных 25.1, 41.0, 67.0, 105.8 и 170.6 с⁻¹ при температуре -10,

0, 10, 20 и 30 °C и полученных в работе [365] по частотному PLP-SEC методу, получается следующая зависимость Аррениуса [370]

$$\ln(k_{bb} / \text{с}^{-1}) = 18.1 - 3934T^{-1} / \text{K}^{-1} \quad (4.39)$$

Эта зависимость показана на рис. 4.7 сплошной линией. Предэкспоненциальный множитель и энергия активации этой зависимости равны $A(k_{bb}) = (7.4 \pm 1.5) \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ и $E_a(k_{bb}) = (32.7 \pm 0.5) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно. Эти параметры Аррениуса хорошо согласуются с $A = 9.3 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ и $E_a = 33.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, которые определены в работе [371] путем линейной аппроксимации значений k_{bb} , полученных с применением SP-PLP-EPR метода. Соответствующая этим параметрам зависимость Аррениуса приведена на рис.4.7 штрихованной линией. Следует указать на превосходное совпадение двух зависимостей Аррениуса, показанных на этом рисунке для выбранного диапазона температур от -10 до 70 °C.

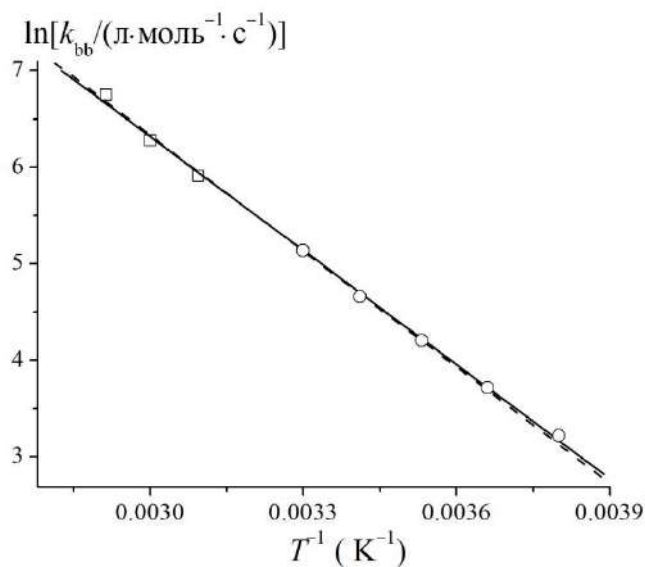


Рис. 4.7. Зависимости Аррениуса для константы реакции ВМПЦП (k_{bb}) для полимеризации н-бутилакрилата. Сплошной линией показана зависимость, полученная линейной аппроксимацией экспериментальных точек из данной работы (квадратики) и из работы [365] (кружочками). Штрихованной линией показана зависимость из работы [371].

Другие исследователи также начали использовать соотношение (4.18) для решения вопросов, связанных со сшиванием макромолекул при наличии ВМПЦП и ММПЦП. Например, оно было применено в работах [375-376]. Таким образом, это соотношение становится эффективным средством для исследования кинетики сшивания макромолекул при наличии ВМПЦП и ММПЦП при радикальной полимеризации.

4.1.3.3. Определение константы передачи цепи по новому соотношению для уравнения Майо

Впервые соотношение (4.20) для уравнения Майо с учетом конверсии мономера в полимер применено нами для определения константы передачи цепи на ароматические углеводороды (изомеры ксилола (75.9%) и этилбензола (20%)) для полимеризации н-бутилакрилата [370]. Об условиях проведения экспериментов было уже сказано выше, и часть данных этих экспериментов представлены в таблице 4.2.

Использование $k_{trp} = 0.33 \text{ л·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$ (получено в работе [374] для полимеризации н-бутилакрилата при температуре 60 °C) для расчетов $\bar{P}_n$ с учетом и без учета ММПЦП показало, что вклад этой передачи цепи в значение $\bar{P}_n$ меньше, чем 1% для всех экспериментов. Игнорируя по этой причине этот вклад, а также члены, связанные передачей цепи на мономер и на растворитель для третичных радикалов, соотношение (4.20) преобразуется к виду [370]:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{(1+\delta) f_1 [I]_0 (1 - \exp(-k_d t_e))}{[M]_0 - [M]_e} + \frac{k_{trM}}{k_p} \left(1 - \frac{a_c}{([M]_0 - [M]_e)} \ln \left(\frac{[M]_0 + a_c}{[M]_e + a_c} \right) \right) + \frac{k_{trS}[S]}{k_p ([M]_0 - [M]_e)} \ln \left(\frac{[M]_0 + a_c}{[M]_e + a_c} \right). \quad (4.40)$$

При выполнении $[M]_0 \gg a_c$ и $[M]_e \gg a_c$ соотношение (4.40) также упрощается к виду :

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{(1+\delta) f_1 [I]_0 (1 - \exp(-k_d t_e))}{[M]_0 - [M]_e} + \frac{k_{trM}}{k_p} + \frac{k_{trS}[S]}{k_p ([M]_0 - [M]_e)} \ln \left(\frac{[M]_0}{[M]_e} \right). \quad (4.41)$$

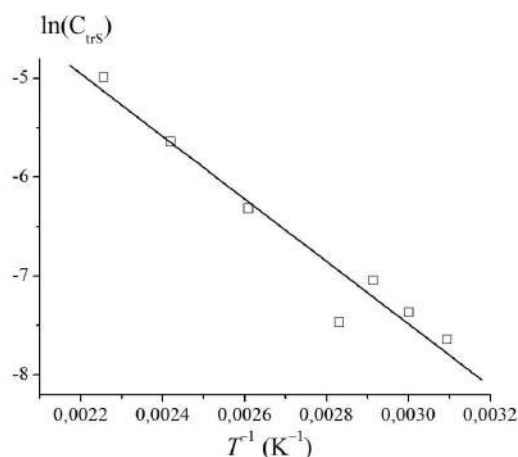


Рис.4.8. Зависимость Аррениуса (сплошная линия) для константы передачи цепи на ароматические углеводороды (C_{trS}) при полимеризации н-бутилакрилата в растворе этих углеводородов. Получена линейной аппроксимацией экспериментальных данных ($\square$).

Как уже было сказано выше, что не для всех экспериментов выполняется соотношение $[M]_e \gg a_c$; поэтому для определения $C_{trS} = k_{trS}/k_p$ применено соотношение (4.40). Хотя передача цепи на растворитель является основным ограничителем роста макромолекул, тем не менее, первый член в правой части соотношения (4.40) вносит существенный вклад в значение $\bar{P}_n$ от 7 до 44 % при предположении, что эффективность инициирования $f_i = 0.5$. Остальные параметры определялись на основе данных таблицы 4.1. При расчете был также учтен вклад передачи цепи на мономер в значение $\bar{P}_n$, хотя расчеты показали, что этот вклад не превышает 2 %.

Полученные при применении соотношения (4.40) значения C_{trS} приведены в таблице 4.2. В соответствии с данными этой таблицы средние значения констант получены равными $(4.8 \pm 0.2) \times 10^{-4}$, $(6.3 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ и $(8.7 \pm 1.1) \times 10^{-4}$ при температурах 50, 60 и 70 °C, соответственно. По этим значениям, а также учитывая результаты, полученные в работе [372], определена зависимость Аррениуса для C_{trS} [370] в виде $\ln(C_{trS}) = 2.00 - 3163T^{-1}/K^{-1}$. Эта зависимость показана на рис.4.8. Соответствующие этой зависимости параметры Аррениуса равны $A(C_{trS}) = 7.4 \pm 5.1$ и $E_a(C_{trS}) = (26.3 \pm 2.9) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Приведенный пример определения константы передачи цепи на растворитель показывает, что, несмотря на математически сложную взаимосвязь различных параметров в выражениях (4.20) и (4.40), эти выражения могут быть использованы для определения кинетических параметров радикальной полимеризации. С другой стороны, из-за указанной сложной взаимосвязи достижение высокой точности определения кинетических параметров является проблематичной. К тому же для определения константы передачи цепи не требуется больших конверсий мономера в полимер; поэтому более простое выражение для уравнения Майо (4.16) без учета конверсии мономера в полимер является предпочтительнее для определения этой константы, как это сделано в работе [363].

4.1.3.4. О разработанных другими группами исследователей методах определения констант для радикальной полимеризации акрилатов

Из-за наличия реакций, связанных с ВМППП, при полимеризации акрилатов традиционные подходы, используемые для определения кинетических параметров, или оказываются неприменимы, или должны быть использованы в условиях, когда влияние этих реакций нивелируется. Так использование соотношения (2.4) приводит к кажущей зависимости k_p^2/k_t от концентрации мономера. В то же время полученные нами новые соотношения для скорости

полимеризации, которые учитывают наличие указанных реакций при полимеризации акрилатов, устраняют указанную кажущую зависимость и применимы для определения кинетических констант, как показано выше.

Подобным образом группой Buback из Германии был преобразован SP-PLP-EPR метод исследования константы обрыва цепи [292, 371]. ЭПР спектроскопия применялась для определения временных зависимостей концентраций не только вторичных радикалов, но и для третичных радикалов. Для такого подхода упрощённые выражения для концентраций радикалов, полученные на основе выражений (1.30), имеют вид:

$$[R_i] = \frac{\rho}{1 + \rho k_t t} \frac{k_{bb}}{k_{bb} + k_p^t [M]} \left[\frac{k_p^t [M]}{k_{bb}} + \exp\left(-\left(k_{bb} + k_p^t [M]\right)t\right) \right], \quad (4.42a)$$

$$[R_i^t] = \frac{\rho}{1 + \rho k_t t} \frac{k_{bb}}{k_{bb} + k_p^t [M]} \left[1 - \exp\left(-\left(k_{bb} + k_p^t [M]\right)t\right) \right], \quad (4.42b)$$

Эти выражения впервые получены нами, как указано в работе [371], где они приведены. Недостатком выражений (4.42) является то, что константы обрыва цепи всех радикалов выбраны равными (что позволяет получить аналитические выражения) и не зависят от длины цепи. Тем не менее, эти выражения удобны для предварительного анализа временной динамики концентраций радикалов. В общем случае, когда рассматриваются разные значения констант обрыва для вторичных и третичных радикалов с учетом их зависимостей от длины цепи в соответствии с композитной моделью, количество неизвестных параметров оказывается избыточным для их надежного определения по временным зависимостям концентраций радикалов. Тогда проводя эксперимент при низких температурах, когда влиянием ВМПЦП на динамику радикалов можно пренебречь, определяют параметры композитной модели α_s , L_f и α_L . Считая эти параметры независимыми от температуры, константы ВМПЦП и роста третичных радикалов определялись при других, более высоких температурах путем аппроксимации экспериментальных временных зависимостей концентраций радикалов теоретическими кривыми, полученными с использованием PREDICI программ для модели, показанной схемой 4.1. Таким образом, были найдены кинетические параметры для полимеризации н-бутилакрилата в диапазоне температур между -40 и +60 °С. Полученная при этом зависимость Аррениуса для k_{bb} показана на рис. 4.7.

Другой схожий подход был разработан группой Asua из Испании в работе [377]. В этой работе путем аппроксимации экспериментальных значений среднемассовой молекулярной массы, уровня разветвления и концентрации макрономеров, измеренных для разных конверсий мономера в полимер, теоретическими кривыми определялись константы реакций

ВМПЦП и роста третичного радикала. Теоретические кривые рассчитывались с использованием PREDICI программы, которая учитывала как реакции, приведенные на схеме 4.1, так и новые реакции, появляющиеся при полимеризации акрилатов при высоких температурах. Далее также полимеризация акрилатов будет рассмотрена с учетом этих новых реакций.

4.2. Полимеризация акрилатов при высоких температурах ($T > 80\text{ }^{\circ}\text{C}$)

При повышении температуры ($T > 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) становится существенной роль других реакций при полимеризации акрилатов. Одним из таких реакций является реакция β -распада третичного радикала [355, 372, 378-385], показанная на рис. 4.9. Для радикалов, образованных в результате ВМПЦП, распад происходит в двух направлениях, каждый из которых приводит к образованию вторичного радикала и макромономера. В зависимости от направления макромономер состоит или из трех мономеров, или его длина равна длине распадающегося третичного радикала с вычетом двух мономеров.

Yamada и соавторы [381, 386-387] предположили, что макромономеры акрилатов являются реактивными в той же степени, что и мономеры. Присоединение макромономера к радикалу приводит к образованию третичного радикала, показанного на рис.4.10, с радикальным центром, расположение которого зависит от длин цепей вторичного радикала и макромономера. Этот новый третичный радикал также может добавить к себе мономер, обрываться в результате взаимодействия с другими радикалами и распадаться по механизму β -распада, как показано на рис.4.10. Последовательность этих реакций впервые были учтены нами в работе [388] при моделировании полимеризации н-бутилакрилата при $138\text{ }^{\circ}\text{C}$.

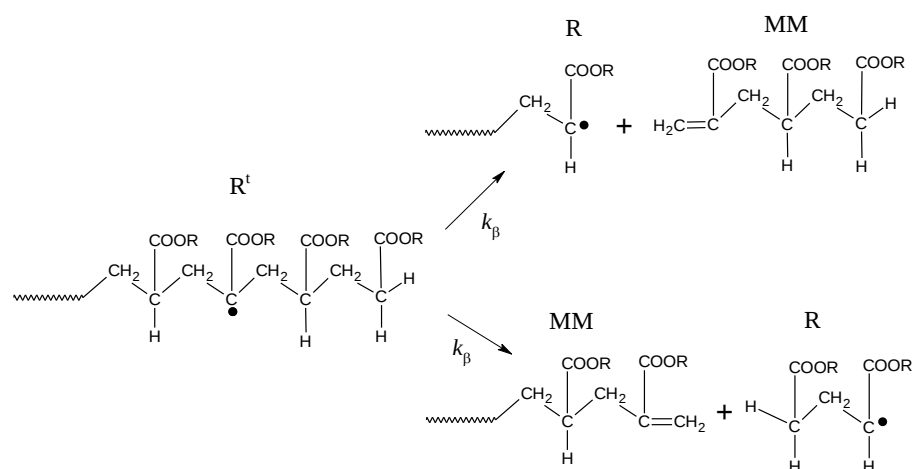


Рис.4.9. β -распад третичного радикала (R^t), приводящие к образованию вторичного радикала (R) и макромономеров (MM).

Использование макромономеров, образованных в результате высокотемпературной полимеризации акрилатов, для сополимеризации с другими мономерами является важным практическим применением акрилатов для создания новых полимеров. Поэтому, после выяснения механизма образования таких макромономеров, у исследователей появился интерес к их производству и применению [389-392, 439].

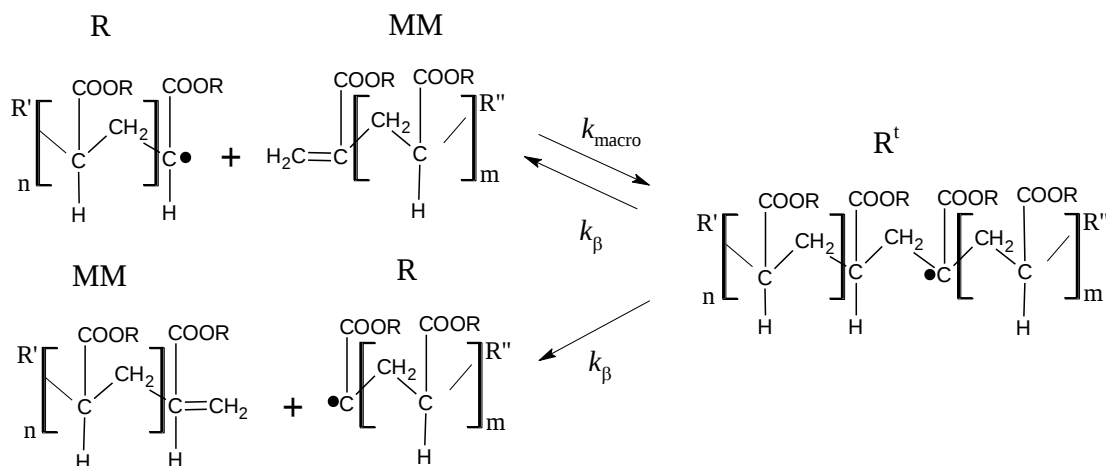
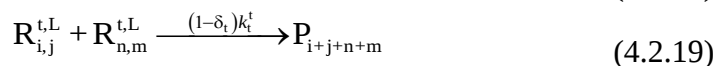
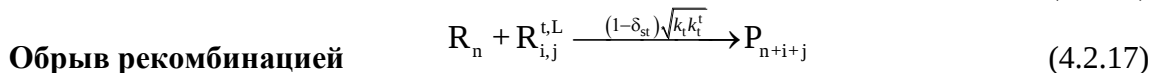
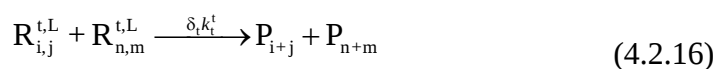
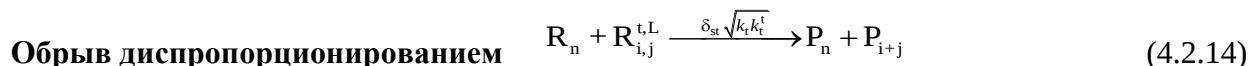
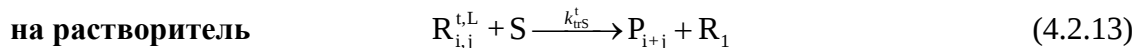
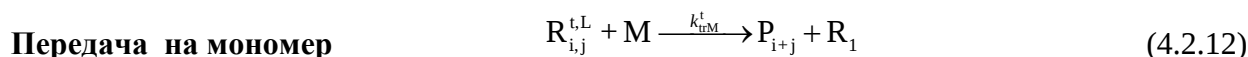
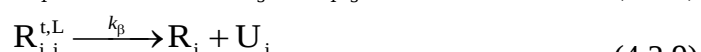
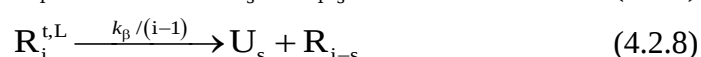
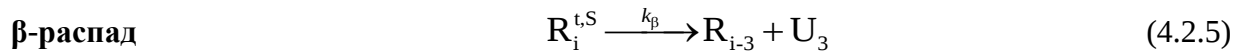
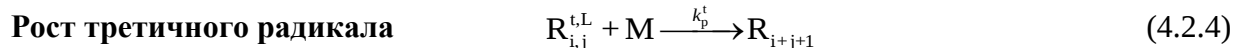
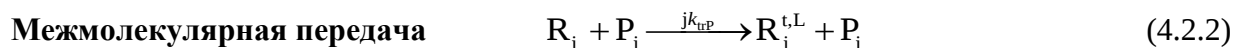
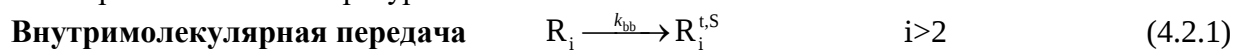


Рис.4.10. Присоединение к вторичному радикалу (R) макромономера (MM) приводит к образованию третичного радикала (R^t), который может распадаться по механизму β -распада в двух направлениях с образованием макромономера и вторичного радикала.

4.2.1 Модель полимеризации акрилатов при высоких температурах

С учетом реакций, показанных на рис.4.9 и 4.10., в дополнение тем реакциям, которые приведены на схеме 4.1, для описания кинетики полимеризации акрилатов при высоких температурах ($T \geq 80^\circ\text{C}$) необходимо учитывать ряд новых реакций. Эти реакции приведены на схеме 4.2. Так как необходимо различать третичные радикалы, которые образуются из-за разных реакций, часть реакций из схемы 4.1 воспроизведена также и на схеме 4.2. Хотя на схеме 4.2 и приведены реакции, которые показывают образование различных третичных радикалов ($R_i^{t,S}$ - в результате ВМПЦП (4.2.1), $R_j^{t,L}$ - в результате ММПЦП (4.2.2) и (4.2.3), $R_{i,j}^{t,L}$ - в результате роста через макромомеры (4.2.11)), на ней отсутствуют реакции для $R_i^t = R_i^{t,S} + R_i^{t,L}$, показанные на схеме 4.1.

Схема 4.2. Совокупность дополнительных реакций для радикальной полимеризации акрилатов при высоких температурах.



4.2.2. Использование модели для описания полимеризации акрилатов

На основе модели, показанной на схемах 4.1 и 4.2, составлена программа с использованием пакета программ PREDICI для исследования кинетики полимеризации н-бутилакрилата при высоких температурах. Эта программа была использована для описания экспериментальных данных (определены уровень разветвления, концентрация макромономеров (в виде количества в процентах по отношению 100 мономеров в полимере), среднечисловая и среднемассовая молекулярные массы), полученных для полунепрерывной полимеризации н-бутилакрилата в ксилоле с дозированной подачей мономера при температуре 138 °C [388] и для полимеризации н-бутилакрилата с 30, 50 и 70 wt% содержанием в ароматических углеводородах (изомеры ксилола (79.5%) и этилбензол (20%)) при температурах 80, 110, 140 и 170 °C [372]. Особенности и условия проведения экспериментов в компании DuPont описаны в работах [372, 388].

Кинетические параметры для моделирования приведены в таблице. 4.1. В эту таблицу не включены константа передача цепи на ароматические углеводороды, определяемая соотношением (4.42), а также константы распада инициаторов, использованных в работах [372, 388] и приведенных там же.

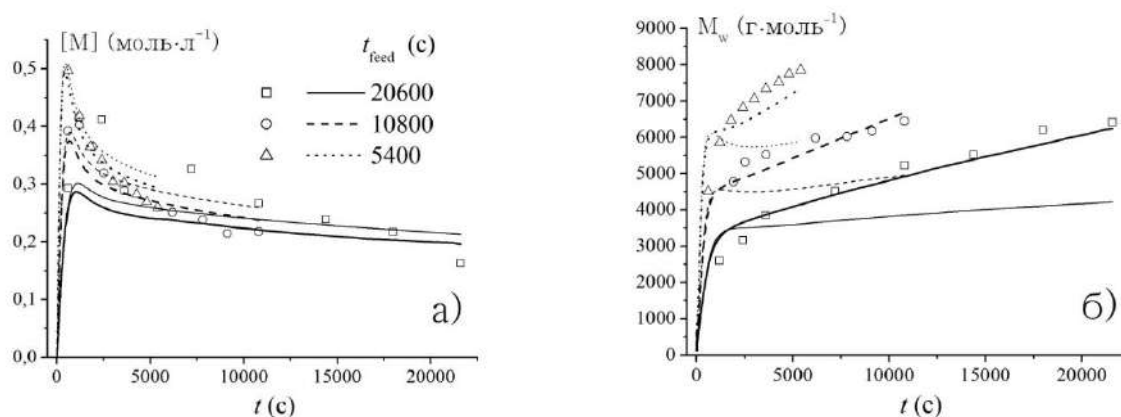


Рис.4.11. Экспериментальные (символы) и рассчитанные временные зависимости концентрации мономера ($[M]$, а)) и среднемассовой молекулярной массы (M_w , б)) с учетом (кривая потолще) и без учета (более тонкая кривая) роста макромономеров для полунепрерывной полимеризации н-бутилакрилата в растворе при температуре 138 °С. Зависимости приведены для разных длительностей подачи мономера (t_{feed}) при одной и той же концентрации 65 wt% полимера в конце процесса полимеризации.

На рис. 4.11 приведены экспериментальные и рассчитанные временные зависимости концентрации мономера и среднемассовой молекулярной массы с учетом и без учета реакции роста макромономеров для полунепрерывной полимеризации н-бутилакрилата в ксилоле при температуре 138 °С с инициатором трет-бутилпероксиацетатом (2 wt% по отношению к концентрации мономера). Рассчитано для разных длительностей подачи мономера с одной и той же скоростью и при одной и той же концентрации 65 wt% полимера в конце процесса полимеризации. В соответствии с показанными на рисунке результатами только учет реакции роста макромономеров позволяет удовлетворительно описать экспериментальные зависимости. Тот же результат получен для временных зависимостей среднечисловой молекулярной массы (рис. 4.12) и концентрации макромономеров (рис. 4.13) для полунепрерывной полимеризации н-бутилакрилата в ксилоле при температуре 138 °С.

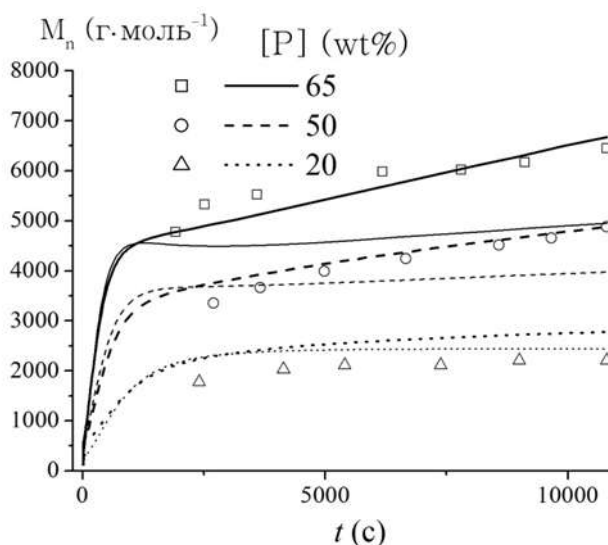


Рис.4.12. Экспериментальные (символы) и рассчитанные временные зависимости среднечисловой молекулярной массы (M_n) с учетом (кривая потолще) и без учета (более тонкая кривая) роста макромономеров для полунепрерывной полимеризации н-бутилакрилата в растворе при температуре 138 °С. Зависимости получены для разной концентрации полимера в конце процесса полимеризации $[P]$ при длительности подачи мономера равном $t_{\text{feed}} = 10800$ с.

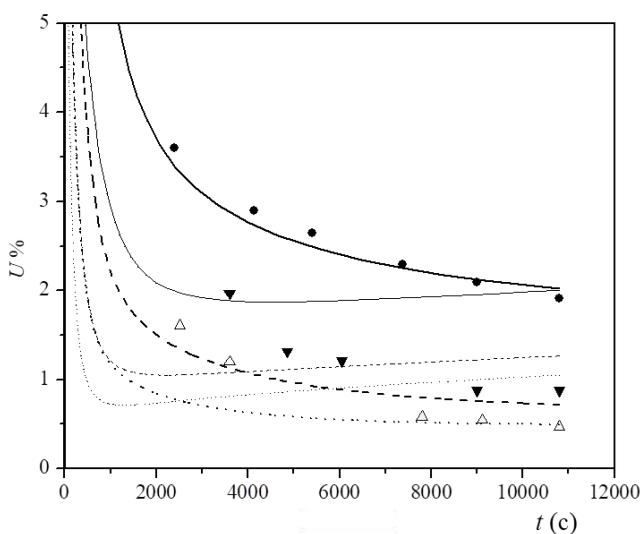


Рис. 4.13. Экспериментальные (символы) и рассчитанные временные зависимости для концентрации макромономеров ($U\%$) с учетом (кривая потолще) и без учета (более тонкая кривая) роста макромономеров для полунепрерывной полимеризации н-бутилакрилата в растворе при температуре 138 °С. Зависимости получены для разной концентрации полимера в конце процесса полимеризации ($\bullet$ и —, 20 wt%; $\blacktriangledown$ и —, 50 wt%; Δ и, 65 wt%) при одном и том же времени подачи мономера 10800 с.

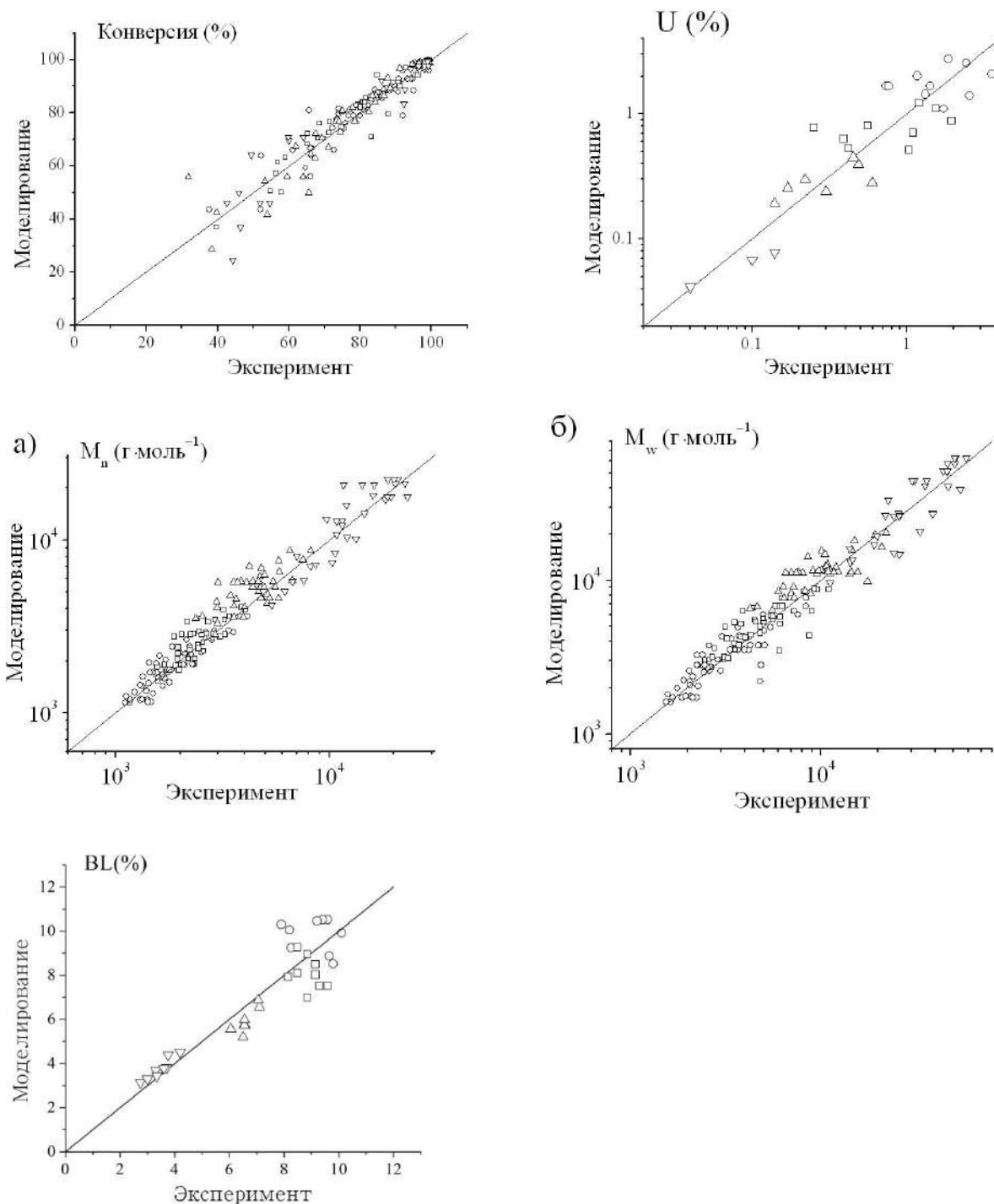


Рис 4.14. Зависимость паритета экспериментальных и расчетных значений конверсии мономера ($100([M]_0 - [M])/[M]_0$), концентрации макромономеров (U), уровня разветвления в процентах (BL), среднечисловой (M_n) и среднемассовых (M_w) молекулярных масс для полимеризации н-бутилметакрилата в растворе при температурах 80 (▽), 110 (Δ), 140 (□) и 170 °C (○). Также приведены линии с равными значениями.

Таким образом, впервые проведенное моделирование полимеризации акрилатов при высоких температурах с учетом реакций для макромономеров подтвердило, что макромомеры участвуют в росте макромолекул. Так же варьирование параметров k_t/k_t^t , k_p и

C_{trS} при применении разработанной PREDICI программы с использованием кинетических параметров, показанных в таблице 4.1, позволило достичь удовлетворительного согласия экспериментальных и рассчитанных значений конверсии мономера, концентрации макромономеров, уровня разветвления, среднечисловой и среднемассовой молекулярных масс для полимеризации н-бутилметакрилата в растворе ароматических углеводородов при температурах 80, 110, 140 и 170 °C (рис. 4.14). Такая аппроксимация экспериментальных значений теоретическими кривыми при указанных температурах позволило получить зависимости Аррениуса для k_t^t , k_b (приведены в таблице 4.1) и C_{trS} (4.42). Определенная таким образом энергия активации k_t^t равна 19.6 кДж·моль⁻¹ и близка к энергиям активации 22.8 и 23.0 кДж·моль⁻¹, полученным для констант обрыва цепи при полимеризации димера н-бутилакрилата [291] и ди-н-бутилитаконата [290], структуры которых близки к структуре третичных радикалов н-бутилакрилата. Интересно, что энергии активации для констант обрыва при полимеризации н-бутилметакрилата (18.7 кДж·моль⁻¹) и третбутилметакрилата (24.4 кДж·моль⁻¹) [393] также близки к значению, полученному для н-бутилакрилата. К тому же, в соответствии с параметрами Аррениуса, найденными при полимеризации н-бутилакрилата для k_t^t при температуре 50 °C, получается значение $k_t^t = 3.6 \times 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹, что хорошо согласуется со значением 2.3×10^6 л·моль⁻¹·с⁻¹, полученным для этой константы выше в этой диссертации.

В результате применения трех разных подходов – измерение уровня разветвления цепей при стационарной полимеризации [370], определение константы роста по FT-PLP-SEC методу (подробности в Главе 5) [365] и измерение динамик концентраций вторичных и третичных радикалов по SP-PLP-EPR методу [371] – получены согласующиеся между собою значения константы реакции ВМППП при низких и средних температурах (рис.4.7). Полученные от этих констант параметры Аррениуса (4.39) были также успешно использованы для описания полимеризации н-бутилакрилата при высоких температурах [372, 388]. Но в работе [377] применение зависимости (4.39) не позволило описать экспериментальные данные по полимеризации н-бутилакрилата в массе в диапазоне температур 60-140 °C. И вместо этой зависимости для k_{bb} Asua и др. [377] предложили $A(k_{bb}) = 3.2 \times 10^{10}$ с⁻¹ и $E_a(k_{bb}) = 52.3$ кДж·моль⁻¹ в качестве параметров для зависимости Аррениуса, так как эти параметры удовлетворительно описывают их экспериментальные данные. Впоследствии Asua и др. также применили полученные параметры Аррениуса для описания других экспериментальных данных [394]. В настоящее время остается открытым вопрос, какие параметры Аррениуса являются наиболее достоверными. В то же время, как было отмечено на обсуждении ИЮПАК подгруппы,

участвующей в решении задач по определению константы ВМПП (проект № 2017-028-1-400 “Critically evaluated rate coefficients for backbiting in acrylate radical polymerization”), параметры группы Asua противоречат экспериментальным данным по применению PLP-SEC метода. Так как, в соответствии с этими параметрами, при импульсно-периодическом лазерном иницировании (с частотой $f = 100$ Гц) полимеризации н-бутилакрилата при температуре $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ появляется периодическая структура для определения k_p , как показано на рис. 4.15, что противоречит результатам, полученным экспериментами многими группами исследователей [20]. Недавно появилось исследование [395], которое также подтверждает справедливость параметров Аррениуса, полученных в работах [365, 370-371].

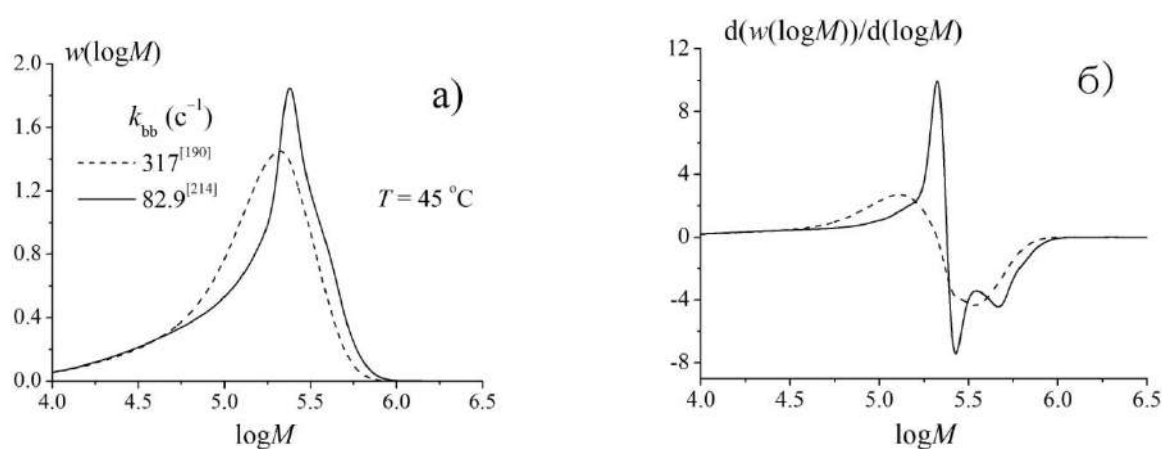


Рис.4.15. ММР, рассчитанные для полимеризации н-бутилакрилата при температуре $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ для разных значений k_{bb} . Значения остальных констант выбраны в соответствии с данными в таблице 4.1. Также было выбрано $f = 100$ Гц, $\delta = 0.0$, $\rho = 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$ и $\sigma = 0.04$.

Далее будут приведены результаты исследования, направленного на выяснение причины, которая приводит к тому, что приходится использовать разные параметры Аррениуса для описания экспериментов. В качестве такой возможной причины рассматривается влияние предконцевого звена растущей цепи на кинетику полимеризации акрилатов.

4.3. Модель предконцевого звена для полимеризации акрилатов

Особенностью полимеризации акрилатов является наличие в системе двух типов радикалов (вторичных и третичных), как при сополимеризации двух мономеров. При этом реактивности вторичных и третичных радикалов сильно отличаются друг от друга. Например, для полимеризации н-бутилакрилата отличие в значениях констант роста цепи для этих радикалов составляет примерно три порядка [20], а констант обрыва цепи - примерно два порядка [360]. Имеет место также сильное отличие структур этих радикалов (рис. 4.16). Обычно же

предполагается, что радикал R^b , образованный в результате присоединения мономера к радикалу R^t , является вторичным радикалом. Если же посмотреть на реакции радикалов R^t и R^b с мономером, то ситуация схожа с тем, что имеет место при сополимеризации двух мономеров. Как известно, при сополимеризации существенным является влияние предконцевого звена; это влияние учитывается через константы сополимеризации $s_m = k_{pvmm}/k_{pmmm}$ (где k_{pmmm} - константа роста цепи при гомополимеризации m -го мономера и k_{pvmm} - константа присоединения m -го мономера к радикалу, имеющему последовательность мономеров vm в конце цепи) [396]. Для акрилатов радикал R^b , образованный в результате присоединения мономера к третичному радикалу (рис. 4.16), может иметь меньшую способность присоединения к мономеру по сравнению с вторичным радикалом; эта уменьшенная способность далее учитывается константой $s_m = k_p^b/k_p$. Также константа внутримолекулярной передачи цепи k_{bb}^b для радикалов R^b может отличаться от константы k_{bb} для вторичных радикалов. В соответствии с рис. 4.16, для радикала R^b возможно образование двух шестисторонних колец, позволяющих отщепить водород; поэтому значение k_{bb}^b может быть в два раза больше, чем значение k_{bb} . В то же время, из-за низкой подвижности радикала R^b значение k_{bb}^b может быть даже ниже значения k_{bb} .

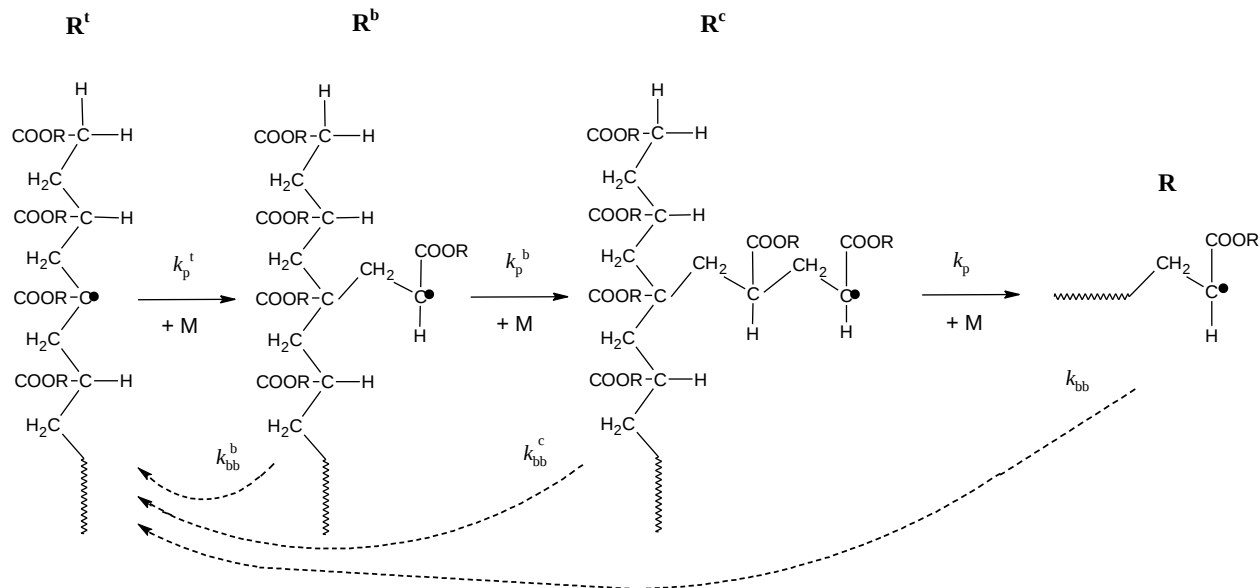


Рис. 4.16. Превращение третичных радикалов (R^t) во вторичные (R) через последовательное присоединение мономера (+M). Для описания эффекта предконцевого звена введены две промежуточные популяции радикалов (R^b и R^c), реактивность которых (по отношению к росту и/или к внутримолекулярной передаче цепи) отличается от реактивности R^t и R .

Радикалы R^c , образованные в результате присоединения мономера к радикалу R^b , так же рассмотрены отдельно по той причине, что они не могут образовать шестистороннее кольцо, что обуславливает слабую вероятность для отщепления водорода (как это видно на рис. 4.16) для ВМППП. Поэтому предположено, что константа внутримолекулярной передачи цепи k_{bb}^c для этих радикалов меньше, чем k_{bb} . В то же время константы роста, обрыва и передачи цепи для радикалов R^c выбраны такими же, что и константы для вторичных радикалов.

Таким образом, с учетом вышесказанного, здесь предлагается следующая модель предконцевого звена для полимеризации акрилатов. Помимо вторичных и третичных радикалов, отдельно рассматриваются радикалы R^b , кинетические параметры для которого учтены отличными от параметров вторичных и третичных радикалов, и R^c с такими же кинетическими параметрами, что и для вторичных радикалов за исключением константы внутримолекулярной передачи цепи на полимер.

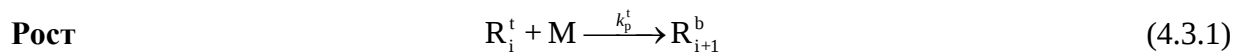
4.3.1. Вывод соотношений для параметров модели предконцевого звена

В модели предконцевого звена для полимеризации акрилатов при низких и средних температурах (< 80 °C), в дополнение тем реакциям, которые приведены на схеме 4.1, учитываются реакции, показанные на схеме 4.3 [397]. При этом вместо реакции роста (4.1.3) на схеме 4.3 рассматриваются реакции (4.3.1)-(4.3.3). В модели учитываются четыре популяции радикалов (R_i , R_i^b , R_i^c and R_i^t) и одна популяция неактивных макромолекул (P_i). При этом рассматриваются возникновение популяций R_i^b и R_i^c через реакции роста ((4.3.1) и (4.3.2)) и их убыль через реакции ВМППП ((4.3.4) и (4.3.5)), передачи ((4.3.6) и (4.3.7)) и обрыва ((4.3.8)-(4.3.22)) цепи. Для реакций (4.3.6)-(4.3.7) в качестве агента передачи А может выступать мономер, инициатор, растворитель или специальный агент.

В соответствии с процедурой, приведенной выше, применение приближения стационарной полимеризации приводит к следующим выражениям [397] для сумм концентраций радикалов $[R] = \sum_{i=1}^{\infty} [R_i]$, $[R^t] = \sum_{i=1}^{\infty} [R_i^t]$, $[R^b] = \sum_{i=1}^{\infty} [R_i^b]$ и $[R^c] = \sum_{i=1}^{\infty} [R_i^c]$:

$$[R] = \sqrt{\frac{v_{in}}{k_t}} \frac{k_p^t[M] + k_{trA}^t[A] + \sqrt{v_{in}k_t} - k_{bb}^b\chi - k_{bb}^c\alpha\chi}{k_{bb}\sqrt{\frac{k_t^t}{k_t}} + k_p^t[M] + k_{trA}^t[A] + \sqrt{v_{in}k_t} + \chi \left(k_{bb}\sqrt{\frac{k_t^b}{k_t}} - k_{bb}^b \right) + \alpha\chi(k_{bb} - k_{bb}^c)}, \quad (4.43)$$

Схема 4.3. Совокупность дополнительных реакций для модели предконцевого звена радикальной полимеризации акрилатов при низких средних температурах.



**Внутримолекулярная
передача цепи**



**Передача цепи
на специальный агент**



**Обрыв цепи путем
диспропорционирования**



**Обрыв цепи путем
Рекомбинации**



$$[R^t] = \sqrt{\frac{v_{in}}{k_t}} \frac{k_{bb}}{k_{bb} \sqrt{\frac{k_t^t}{k_t}} + k_p^t [M] + k_{trA}^t [A] + \sqrt{v_{in} k_t} + \chi \left(k_{bb} \sqrt{\frac{k_t^b}{k_t}} - k_{bb}^b \right) + \alpha \chi (k_{bb} - k_{bb}^c)}, \quad (4.44)$$

$$[R^b] = \chi [R^t], \quad (4.45)$$

$$[R^c] = \alpha [R^b] = \alpha \chi [R^t], \quad (4.46)$$

где $\alpha = \frac{k_p^b[M]}{k_p[M] + k_{trA}[A] + \sqrt{v_{in}k_t} + k_{bb}^c}$ и $\chi = \frac{k_p^t[M]}{k_p^b[M] + k_{trA}^b[A] + \sqrt{v_{in}k_t^b} + k_{bb}^b}$.

Для отношения концентраций $[R]/[R^t]$ получается выражение [397]

$$\frac{[R]}{[R^t]} = \frac{k_p^t[M] + k_{trA}^t[A] + \sqrt{v_{in}k_t^t} - k_{bb}^b\chi - k_{bb}^c\alpha\chi}{k_{bb}} = \omega_R. \quad (4.47)$$

Учитывая (4.43)-(4.47) выражение для скорости полимеризации

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M]([R] + [R^c]) + k_p^t[M][R^t] + k_p^b[M][R^b] \quad (4.48)$$

перепишется в виде:

$$R_p = \gamma_b k_p[M] \sqrt{\frac{v_{in}}{k_{ss}^t}}, \quad (4.49)$$

где множитель γ_b , учитывающий как влияние внутримолекулярной передачи цепи, так и влияние предконцевого звена на скорость полимеризации (для классической полимеризации $\gamma_b=1$), имеет вид [397]:

$$\begin{aligned} \gamma_b &= \frac{k_p^t[M] + k_{trA}^t[A] + \sqrt{v_{in}k_t^t} + \chi \left(\frac{k_p^b}{k_p} k_{bb} - k_{bb}^b \right) + \alpha\chi (k_{bb} - k_{bb}^c) + k_{bb} \frac{k_p^t}{k_p}}{k_{bb} \sqrt{\frac{k_t^t}{k_t}} + k_p^t[M] + k_{trA}^t[A] + \sqrt{v_{in}k_t^t} + \chi \left(k_{bb} \sqrt{\frac{k_t^b}{k_t}} - k_{bb}^b \right) + \alpha\chi (k_{bb} - k_{bb}^c)} = \\ &= \frac{\omega_R + \frac{k_p^t}{k_p} + \chi \frac{k_p^b}{k_p} + \alpha\chi}{\omega_R + \sqrt{\frac{k_t^t}{k_t}} + \chi \sqrt{\frac{k_t^b}{k_t}} + \alpha\chi}. \end{aligned} \quad (4.50)$$

Для уровня разветвлений (BL) в соответствии с соотношениями (4.43)-(4.47) получается выражение [397]

$$\begin{aligned} BL &= \frac{k_p^t[M][R^t]}{k_p[M]([R] + [R^c]) + k_p^t[M][R^t] + k_p^b[M][R^b]} = \\ &= \frac{k_{bb}}{k_p[M] + k_{bb} + \frac{k_p}{k_p^t} \left(k_{trA}^t[A] + \sqrt{v_{in}k_t^t} + \chi \left(\frac{k_p^b}{k_p} k_{bb} - k_{bb}^b \right) + \alpha\chi (k_{bb} - k_{bb}^c) \right)} = \\ &= \frac{1}{1 + \frac{k_p}{k_p^t} \left(\omega_R + \chi \frac{k_p^b}{k_p} + \alpha\chi \right)}. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Также выражение Майо для среднечисловой степени полимеризации имеет вид [397]

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{R_{\text{term}}^{\text{bemol}} + R_{\text{term}}^{\text{transfer}}}{k_p[M]([R] + [R^c]) + k_p^t[M][R^t] + k_p^b[M][R^b]} \quad , \quad (4.52a)$$

где

$$R_{\text{term}}^{\text{bemol}} = 0.5 \left(v_{\text{in}} + \delta_{\text{ss}} k_t ([R] + [R^c])^2 + \delta_{\text{tt}} k_t^t [R^t]^2 + \delta_{\text{bb}} k_t^b [R^b]^2 + 2\delta_{\text{st}} \sqrt{k_t k_t^t} [R^t] ([R] + [R^c]) + 2\delta_{\text{sb}} \sqrt{k_t k_t^b} [R^b] ([R] + [R^c]) + 2\delta_{\text{tb}} \sqrt{k_t^t k_t^b} [R^t] [R^b] \right) , \quad (4.52b)$$

$$R_{\text{term}}^{\text{transfer}} = k_{\text{trA}} [A] ([R] + [R^c]) + k_{\text{trA}}^t [A] [R^t] + k_{\text{trA}}^b [A] [R^b] . \quad (4.52c)$$

Это выражение преобразуется к виду (4.53) при допущении, что механизмы обрыва цепи являются одинаковыми: $\delta = \delta_{\text{ss}} = \delta_{\text{st}} = \delta_{\text{tt}} = \delta_{\text{sb}} = \delta_{\text{tb}} = \delta_{\text{bb}}$.

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{0.5(1 + \delta) \sqrt{v_{\text{in}} k_t}}{k_p[M] \gamma_b} + \frac{k_{\text{trA}} [A]}{k_p[M]} \frac{\omega_R + \alpha \chi}{\omega_R + \omega} + \frac{(k_{\text{trA}}^t + \chi k_{\text{trA}}^b) [A]}{k_p[M]} \frac{1}{\omega_R + \omega} , \quad (4.53)$$

где $\omega = \frac{k_p^t}{k_p} + \chi \frac{k_p^b}{k_p} + \alpha \chi$.

4.3.2. Результаты расчетов по полученным соотношениям

Далее модель предконцевого звена для полимеризации акрилатов будет сравниваться с концевой моделью, для которой реактивности радикалов R^b и R^c в реакциях такие же, как и реактивность вторичных радикалов. Для этого сравнения рассмотрена полимеризация н-бутилакрилата с кинетическими параметрами, которые приведены в таблице 4.1. По результатам исследований сополимеризации акрилатов с другими мономерами [398, 399] для реактивности R^b , связанной с ростом цепи, по отношению к реактивности R можно приблизительно написать $0.01 \leq s_m \leq 1$; эти значения s_m определяют диапазон возможных значений для k_p^b . В литературе отсутствуют данные по возможным значениям констант внутримолекулярной передачи цепи для радикалов R^b и R^c ; в то же время для этилена радикалы R^b могут быть подвержены внутримолекулярной передаче цепи [400-401]. Для полимеризации н-бутилакрилата диапазоны для констант k_{bb}^b и k_{bb}^c выбраны следующими: $0 \leq k_{\text{bb}}^b \leq 2k_{\text{bb}}$ и $0 \leq k_{\text{bb}}^c \leq k_{\text{bb}}$. Значение константы k_t^b выбрано согласно геометрическому усреднению от k_t и k_t^t ($k_t^b = \sqrt{k_t k_t^t}$). Предположено, что константа передачи цепи на агент k_{trA}^b отличается от k_{trA} и

k_{trA}^t таким же образом, как значение k_p^b отличается от k_p и k_p^t : $\frac{k_{trA} - k_{trA}^b}{k_{trA}^b - k_{trA}^t} = \frac{k_p - k_p^b}{k_p^b - k_p^t} = r$; в

результате $k_{trA}^b = \frac{k_{trA} + rk_{trA}^t}{1+r}$.

Первоначально, для сравнения двух моделей были выбраны отношения $(R_p^p - R_p^t)/R_p^t$, $(\bar{P}_n^p - \bar{P}_n^t)/\bar{P}_n^t$ и $(BL^p - BL^t)/BL^t$, где R_p^p , $\bar{P}_n^p$ и BL^p - скорость полимеризации, среднечисловая степень полимеризации и уровень разветвления, соответственно, для модели предконцевого звена, а R_p^t , $\bar{P}_n^t$ и BL^t - те же самые параметры для концевой модели. Пренебрегая изменением скорости инициирования и концентрации мономера, получаем: $(R_p^p - R_p^t)/R_p^t = (\gamma_b^p - \gamma_b^t)/\gamma_b^t$, где γ_b^p и γ_b^t - параметры для модели предконцевого звена и концевой модели, определяемые по соотношениям (4.50) и (4.25), соответственно. Также, пренебрегая членами, ответственными за передачу цепи на агент в выражении (4.53), получаем $(\bar{P}_n^p - \bar{P}_n^t)/\bar{P}_n^t = (\gamma_b^p - \gamma_b^t)/\gamma_b^t$. Поэтому, окончательно, отношения $(\gamma_b^p - \gamma_b^t)/\gamma_b^t$ и $(BL^p - BL^t)/BL^t$ выбраны в качестве параметров для сравнения двух моделей.

Результаты сравнения моделей представлены на рис. 4.17. Эти результаты рассчитаны для полимеризации н-бутилакрилата при температуре 70 °C с использованием параметров Аррениуса, приведенных в таблице 4.1. Скорость инициирования (v_{in}) была выбрана равной 10^{-7} моль·л⁻¹·с⁻¹. Расчеты были осуществлены для $k_p^b = k_p$ и $k_p^b = 0.1k_p$ со следующими значениями k_{bb}^b и k_{bb}^c : (1) $k_{bb}^b = k_{bb}^c = 0$ (для радикалов R^b and R^c отсутствует внутримолекулярная передача цепи); (2) $k_{bb}^b = k_{bb}^c/2$, $k_{bb}^c = 0$; (3) $k_{bb}^b = k_{bb}^c$, $k_{bb}^c = 0$ (константа внутримолекулярной передачи цепи для радикалов R^b такая же, какая для вторичных радикалов, а для радикалов R^c отсутствует внутримолекулярная передача цепи); (4) $k_{bb}^b = 2k_{bb}^c$, $k_{bb}^c = 0$ и (5) $k_{bb}^b = 2k_{bb}^c$, $k_{bb}^c = k_{bb}^b$.

В соответствии с зависимостями на рис. 4.17, эффект предконцевого звена сильнее при малых концентрациях мономера. Отличие рассчитываемых параметров для модели предконцевого звена от соответствующих параметров концевой модели уменьшается значительно по мере приближения концентрации мономера к максимальной значению (начальное значение при полимеризации в массе). Например, отличие для обоих γ_b и BL меньше, чем 5% для концентраций мономера выше 2.1 моль·л⁻¹ для любых значений k_{bb}^b и k_{bb}^c , если $s_m \geq 0.3$.

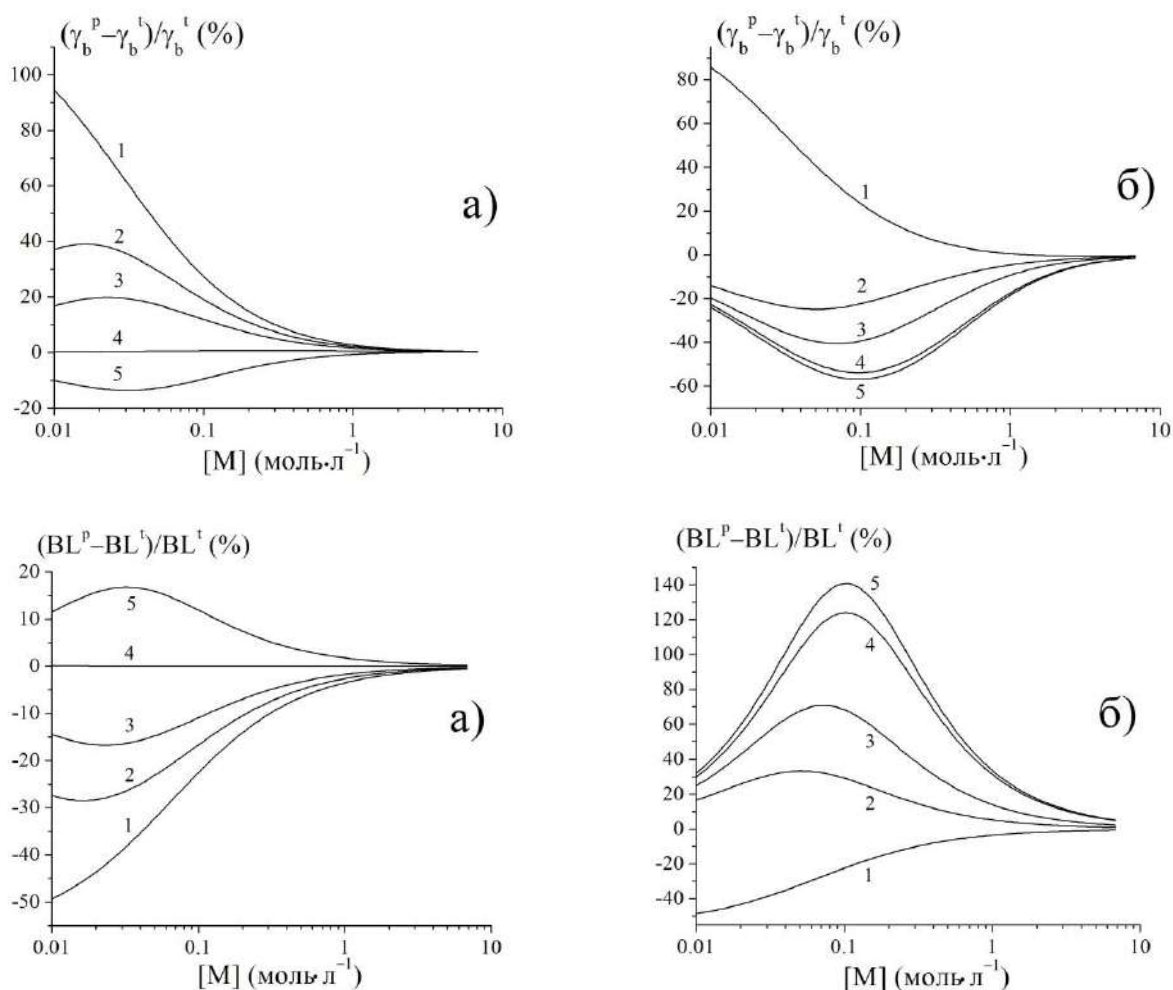


Рис. 4.17. Отношения $(\gamma_b^p - \gamma_b^t) / \gamma_b^t$ и $(BL^p - BL^t) / BL^t$, рассчитанные для $k_p^b = k_p$ (а) и $k_p^b = 0.1k_p$ (б). Значения k_{bb}^b и k_{bb}^c выбраны равными 0 и 0 (1); $k_{bb}/2$ и 0 (2); k_{bb} и 0 (3); $2k_{bb}$ и 0 (4); $2k_{bb}$ и k_{bb} (5), соответственно.

Для случая $k_p^b = k_p$ (рис. 4.17а), уменьшение k_{bb}^b приводит к увеличению скорости полимеризации (что следует из-за увеличения $(\gamma_b^p - \gamma_b^t) / \gamma_b^t$) и уменьшению уровня разветвления из-за того, что у вторичных радикалов уменьшается вероятность превращения в третичный радикал R^t . Противоположное поведение, как скорости полимеризации, так и уровня разветвления имеет место с $k_{bb}^b = 2k_{bb}$, $k_{bb}^c = k_{bb}$ (кривая 5), так как такой выбор приводит к увеличению вероятности превращения вторичных радикалов в третичные по сравнению с концевой моделью. Интересно, что для случая $k_{bb}^b = 2k_{bb}$, $k_{bb}^c = 0$ модель предконцевого звена выдает практически те же самые результаты, что и концевая модель (кривая 4 на рис.4.17а).

Для случая, когда вероятность присоединения мономера к радикалу R^b меньше вероятности для вторичных радикалов ($k_p^b = 0.1k_p$, рис.5.17б), и для радикалов R^b and R^c

отсутствует внутримолекулярная передача цепи, то низкая вероятность превращения вторичных радикалов в третичные опять приводит к увеличению скорости полимеризации и к уменьшению уровня разветвления (кривая 1). Если же значение k_{bb}^b отлично от нуля, наблюдается противоположенное поведение для скорости полимеризации и VL (кривые 2, 3 и 4). Причина этого является то, что относительная вероятность внутримолекулярной передачи цепи ($\approx k_{bb}^b / k_{bb}$) выше, чем относительная вероятность роста цепи ($\approx k_p^b / k_p$); по этой причине больше радикалов превращаются в третичные R^t по сравнению с концевой моделью. При низких значениях концентрации мономера (< 0.2 моль·л⁻¹), вероятность роста цепи уменьшается по сравнению с вероятностью разветвлений для обеих моделей и становится в меньшей степени зависимой от отношения k_{bb}^b / k_{bb} , что приводит к уменьшению отличия в сравниваемых параметрах для рассматриваемых моделей. Таким образом, отличие в значениях γ_b и VL при уменьшении концентрации мономера достигает максимума, а затем уменьшается (рис 4.176); положение максимума контролируется относительными вероятностями роста и внутримолекулярной передачи цепи для данных моделей.

4.3.3. Результаты расчетов с учетом конверсии мономера в полимер

Вышеприведенные соотношения (4.49), (4.51) и (4.53) дают мгновенные значения (для заданной концентрации мономера $[M]$) скорости полимеризации, уровня разветвления и среднечисловой степени полимеризации. Для того, что бы определить эти параметры с учетом конверсии мономера в полимер, были составлены две PREDICI программы. Одна программа для модели предконцевого звена (с реакциями, приведенными на схемах 4.1 и 4.3), а другая - для концевой модели (с учетом реакций, показанных только на схеме 4.1). Для сравнения результатов, получаемых по этим двум программам, рассчитывались зависимости для эксперимента С4 из таблицы 4.2, выполненного для полимеризации н-бутилакрилата в растворе и в реакторе непрерывного действия при температуре 70 °С. В соответствии данными из этой таблицы начальные концентрации н-бутилакрилата, растворителя (ароматических углеводородов) и инициатора (Vazo[®] 52) были равны 0.975, 6.61 and 0.0126 моль·л⁻¹, соответственно. Константы разложения инициатора и передачи цепи на растворитель были выбраны равными 2.3967×10^{-4} с⁻¹ и 6.1×10^{-4} (для полимеризации при температуре 70 °С), соответственно. Предположено, что обрыв цепи происходит преимущественно путем рекомбинации ($\delta = 0.1$); остальные кинетические параметры выбирались в соответствии с данными из таблицы 4.1. Зависимости для модели предконцевого звена рассчитывались для двух случаев: а) $k_p^b = k_p$, $k_{bb}^b = k_{bb}^c = 0$ и б) $k_p^b = 0.1k_p$, $k_{bb}^b = 2k_{bb}$, $k_{bb}^c = 0$. Эти случаи выбраны как

наиболее интересные в соответствии с результатами, показанными на рис. 4.17. Следует заметить, что при расчете учитывался тот факт, что у радикалов R_1 и R_2 отсутствует

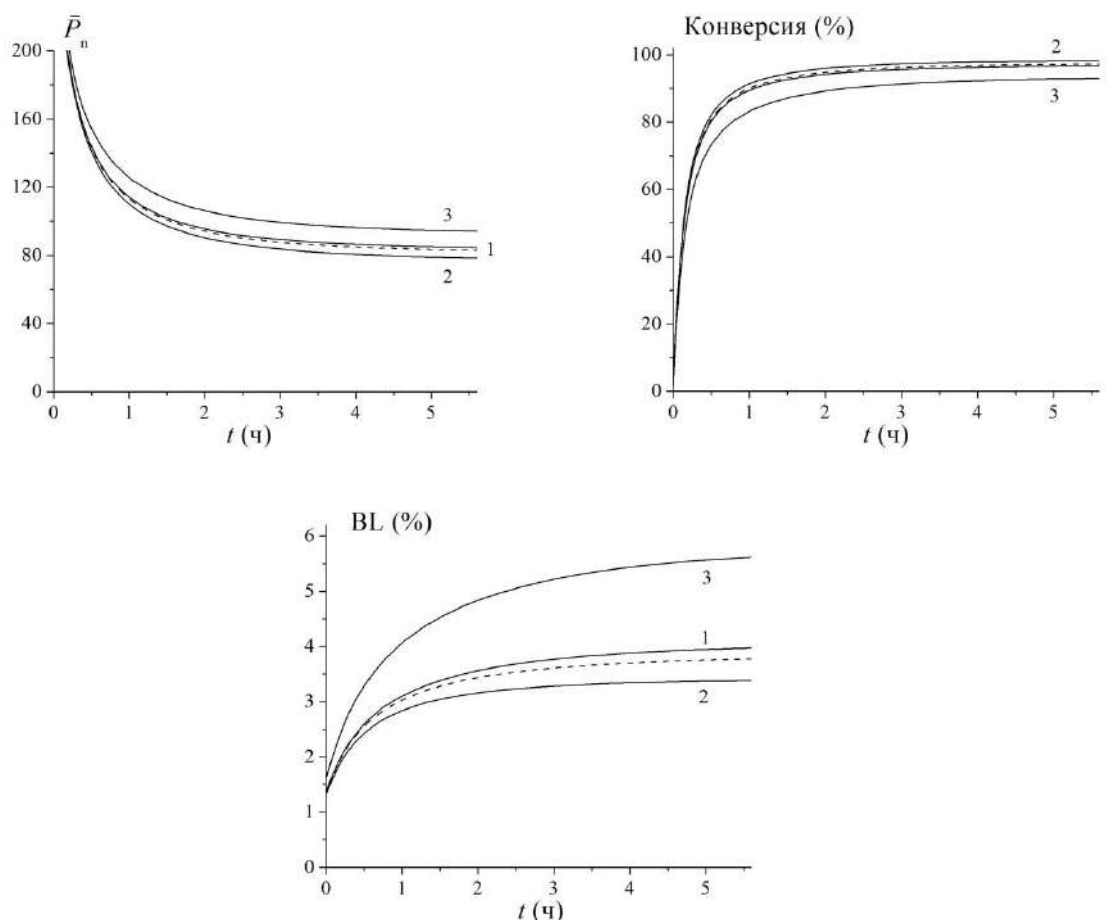


Рис.4.18. Зависимости от времени для среднечисловой степени полимеризации ($\bar{P}_n$), конверсии мономера в полимер и уровня разветвления (BL) для полимеризации н-бутилакрилата в растворе при температуре 70°C в реакторе непрерывного действия. Для концевой модели расчеты проведены с учетом (пунктирная линия) и без учета (сплошная линия) ВМПЦП для радикалов R_1 и R_2 . Для модели предконцевого звена (для кривой 2 $k_p^b = k_p$, $k_{bb}^b = k_{bb}^c = 0$ и для кривой 3 $k_p^b = 0.1k_p$, $k_{bb}^b = 2k_{bb}$, $k_{bb}^c = 0$) расчеты проведены без учета ВМПЦП для R_1 и R_2 .

внутримолекулярная передача цепи. Результаты сравнения двух моделей приведены на рис. 4.18. В соответствии с этими результатами зависимости для уровня разветвления для обоих случаев модели предконцевого звена сильно отличаются от зависимости для концевой модели; более слабое, но заметное отличие имеет место для зависимостей среднечисловой степени полимеризации и конверсии мономера в полимер. Результаты на рис. 4.18 также свидетельствуют, что для рассматриваемого эксперимента зависимости с учетом и без учета

наличия для радикалов R_1 и R_2 внутримолекулярной передача цепи, не сильно отличаются друг от друга.

Известно, что влияние предконцевого звена является существенным для сополимеризации, при которой реактивности двух радикалов сильно различаются [398-399, 401]. Как уже было отмечено, для акрилатов реактивности вторичных и третичных радикалов действительно сильно отличаются. Более того, сравнение структур радикалов R^b и R^c с очевидностью означает, что разница в константах внутримолекулярной передачи цепи должна существовать. С другой стороны, пока в литературе отсутствуют экспериментальные свидетельства, подтверждающие прямо предложенную здесь модель. Для того, чтобы оценить степень влияния предконцевого звена, нужно определить значения констант s_m , k_{bb}^b и k_{bb}^c экспериментально. Возможно, исследование сополимеризации с участием мономера с пространственно-затрудненным доступом [401] (который имеет близкие к третичному радикалу структуру и константу роста цепи) и акрилата позволит определить s_i . А значения k_{bb}^b и k_{bb}^c можно определить путем использования квантово-химических методов нахождения кинетических параметров [174-177].

В соответствии с результатами расчетов, приведенных выше, влияние предконцевого звена на значение уровня разветвления может быть значительным. Но это влияние уменьшается при повышении концентрации мономера; поэтому маловероятно, что это влияние объясняет результаты работы [377], где исследовалась полимеризация н-бутилакрилата в массе. С другой стороны, как в работе [370], так и в работе [371] константы ВМППЦ определялись при концентрациях мономера, близких к $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; в этом случае влияние предконцевого звена может быть заметным (рис. 4.18). Но это влияние зависит от реальных значений s_m , k_{bb}^b и k_{bb}^c . В связи с этим, следует указать на необходимость дополнительных исследований для разрешения вопроса о корректности параметров Аррениуса для константы ВМППЦ, поднятого в работе [377].

Выводы к главе 4

1. Теоретически обоснованы аномальные особенности полимеризации акрилатов наличием внутримолекулярной передачи цепи на полимер и реакций, связанных с этой передачей цепи, как при непрерывном, так и при импульсно-периодическом иницировании.

2. Макромомеры, образованные в результате β -распада третичных радикалов, участвуют в росте макромолекул при высокотемпературной полимеризации н-бутилакрилата.

3. Получены аналитические выражения для скорости полимеризации, среднечисловой степени полимеризации, средней константы роста цепи и уровня разветвлений цепи для непрерывно иницированной полимеризации акрилатов с учетом реакций внутри- и межмолекулярной передачи цепи на полимер.

4. Впервые выражения для скорости полимеризации, полученные с учетом внутримолекулярной передачи цепи на полимер, использованы для определения кинетических констант радикальной полимеризации. Для полимеризации *n*-бутилакрилата в растворе бензола при температуре 50 °С на основе литературных экспериментальных данных получены следующие значения кинетических параметров: $k_t/k_p^2 = 0.21 \pm 0.03 \text{ л}^{-1} \cdot \text{моль} \cdot \text{с}$, $\theta_1 = 4.6 \pm 1.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\theta_2 = 1.7 \pm 0.3 \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$.

5. Разработана модель предконцевого звена для полимеризации акрилатов. Получены новые аналитические соотношения для скорости полимеризации, среднечисловой степени полимеризации, средней константы роста цепи и уровня разветвлений с учетом влияния предконцевого звена. Показано, что в зависимости от концентрации мономера влияние предконцевого звена на кинетику полимеризации акрилатов может быть значительным.

6. Построена модель для полимеризации *n*-бутилмакрилата в растворе в широком диапазоне температур. С помощью PREDICI программ, написанных на основе этой модели, достигнуто удовлетворительное описание экспериментальных данных по полимеризации *n*-бутилакрилата при температурах от 80 до 170 °С.

7. Получены аналитические выражения для соотношения Майо и уровня разветвлений цепи при непрерывном иницировании полимеризации акрилатов с учетом как конверсии мономера в полимер, так и реакций внутри- и межмолекулярной передачи цепи на полимер. Впервые эти выражения были использованы для нахождения констант реакций внутримолекулярной передачи цепи на полимер (k_{bb}) и передачи цепи на ароматические углеводороды (C_{trS}) для полимеризации *n*-бутилакрилата при различных температурах. Параметры зависимости Аррениуса для этих констант определены равными: $A(k_{bb}) = (7.4 \pm 1.5) \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ и $E_a(k_{bb}) = 32.7 \pm 0.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $A(C_{trS}) = 7.4 \pm 5.1$ и $E_a(C_{trS}) = 26.3 \pm 2.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА НОВЫХ ЛАЗЕРНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Помимо констант k_p и k_t , для определения которых, как было показано в главах 2 и 3, разработаны эффективные лазерные методы, существуют и другие константы реакций, играющих существенную роль при определенных условиях радикальной полимеризации многих мономеров. Речь идет, прежде всего, о константе реакции передачи цепи, k_{trA} , для реакции (1.19); при этом под веществом А можно рассматривать разные соединения (мономер, инициатор или специальный агент передачи, используемый, как правило, для регулирования молекулярной массы синтезируемого полимера в промышленности). Как было показано в главе 4, полимеризация акрилатов протекает в присутствии другой специфической реакции передачи цепи - реакции ВМПЦП (4.1.4) и сопутствующей ей реакции роста третичного радикала (4.1.6) с константами реакций k_{bb} и k_p^t , соответственно. И для описания кинетики полимеризации акрилатов должны быть известны значения этих констант. Так, предложенный в главе 3 метод определения константы β , характеризующей зависимость константы роста от длины цепи для длинных радикалов, не может быть применен для акрилатов из-за влияния реакции ВМПЦП, необходимо разработать новые подходы для ее нахождения. Важным также является знание механизма обрыва цепи как параметра, влияющего на молекулярно-массовое распределение, и, следовательно, на свойства синтезируемого полимера; для характеристики этого механизма часто используют долю обрыва цепи путем диспропорционирования: $\delta = k_{td}/k_t = k_{td}/(k_{td} + k_{tc})$. Далее в данной главе будут предложены новые лазерные методы определения указанных констант (k_{trA} , k_{bb} , k_p^t , δ и β) с их экспериментальной реализацией.

5.1. FT-PLP-SEC метод для определения констант скорости ВМПЦП и повторного инициирования для полимеризации акрилатов

С осознанием того, что реакция ВМПЦП играет существенную роль при полимеризации акрилатов, возникла задача определения константы этой реакции, k_{bb} . До появления предлагаемого ниже метода, впервые в работе [358] эту константу было предложено определить по полученному авторами соотношению $BL = k_{bb}/(k_{bb} + k_p[M])$ для уровня разветвления цепи, определяемого с помощью ЯМР спектроскопии. Применение этого соотношения показало сильный разброс экспериментальных значений константы. После усовершенствования метода с учетом конверсии мономера в полимер на основе полученного в нашей работе соотношения

(4.18), точность метода улучшилась, что позволило получить константы, значения которых хорошо согласуются с результатами, полученными другими методами [370], как показано в главе 4 данной диссертации. В другом методе нахождения константы ВМПЦП используется ЭПР спектроскопия для измерения временной зависимости как вторичных, так и третичных радикалов (SP-PLP-EPR метод) [371]. Аппроксимация этих зависимостей теоретическими и используются для определения кинетических параметров (при этом, помимо констант ВМПЦП и роста третичного радикала, находятся также константы, характеризующие зависимость константы обрыва от длины цепи в соответствии с композитной моделью). Также можно указать метод, применяемый для полимеризации акрилатов при высоких температурах ($T > 80^{\circ}\text{C}$), в соответствии с которым константы ВМПЦП и роста третичного радикала определяются путем аппроксимации экспериментальных значений уровня разветвления, конверсии мономера в полимер, концентрации макромономеров, скорости полимеризации, среднечисловых и средневесовых молекулярных масс теоретическими значениями [377].

Предлагаемый ниже метод определения k_{bb} появился после работы [358], где сильный разброс экспериментальных значений свидетельствовал о ненадежности полученных результатов и о необходимости разработки других методов. Как показано ниже, разработанный нами метод является более точным, и результаты, полученные при применении метода, хорошо согласуются с данными исследований других групп. Кроме того, метод позволяет определить константу роста третичных радикалов k_p^t ; в данной работе впервые определены параметры Аррениуса для этой константы.

5.1.1. Суть метода

Если определить константы скорости реакции роста цепи от показанных на рис. 4.2 распределений по процедуре PLP-SEC метода, то обнаруживается, что эти константы (обозначим их как k_p^{app}) зависят от частоты следования лазерных импульсов (f), и это зависимость имеет форму, показанную на рис. 5.1 [365, 367]. Каждая из показанных на этом рисунке зависимостей k_p^{app} от f имеют две предельные значения – нижнее и верхнее. При высоких частотах лазерного излучения время первого перехода вторичного радикала в третичный ($\tau_b = 1/k_{bb}$) больше, чем период облучения t_d . Тогда к моменту прихода очередного лазерного импульса заметное количество радикалов будут вторичными, и их обрыв создает пик, который при применении PLP-SEC метода выдает значение, близкое k_p . Поэтому верхнее предельное значение зависимости k_p^{app} от f локализуется вблизи k_p , значение которой показано горизонтальной штрихованной линией. При этом при увеличении частоты полимеризация все

сильнее приближается к режиму слабого обрыва цепи, что приводит к слабому увеличению k_p^{app} вблизи k_p , что согласуется с результатами главы 2.

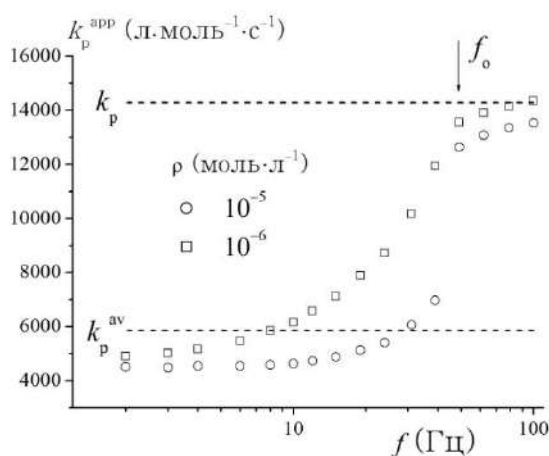


Рис. 5.1. Частотные зависимости для константы скорости роста цепи k_p^{app} , определенных по процедуре PLP-SEC метода от MMP, которые рассчитаны для полимеризации *n*-бутилакрилата при температуре 20 °С для разных частот следования лазерных импульсов (f) и концентраций ρ . Для расчета использованы константы из таблицы 4.1

Определим выражение для нижнего предельного значения. При низких значениях f многократно происходит переход вторичного радикала в третичный и обратно. Так как время жизни третичного радикала (τ_{p2}) равно $1/k_p^t[M]$, среднее время за один цикл перехода вторичного радикала в третичный и обратно равно $\tau_b + \tau_{p2} = 1/k_{bb} + 1/k_p^t[M]$. Количество циклов за время между лазерными импульсами (m_c) равно: $m_c = t_d / (\tau_b + \tau_{p2})$. Время, в течение которого радикал находится в “состоянии” вторичного радикала в течение времени t_d , равно $m_c \tau_b$. В это время радикал растёт, присоединяя мономеры, и, следовательно, вырастает до длины $k_p[M]m_c \tau_b$ (интегрирование уравнения (2.20) при начальном условии $L|_{t=0} = 0$). А из-за перехода третичного радикала во вторичный за время t_d радикал вырастает на длину цепи m_c . Следовательно, суммарно за время t_d радикалы, созданные лазерным импульсом, вырастают на длину цепи $m_c k_p[M] \tau_b + m_c$. А если отсчитывать время с момента появления этих радикалов, то ожидаемые длины цепей радикалов равны $L_n^{\text{PLP}} = n(m_c k_p[M] \tau_b + m_c)$, где $n = 1, 2, \dots$. Здесь $n = 1$ соответствует радикалам, созданным предыдущим импульсом к моменту появления очередного лазерного импульса, $n = 2$ соответствует радикалам, созданным лазерным импульсом до предыдущего импульса, и так далее. Обрыв этих радикалов из-за взаимодействия с радикалами,

созданными новым импульсом, с учетом $m_c = t_d/(\tau_b + \tau_{p2})$ приводит к появлению пиков на длине цепи

$$L_n^{PLP} = nk_p[M]t_d \frac{[M] + \frac{k_{bb}}{k_p}}{[M] + \frac{k_{bb}}{k_p^t}}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.1)$$

С учетом (5.1) выражение для средней константы роста цепи, определяемой по PLP-SEC методу, имеет вид:

$$k_p^{av} = \frac{L_1^{PLP}}{[M]t_d} = k_p \frac{[M] + \frac{k_{bb}}{k_p}}{[M] + \frac{k_{bb}}{k_p^t}} \quad (5.2)$$

Выражение (5.2) так же запишется в виде:

$$k_p^{av} = k_p - \frac{k_p - k_p^t}{1 + \frac{k_p^t[M]}{k_{bb}}} \quad (5.3)$$

Это выражение для средней константы роста цепи, полученное нами впервые в работе [367] для нестационарной полимеризации при импульсно-периодическом инициировании, совпадает с соотношением (4.14), выведенным для непрерывного инициирования полимеризации в стационарном приближении, если пренебречь реакцией ММППП. Интересно, что оно также выводится из соотношений, предложенных в работе [368] для эмульсионной полимеризации полунепрерывного действия. На рис. 5.1 нижнее предельное значение k_p^{av} показано горизонтальной линией. Предельные расчетные значения зависимости k_p^{app} от f ниже значения k_p^{av} из-за того, что пики в распределении при низких частотах сильно уширены (рис.4.2), и использование точек перегиба перед такими пиками для нахождения k_p^{app} ожидаемо выдает значения ниже k_p^{av} .

Константы реакций ВМППП (k_{bb}) и роста третичного радикала (k_p^t) предложено нами определить по таким зависимостям k_p^{app} от f , показанным на рис. 5.1. Отметим, что одновременно эти зависимости позволяют определить k_p при высоких частотах лазерного излучения по верхнему предельному значению. При уменьшении частоты излучения значение k_p^{app} резко снижается при определенной частоте (f_0). Причина этого резкого снижения становится понятным, если изучить кривые дифференцирования распределений, приведенные на рис. 4.2. При уменьшении частоты лазерного излучения интенсивность пика (имеющего узкую ширину на кривых дифференцирования распределений), образованного в результате

обрыва вторичных радикалов, ослабляется и исчезает; вместо этого пика появляется уширенный пик от обрыва радикалов, которые хотя бы раз подверглись ВМППЦ. И скачок в значении k_p^{app} связан с указанной сменой пиков.

На рис. 5.1 частотная зависимость k_p^{app} приведена для двух концентраций радикалов, которые отличаются друг от друга на порядок. Тем не менее, значения f_0 для этих двух зависимостей практически совпадают. Чтобы обосновать этот результат, рассмотрим соотношение для концентрации радикалов $[R]^s$, которые были созданы очередным лазерным импульсом и все еще не подверглись внутримолекулярной передаче цепи в момент времени t (это соотношение получается из выражений (1.27))

$$[R]^s = \frac{\rho \exp(-k_{bb}t)}{1 + V_{ps}t}. \quad (5.4)$$

При относительно высоких значениях ρ (каковыми является 10^{-5} и 10^{-6} моль·л $^{-1}$), и при выполнении $V_{ps}t_d \gg 1$ и $V_{ps} \approx \rho k_t$, значение $[R]^s$ при $t = t_d$ полностью определяется множителем $\exp(-k_{bb}t_d)$ и практически не зависит от ρ . Поэтому, остаточная пороговая концентрация радикалов $[R]^s$, обрыв которых не создает достаточного количества полимеров при $t = t_d$ для создания пика не только в распределении, но и на кривой дифференцирования распределения, примерно одинакова для частотных зависимостей, показанных на рис. 5.1. И, соответственно, значение f_0 примерно одинаково для этих зависимостей. Условием достижения пороговой концентрации $[R]^s$ является соотношение

$$\exp(-k_{bb}t_d) = \text{const}. \quad (5.5)$$

В соответствии с этим условием можно написать [365]

$$k_{bb} = a_p f_0, \quad (5.6)$$

где a_p – константа пропорциональности. Это соотношение связывает константу скорости внутримолекулярной передачи цепи, k_{bb} , с частотой лазерного излучения $f_0 = 1/t_d$, при которой на кривой дифференцирования распределения исчезает PLP пик, созданный радикалами, которые не подверглись ВМППЦ.

Расчеты подтверждают справедливость соотношения (5.6). Это соотношение и является основой предлагаемого в данной работе метода определения константы реакции ВМППЦ. Константа a_p находится путем моделирования. Хотя ее значение слабо зависит от σ , тем не менее, для того, чтобы определить k_{bb} с высокой точностью, рекомендуется определить этот параметр. Также, при уменьшении ρ начинает нарушаться условие $V_{ps}t_d \gg 1$, что приводит к

некоторой зависимости значения f_0 от ρ , что также приводит к целесообразности нахождения ρ для улучшения точности определения k_{bb} . Процедура нахождения σ и ρ по ММР описана ниже.

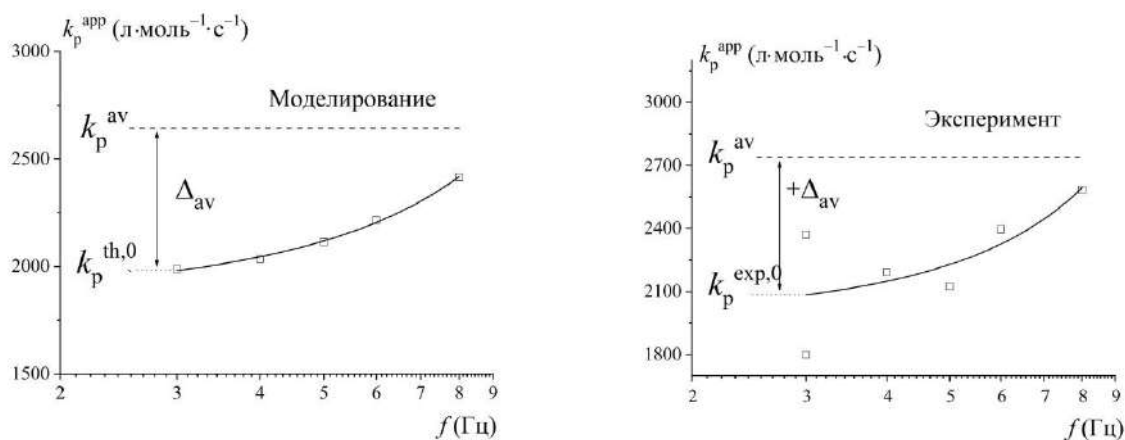


Рис. 5.2. Определение k_p^{av} по зависимости k_p^{app} от частоты следования лазерных импульсов f . Сначала для этой зависимости находится расчетное предельное значение $k_p^{th,0}$ при определенной частоте f_Δ и смещение $\Delta_{av} = k_p^{av} - k_p^{th,0}$. Затем прибавление этого смещения к экспериментальному предельному значению $k_p^{exp,0}$ при частоте f_Δ позволяет получить экспериментальное значение k_p^{av} .

Для определения константы роста третичного радикала k_p^t предлагается использовать соотношение (5.3), при условии, что значения констант k_p , k_{bb} и k_p^{av} известны. Как и две первые константы, k_p^{av} предлагается находить также по зависимости k_p^{app} от f . При низких частотах пик в распределении сформирован в результате обрыва радикалов, которые несколько раз перешли из вторичных в третичные (путем реакции ВМПЦП), и, обратно из третичных во вторичные (путем реакции роста третичного радикала). Скорость роста таких радикалов определяется константой k_p^{av} . Как было указано, найденные по первому пику на кривой дифференцирования распределений предельные значения k_p^{av} оказались ниже ожидаемых (рис. 5.1). Поэтому значение k_p^{av} (и, следовательно, k_p^t) предлагается определить следующим образом.

(1) По экспериментальной зависимости k_p^{app} от f определяются k_p и k_{bb} , как было указано выше. Задается начальное значение k_p^{av} , которое выбирается выше значений, полученных в эксперименте для низких частот, в соответствии с расчетными зависимостями, приведенными на рис. 5.1. По значениям k_p^{av} , k_p и k_{bb} находится приблизительное значение k_p^t по соотношению (5.3).

(2) По экспериментальным распределениям определяется также значения σ и ρ в соответствии с процедурой, описанной ниже. Тогда, имея все необходимые параметры для расчетов, распределения рассчитываются для разных f . По этим распределениям находятся k_p^{app} по процедуре PLP-SEC метода, строится теоретическая зависимость k_p^{app} от f , и находится теоретическое предельное значение средней константы роста цепи $k_p^{\text{th},0}$, как показано на рис. 5.2. Для его нахождения расчетные значения k_p^{app} , определенные для низких частот лазерного излучения, аппроксимируются функцией [365]

$$k_p^{\text{app}} = a_1 + b_1 \cdot \exp(c_1^{-1} \cdot \log(f)) = a_1 + b_1 f^{\frac{1}{2.3026c_1}}, \quad (5.7)$$

где a_1 , b_1 и c_1 – параметры аппроксимации. Находя по этой функции $k_p^{\text{th},0}$ для заранее выбранной частоты f_{Δ} , определяется смещение $\Delta_{\text{av}} = k_p^{\text{av}} - k_p^{\text{th},0}$ (рис. 5.2) для этой частоты.

(3) Экспериментальные значения k_p^{app} также аппроксимируются функцией (5.7) для того, чтобы затем определить значение $k_p^{\text{exp},0}$ этой функции на частоте f_{Δ} (рис. 5.2). В качестве предварительного экспериментального значения k_p^{av} принимается $k_p^{\text{exp},0} + \Delta_{\text{av}}$.

(4) Предварительное значение k_p^{av} сравнивается с начальным и, если разница между ними больше 5 %, то указанное предварительное значение принимается за начальное, и затем вновь повторяются шаги (1)-(4). Если же разница меньше 5 %, то в качестве окончательного значения k_p^{av} принимается предварительное экспериментальное значение. По полученному таким образом значению k_p^{av} определяется k_p^{t} по соотношению (5.3).

5.1.2. Определение σ и ρ по экспериментальным ММР

Точность определения констант реакций ВМПЦР и роста третичного радикала повышается, если анализ частотной зависимости k_p^{app} проводить при известных значениях σ и ρ . При высоких частотах следования лазерного излучения, как правило, первый пик в ММР резко выражен, и его ширина главным образом зависит от параметра дисперсии ГПХ. Расчеты позволяют определить значение этого параметра, при котором можно достичь соответствия ширин пиков рассчитанного и экспериментального распределений, как это показано на рис. 5.3. Для этого, как расчетное, так и экспериментальное распределения нормализуются (высота первого пика для всех распределений равна 1), а ширины пиков измеряются на некой высоте h , при которой другие факторы (например, наличие второго пика) не влияют на пики. Одновременно с подбором значения σ подбирается и значение ρ путем достижения

соответствия определенных областей экспериментального и теоретического распределений (интенсивностей второго пика, формы распределений до первого пика). Распределение с конечным значением ρ приведено на рис. 5.3а. При этом подборе ширина пика практически не меняется. Следует отметить, что предложенный подход можно использовать только при условии, что в экспериментах используется небольшое количество лазерных импульсов. Только в этом случае можно пренебречь влиянием изменения концентрации радикала в ходе полимеризации на ММР [106]. В данной работе были использованы не более 50 лазерных импульсов в каждом эксперименте.

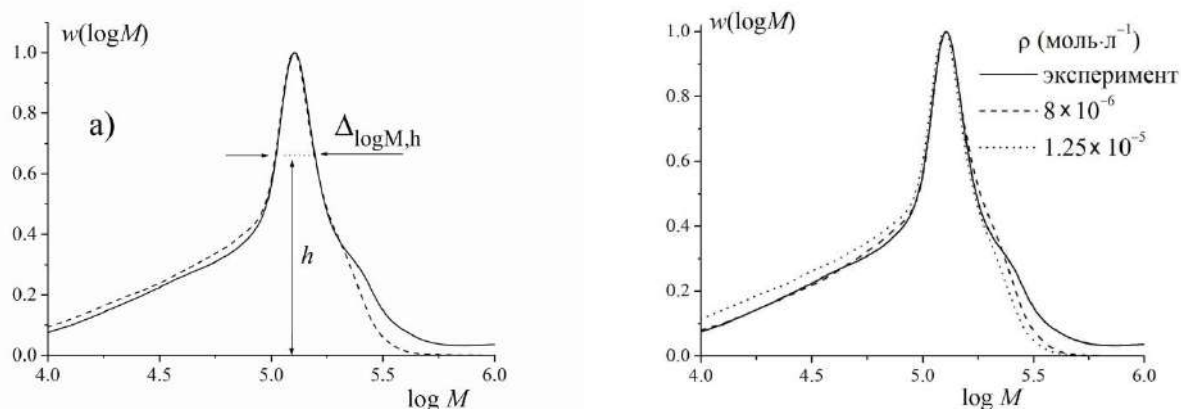


Рис. 5.3. Экспериментальные (полученные для полимеризации н-бутилакрилата при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ при использовании $f = 49\text{ Гц}$; показаны сплошной линией) и расчетные (показаны пунктирной линией) ММР. Для расчетов с использованием PREDICI программы (глава 4) использовано $\rho = 1.0 \times 10^{-5}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Другие константы выбраны в соответствии с данными из таблицы 4.1.

Далее разработанный здесь метод определения констант k_{bb} и k_p^t будет называться FT-PLP-SEC методом (FT – frequency turned).

5.1.3. Результаты применения метода и обсуждение

Условия проведения экспериментов, направленных на определение констант k_{bb} и k_p^t , а также особенности получения ММР с помощью ГПХ, описаны в параграфе 6.2.3 главы 6 данной диссертации.

Распределения, полученные в экспериментах для полимеризации н-бутилакрилата при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ для разных частот следования лазерных импульсов, приведены на рис. 5.4. По процедуре, изложенной выше, определены $\sigma = 0.04$ и $\rho = 6.5 \times 10^{-5}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ по ММР, показанному на этом рисунке для частоты $f = 100\text{ Гц}$; эти значения приведены в таблице 5.1.

По распределениям, частично показанным на рис.5.4., находятся константы роста цепи (k_p^{app}) по процедуре PLP-SEC метода, и определяется частотная зависимость k_p^{app} , как описано выше. Такие зависимости, определенные для полимеризации *n*-бутилакрилата при температурах $-10, 0, 10, 20$ и 30 °C, приведены на рис. 5.5. Значения k_{bb} и k_p^t , найденные по этим зависимостям, показаны в таблице 5.1 вместе с другими параметрами (ρ , σ , a_p , f_0 и k_p^{av}).

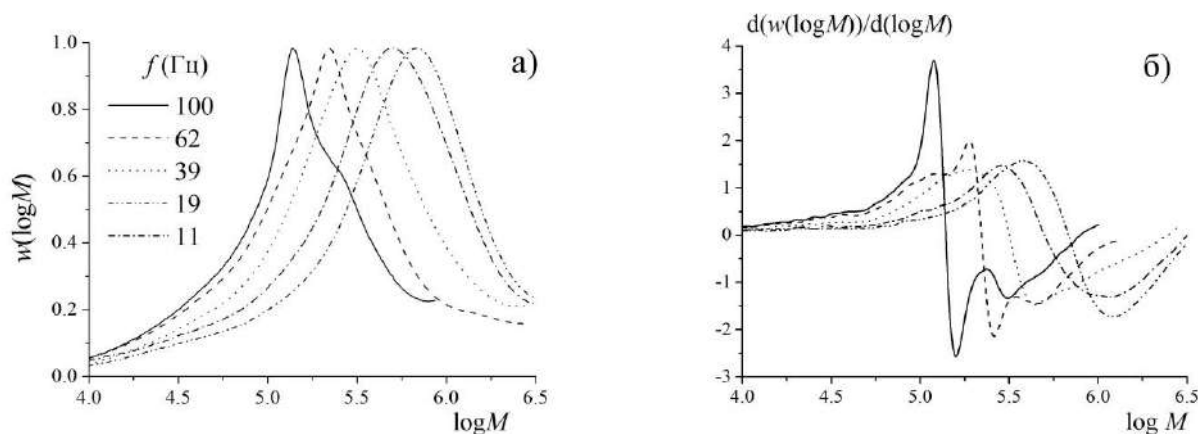


Рис. 5.4. Экспериментальные ММР (а) и кривые их дифференцирования (б) для полимеризации *n*-бутилакрилата в массе при 20°C при иницировании лазерными импульсами разной частоты следования.

По результатам, приведенным в таблице 5.1, получаются следующие параметры Аррениуса для констант k_{bb} и k_p^t [365].

$$A(k_{bb}) = (4.84 \pm 0.29) \times 10^7 \text{ с}^{-1}; E_a(k_{bb}) = (31.7 \pm 2.5) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (5.8a)$$

$$A(k_p^t) = (1.52 \pm 0.14) \times 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; E_a(k_p^t) = (28.9 \pm 3.2) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (5.8б)$$

В соответствии с (5.8a) значения k_{bb} в диапазоне температур $[-10 \div 30$ °C] примерно в два раза меньше, чем значения от параметров Аррениуса ($E_a = 29.8$ кДж·моль⁻¹ и $A = 4.31 \times 10^7$ с⁻¹), полученные в работе [358] при применении ЯМР спектроскопии. Причина такого отличия является то, что в работе [358] использовано соотношение для уровня разветвления без учета конверсии мономера в полимер. Усовершенствованный подход определения k_{bb} с использованием ЯМР спектроскопии на базе соотношения, учитывающей конверсию мономера в полимер, позволяет повысить отношение сигнал/шум, что улучшает точность определения k_{bb} . Как было показано в главе 4, результаты, полученные по усовершенствованному подходу, удовлетворительно согласуются с результатами, полученными здесь по FT-PLP-SEC методу; значения от этих двух подходов хорошо ложатся на зависимость Аррениуса (рис.4.7); параметры такой зависимости выражены соотношением (4.39). Также следует отметить, что

полученные в работе [371] методом SP-PLP-EPR значения k_{bb} замечательно согласуются результатами FT-PLP-SEC метода (рис.4.7).

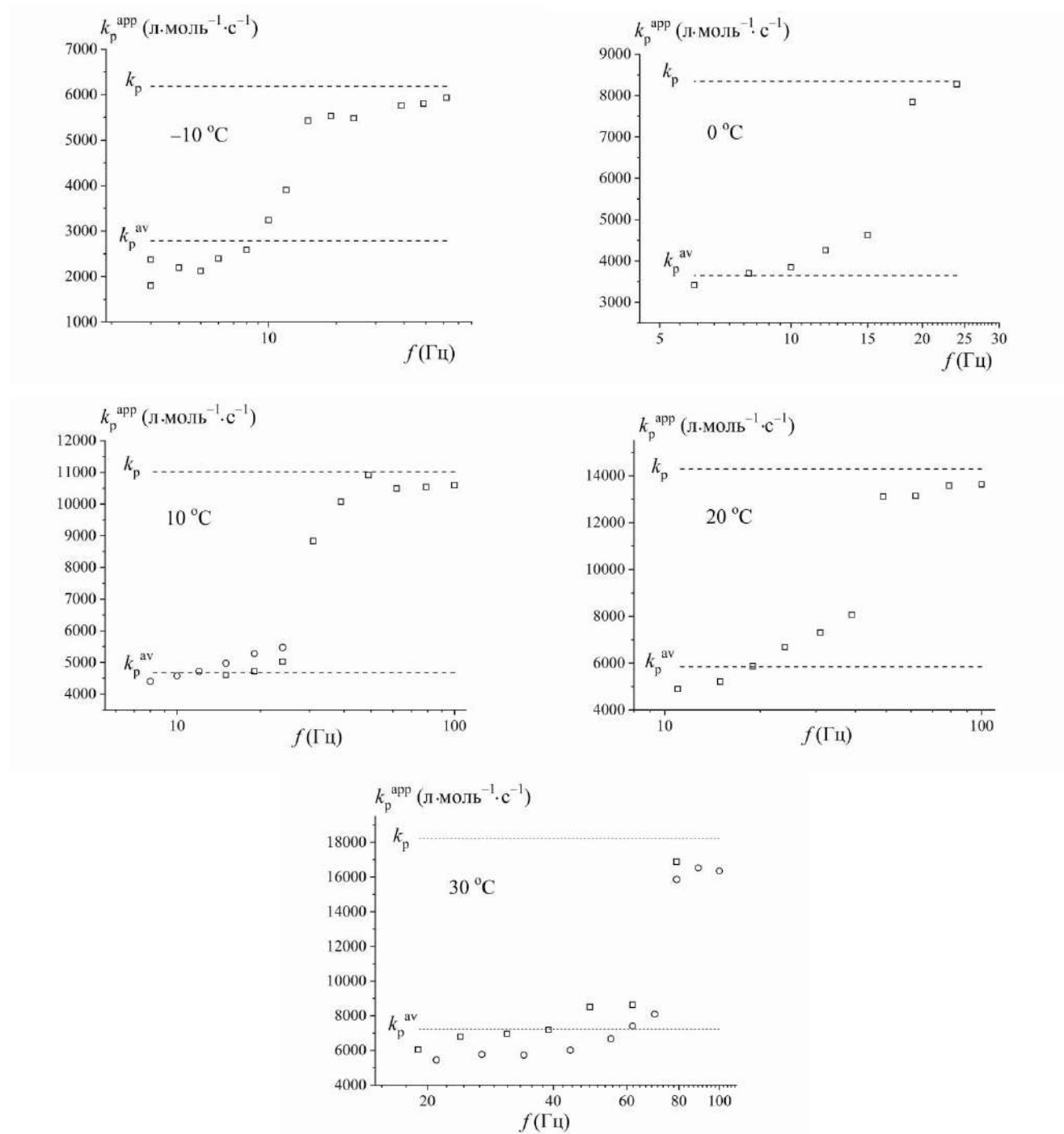


Рис 5.5. Зависимости константы скорости роста цепи (k_p^{app}), определенной по процедуре PLP-SEC метода, от частоты следования лазерных импульсов (f) для полимеризации н-бутилакрилата при температурах -10 , 0 , 10 , 20 и $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для полимеризации при температурах 10 и $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ показаны результаты двух серий экспериментов. Горизонтальными пунктирными линиями показаны рекомендованная ИЮПАК константа скорости роста цепи (k_p) и средняя константа роста цепи (k_p^{av}) при указанных температурах.

Таблица 5.1. Значения кинетических параметров, определенных по зависимости k_p^{app} от f для полимеризации н-бутилакрилата при разных температурах.

t °C	σ	ρ моль·л ⁻¹	f_o Гц	a_p	k_{bb} с ⁻¹	k_p^{av} л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k_p^t л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
-10	0.051	1.0×10^{-5}	15	1.67	25.1	2739	2.7
0	0.039	3.0×10^{-6}	19	2.16	41.0	3727	4.7
10	0.040	7.0×10^{-6} а) 3.5×10^{-6}	31	2.16	67.0	4776	7.3
20	0.040	6.5×10^{-6}	49	2.16	105.8	5802	10.6
30	0.040	1.0×10^{-5} а) 2.5×10^{-5}	79	2.16	170.6	7193	15.9

а) Для данных, показанных кружочками на рис. 5.5.

Параметры Аррениуса (5.86) для константы роста третичного радикала были определены впервые. Энергия активации хорошо согласуются со значением ($E_a = 28.3 \pm 1.7$ кДж·моль⁻¹), полученным позже в работе [371]. Имеет место некоторое отличие в предэкспоненциальных факторах (в работе [371] значение $A = (9.2 \pm 6.3) \times 10^5$ л·моль⁻¹·с⁻¹). Тем не менее, отличие в значениях констант роста третичного радикала, полученных в двух работах в диапазоне температур $[-10 \div 30$ °C], не превышает 23 %.

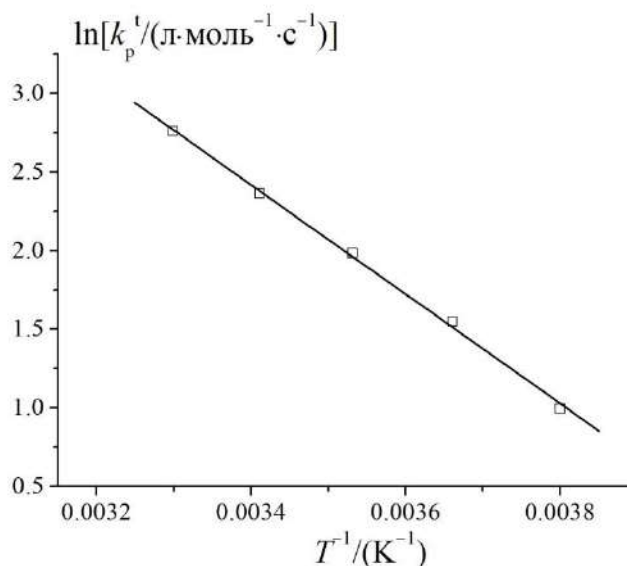


Рис. 5.6. Зависимости Аррениуса для константы роста третичного радикала (k_p^t) при полимеризации н-бутилакрилата. Сплошной линией показана зависимость, полученная линейной аппроксимацией экспериментальных точек из данной работы.

Так же полученные значения k_{bb} и k_p^t позволяют определить параметры Аррениуса для средней константы роста цепи равными $A(k_p^{av}) = (3.8 \pm 0.8) \times 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $E_a(k_p^{av}) = (15.8 \pm 0.5) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эти значения и определили бы исследователи для полимеризации н-бутилакрилата при пренебрежении реакциями, связанными с ВМПЦП.

Следует отметить высокую чувствительность предложенного FT-PLP-SEC метода нахождения k_{bb} и k_p^t . Во-первых, в соответствии с (5.5) пороговая концентрация $[R]^s$ определяется от частотной функции $\exp(-k_{bb}/f)$. Такая экспоненциальная зависимость способствует нахождению с высокой точностью значение f_0 и, следовательно, k_{bb} . Во - вторых, предложенный подход позволяет определить значения ρ и σ , что способствует высокой точности нахождения констант. Поэтому экспериментальные точки для зависимостей Аррениуса, полученных для констант k_{bb} и k_p^t , практически лежат на прямых (рис 4.7 и 5.6). Также следует выделить преимущества FT-PLP-SEC метода по точности и надёжности определения констант по сравнению с другими методами. По сравнению с методом SP-PLP-EPR, примененным в работе [371], нет необходимости предварительно определять параметры композитной модели обрыва цепи, которые, как показано в главе 3, находятся к тому же с заметной систематической погрешностью, что также должно сказываться на точности определяемых k_{bb} и k_p^t . В методе определения k_{bb} по уровню разветвления с применением ЯМР спектроскопии, предложенного в работе [358], необходимость высокой конверсии мономера приводит к увеличению температуры в системе, что сильно ухудшает точность определения константы [358]. Полимеризация в растворе позволяет избежать влияния температуры и изменения кинетических параметров с конверсией мономера [370], но такое применение метода возможно, если влиянием межмолекулярной передачи на мономер при сравнительно высоких конверсиях мономера на точность измерения уровня разветвления можно пренебречь, как в случае полимеризации н-бутилакрилата. К тому же появляется необходимость выяснения как растворитель влияет на точность определения k_{bb} . Таким образом, FT-PLP-SEC метод в настоящее время является наиболее простым и предпочтительным методом для определения k_{bb} и k_p^t . По этой причине метод использовался и другими исследовательским группами.

Появилась работа [402], где также применен FT- PLP-SEC метод для полимеризации терт-бутилакрилата в диапазоне температур от 0 до 80 °С. При этом предложен существенно упрощенный подход определения констант путем аппроксимации расчетных параметров экспериментальным с использованием пакета программ PREDICI. Справедливость своего подхода в работе [402] тестировали, применяя его к полимеризации н-бутилакрилата и

сравнивая полученные результаты с теми, которые представлены здесь выше. На основе такого сравнения авторы этой работы пришли к заключению, что упрощённый подход может быть применен для определения k_p и k_{bb} .

Также в работе [395] предложен новый вариант FT-PLP-SEC метода. В этом варианте тоже измеряются ММР для разных частот следования импульсов лазерного излучения, и по особенностям этих распределений определяются k_{bb} и k_p^t . В отличие от нашего подхода, описанного выше, значения констант находится путем аппроксимации экспериментальных молекулярных масс, соответствующих точкам перегиба перед ожидаемыми пиками в распределении (в этих точках локализуются максимумы на кривой дифференцирования распределений) расчетными значениями этих масс. При этой аппроксимации варьируются используемые для расчета значения k_{bb} и k_p^t ; результаты аппроксимации рассматриваются как полученные значения констант. Для моделирования расчетных ММР используется метод Монте Карло, который часто применяется группой D'hooge [87-89, 395, 403-406, 409]. Как отмечено в работе [395] полученные значения параметров Аррениуса для k_{bb} и k_p^t удовлетворительно совпадают со значениями, приведенными выше. Следует здесь отметить, что аппроксимация определенных характеристик экспериментальных распределений, измеренных для разных частот следования лазерных импульсов, расчетными значениями для определения кинетических параметров использовано и нами в работе [407].

В связи с рассмотренным FT-PLP-SEC методом следует упомянуть MCT-PLP-SEC метод определения k_{bb} и k_p^t для полимеризации акрилатов, предложенный нами впервые в работе [112]. В этом методе вместо изменения частоты следования импульсов лазерного излучения рекомендовано менять концентрацию мономера (MCT – **monomer concentration turned**), используя для этого полимеризацию в нейтральном растворе. Используя соотношение (5.3) предложено измерить зависимость k_p^{av} от концентрации мономера и по этой зависимости определить k_{bb} и k_p^t . Для этого предложено или использовать аппроксимацию экспериментальных значений k_p^{av} , полученных в эксперименте, теоретической зависимостью (5.3), или использовать полученные в работе соотношения [112] $k_p^t = (k_{p1}^{av} - \nu k_{p2}^{av}) / (1 - \nu)$, $k_{bb} = k_p^t [M]_1 - (k_p - k_{p2}^{av}) / (k_{p1}^{av} - k_p^t)$, $\nu = [[M]_1 (k_p - k_{p1}^{av})] / [[M]_2 (k_p - k_{p2}^{av})]$, где k_{p1}^{av} и k_{p2}^{av} – средние константы скорости роста цепи, измеренные при концентрациях мономера $[M]_1$ и $[M]_2$, соответственно. Но по результатам моделирования сделан вывод, что предложенный метод не годится для практической реализации из-за того, что точность определения k_p^{av} невысокая и сильно ухудшается при уменьшении концентрации мономера; и, поэтому, точность нахождения

k_{bb} и k_p^t становится настолько низкой, что невозможно говорить об определении этих констант. Но оказалось, что вышеупомянутый подход, используемый группой D'hooge (аппроксимация характерных экспериментальных молекулярных масс в ММР расчетными значениями, о которой говорилось выше) в данном методе частично работает. В работе [406] метод был применен к экспериментальным данным, полученным для полимеризации н-бутилакрилата при температуре 30 °С, и константа k_{bb} определена равной $171 \pm 21 \text{ с}^{-1}$, то есть совпадающей в пределах погрешности со значением 167 с^{-1} , получаемым по параметрам Аррениуса (5.8). При этом также указано [406], что не удастся определить k_p^t с удовлетворительной точностью.

Таким образом, в работе разработан новый лазерный FT-PLP-SEC метод определения k_{bb} и k_p^t для полимеризации акрилатов. Метод реализован экспериментально для полимеризации н-бутилакрилата при различных температурах, и параметры Аррениуса для этих констант определены равными (5.8а) и (5.8б). При этом параметры для константы k_p^t определены впервые.

5.2. TA-FT-PLP-SEC метод для определения констант скорости реакции передачи цепи

Предложенный выше метод определения константы скорости ВМППИ можно распространить и на другие реакции передачи цепи, так как они также приводят к уменьшению концентрации вторичных радикалов и, следовательно, влияют на периодическую структуру ММР. Здесь предложен метод нахождения константы реакции передачи цепи на специальный агент, k_{trA} , для реакции (1.19), названный TA-FT-PLP-SEC методом (с целью отличить этот метод от предыдущего метода (используемого для определения k_{bb} и k_p^t) добавлено к его названию TA (transfer to agent)). В качестве агента передачи цепи может быть мономер, инициатор, растворитель или специально выбранное вещество.

В настоящее время исследователи выделяют два метода определения k_{trA} – использование уравнения Майо [3-11] и метод Клея и Гильберта [362]. В первом подходе константа определяется по зависимости среднечисловой молекулярной массы от концентрации агента передачи цепи $[A]$. Во втором подходе используется “хвост” ММР, то есть спад высокомолекулярной части функции числового распределения $n(L)$; это спад пропорционален $\exp(-k_{trA}[A]L)$; по наклону зависимости $\ln(n(L))$ от L и находится значение k_{trA} . Для справедливости следует указать, что в работе [107] нами было впервые предложено использовать зависимость $\ln(n(L))$ от L для нахождения константы реакции ингибирования. Таким образом, метод Клея и Гильберта [362] является, по сути, обобщенным продолжением нашего метода, используемым для определения константы реакции передачи цепи. Сравнительный анализ показал, что указанные два метода - использование уравнения Майо и

метод Клея и Гильберта - примерно одинаковы по точности определения константы реакции передачи цепи [408]. Известные в настоящее время экспериментальные значения констант в подавляющем большинстве определены с использованием первого метода [11]. В тоже время введется поиск альтернативных методов определения k_{trA} , в том числе с использованием импульсно-периодического лазерного инициирования. Впервые такое инициирование радикальной полимеризации было применено для определения константы реакции передачи цепи в работе [71] с использованием метода Клея и Гильберта [362]. В работах [58] и [259] нами впервые предложен MU-PLP-SEC метод нахождения k_{trA} по длине цепи, соответствующей максимуму в распределении, сформированному при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи и при наличии передачи цепи (MU – **m**aximum **u**se). Для этого предложено использовать соотношение $k_{trA} = (v_2 k_p [M]) / ([A] L_{max})$, где L_{max} – длина цепи, соответствующая максимуму распределения, v_2 – параметр, зависящий от механизма обрыва цепи (δ) и от экспоненты зависимости длинных радикалов от длины цепи (α_L). Но указанные методы с использованием импульсного лазерного излучения не получили распространения.

Как метод Майо, так и метод Клея и Гильберта используют различные длины цепей неактивных макромолекул для определения k_{trA} . Далее будет показано, что в предлагаемом ниже TA-FT-PLP-SEC методе константа определяется по пику, сформированному передачей цепи. Изменение положения пика по длине цепи при изменении концентрации агента передачи цепи, позволяет в некотором приближении утверждать, что k_{trA} можно определить для разных длин цепи. То есть достоинством TA-FT-PLP-SEC метода, отличающим от других методов нахождения k_{trA} , является то, что он может быть применен и для нахождения зависимости этой константы от длины цепи.

5.2.1. Суть метода

В соответствии с решением (1.21) для ММР, из-за передачи цепи концентрация вторичных радикалов $[R]$, созданных импульсным лазерным излучением, меняется пропорционально $\exp(-k_{trA}[A]t)$, где $[A]$ – концентрация агента передачи цепи и t – время после появления лазерного импульса. Следовательно, интенсивность пика, созданного из-за обрыва этих радикалов из-за взаимодействия с вновь появившимися радикалами, созданными через время t_d (период облучения), также меняется пропорционально $\exp(-k_{trA}[A]t_d)$ (назовем этот пик - PLP пик). Такой экспоненциальный спад интенсивности означает, что она очень чувствительна к изменению частоты следования импульсов лазерного излучения. На рис.5.7 показаны распределения, измеренные для полимеризации н-бутилметакрилата при наличии агента

передачи цепи, н-додецилмеркаптана, при инициировании импульсно-периодическим лазерным излучением разной частоты следования импульсов.

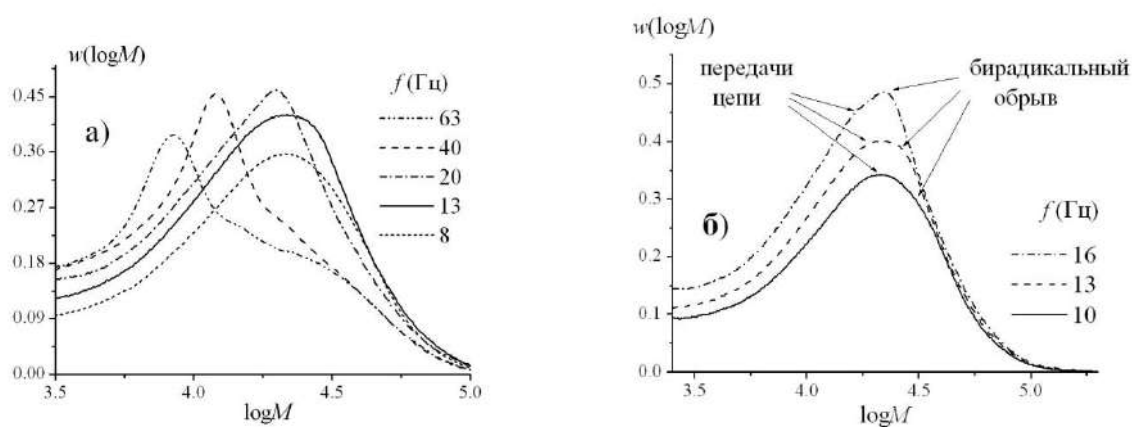


Рис. 5.7 Экспериментальные распределения, измеренные для полимеризации н-бутилметакрилата в присутствии агента передачи цепи (н-додецилмеркаптан с объемной долей 2.1%) при температуре 20 °С для разных частот следования импульсов лазерного излучения: (а) частоты варьировались от 8 до 63 Гц; (б) выбраны распределения, которые содержат суперпозицию PLP пика и пика передачи цепи.

Уменьшение частоты лазерного излучения приводит к уменьшению интенсивности PLP пика до полного исчезновения. Вместо этого пика появляется и усиливается другой намного уширенный пик, созданный передачей цепи на н-додецилмеркаптан. При определенных частотах ММР имеет место наложение PLP пика и пика передачи цепи, такое наложение далее будет названо суперпозиция пиков (рис 5.7б).

Первым шагом предлагаемого метода определения константы реакции передачи цепи является измерение ММР для разных частот лазерного излучения. Второй шаг - из этих ММР выбираются те, которые содержат указанную суперпозицию пиков. Если суперпозиция пиков находятся в области длин цепей меньше 100, то пики, как правило, не разделяются (рис 5.8). Если же суперпозиция локализована в области длин цепей выше 100, то оба пика в распределении могут быть разделены (рис 5.8). Для таких разделенных пиков можно идентифицировать максимумы пиков. Для того, чтобы исследовать как соотношение этих максимумов меняется в зависимости от разных параметров проведены расчеты ММР и результаты приведены на рис.5.8.

В соответствии с рис. 5.8е при изменении концентрации агента передачи цепи отношение высот пиков от разных механизмов обрыва цепи резко меняется. Также меняются вклады этих механизмов в указанную выше суперпозицию при изменении частоты следования лазерных импульсов (рис.5.7). В то же время отношение высот пиков практически не меняется при

изменении частоты лазерного излучения (f) и концентрации агента передачи цепи $[A]$ таким образом, что $[A]/f = \text{const}$ (рис. 5.8а). Это объясняется тем, что в момент времени t_d после создания лазерным импульсом радикалов, как их концентрация и, следовательно, интенсивность PLP пика, создаваемых при их обрыве, так и концентрация обрываемых передач цепи радикалов определяется главным образом множителем $\exp(-k_{trA}[A]t_d)$, как

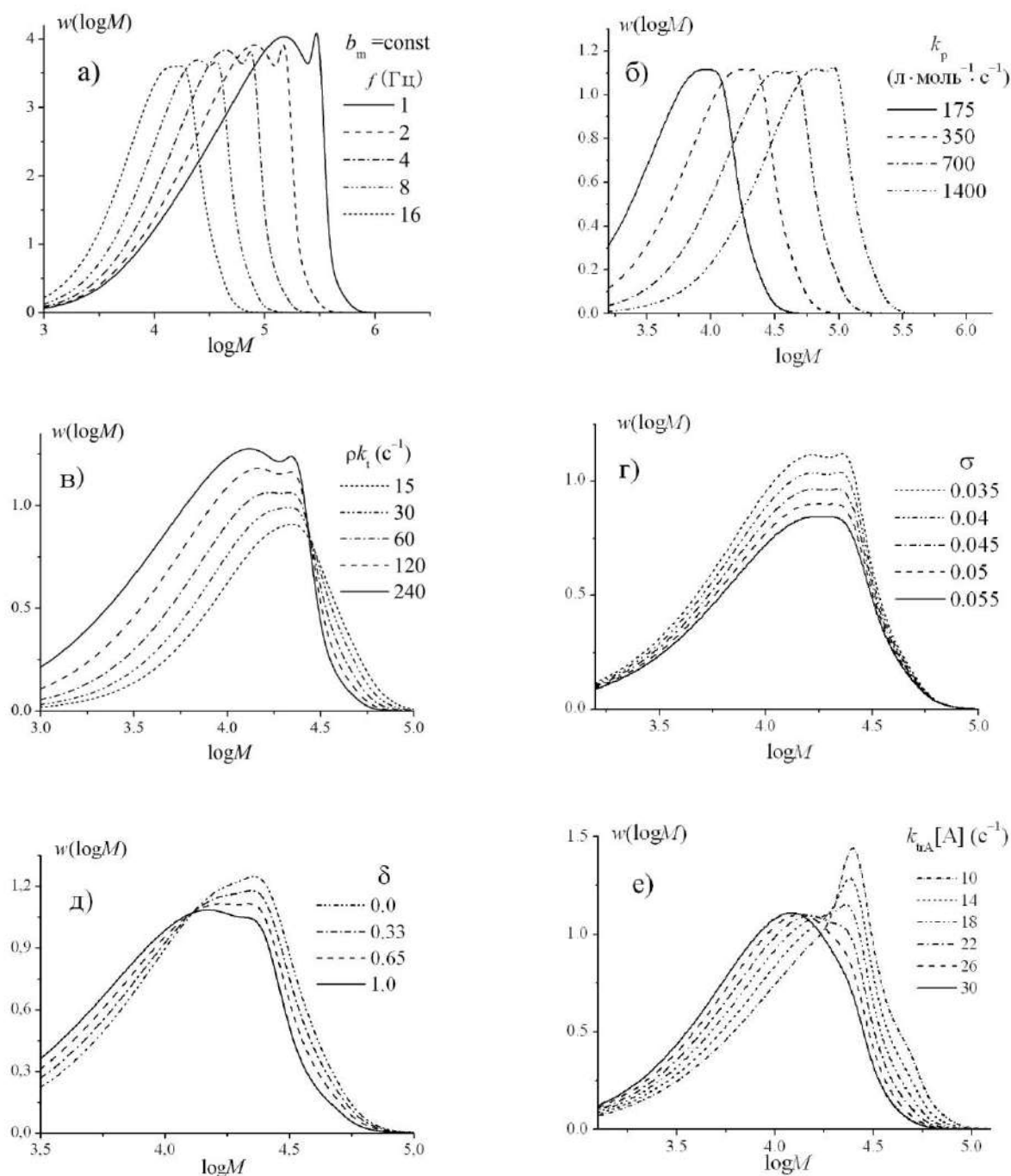


Рис. 5.8. Рассчитанные ММР для $[M] = 6.16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\sigma = 0.045$, $k_{trA}[A] = 20.22 \text{ с}^{-1}$, $k_p = 350 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_t[R_0] = 75 \text{ с}^{-1}$ и $\delta = 0.65$. Один или два из этих параметров варьировались (f и $k_{trA}[A]$ в а) таким образом, что параметр $b_m = k_{trA}[A]/f = 1.555$ не менялся; k_p в б); k_t в в); σ в г); δ в д) и $k_{trA}[A]$ в е)) для того, чтобы показать эффект этого варьирования на ММР.

указывалось выше. Поэтому, следует ожидать, что для разных $[A]$ и t_d , для которых в выражении [407]

$$k_{тА}[A]t_d = \text{const} = b_m \quad (5.9)$$

значение b_m одинаковое, соотношение высот пиков от двух механизмов обрыва цепи не меняется. Следует отметить, что соотношение (5.9) является аналогом соотношения (5.5)

Как показано на рис. 5.8. отношение пиков практически не зависит от значения k_p (рис. 5.8б) и σ (рис. 5.8г). Наблюдается некоторая зависимость отношения от ρk_t (рис. 5.8в), но она слабая при изменении этого параметра на 100 %. Заметна зависимость от механизма обрыва (рис. 5.8д). Поэтому, точность определения константы реакции передачи цепи по предложенному методу будет выше, если значение δ известно. Если же это значение неизвестно, то предлагается использовать $\delta = 0.5$.

С учетом результатов, показанных на рис. 5.8 предлагается следующие подходы для определения $k_{тА}$.

Подход 1. Использовать соотношение (5.9). Провести численные эксперименты по определению параметра b_m для разных соотношений высот пиков. Для характеристики соотношения пиков использовать угловой коэффициент прямой, являющейся касательной к двум пикам (заметим, что такую касательную можно провести как для распределений, у которых пики разделены (рис. 5.8), так и для распределений, у которых вместо отдельных пиков наблюдается суперпозиция (рис. 5.7)). Построить зависимость b_m от углового коэффициента касательных, полученных для разных частот следования лазерных импульсов. Имея эту зависимость, можно определить значение b_m для экспериментального распределения, содержащего хотя бы суперпозицию пиков и, тем самым, позволяющего построить для этих пиков касательную и определить тангенс угла для этой касательной. По определенному таким образом значению b_m константа $k_{тА}$ определяется по соотношению (5.9). Заметим, что в соответствии с рис 5.8б отношение пиков не зависит от k_p . В то же время, меняя $[A]$, можно добиться измерения $k_{тА}$ по наклону от пика, связанного с передачей цепи и локализованного на других длинах цепи. Фактически это означает, что предложенный подход позволяет исследовать зависимость константы реакции передачи цепи от длины цепи.

Подход 2. Использовать выражения (1.21) для аппроксимации экспериментальных распределений расчетными при варьировании констант k_p и $k_{тА}$. При этом при аппроксимации основное внимание уделяется достижению у рассчитанного распределения такого же соотношения высот пиков от разных механизмов обрыва цепи, какое имеет место у экспериментального распределения. Таким образом, здесь используется известный подход, в

соответствии с которым путем моделирования достигается совпадение определенной характеристики (в данном случае - отношения высот) экспериментальных и расчетных распределений для нахождения кинетических параметров радикальной полимеризации (в данном случае – константы реакции передачи цепи). Такой подход, например, в настоящее время широко используется группой D'hooge [87-89, 395, 403-406, 409].

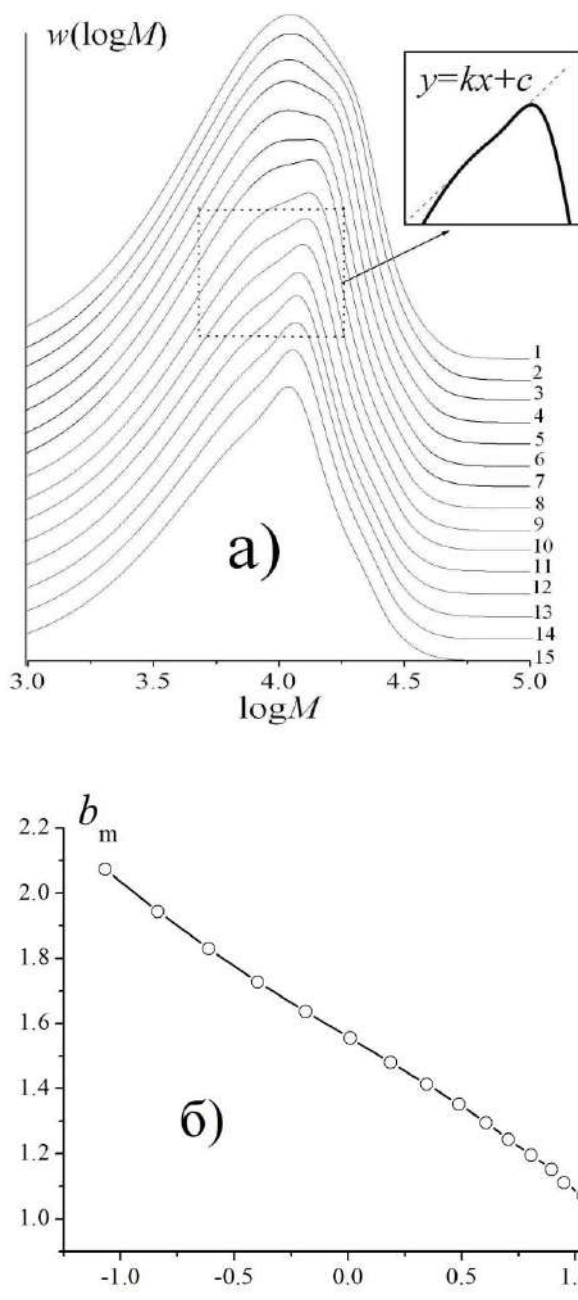


Рис. 5.9. ММР при полимеризации н-бутилметакрилата в присутствии агента передачи цепи для разных частот следования импульсов лазерного излучения (а). Рассчитаны для $[M] = 6.16$ моль·л $^{-1}$, $\sigma = 0.045$, $k_{trA}[A] = 31.1$ с $^{-1}$, $k_p = 350$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $k_t[R_0] = 90.0$ с $^{-1}$, $\delta = 0.65$ и частот $f_i = (i + 14)$ Гц. Эти ММР использовались для аппроксимации прямой (подробности в тексте) $y = kx + c$ (штрихованная линия во врезке) для нахождения зависимости $b_m = b_m(k)$, показанной в б).

5.2.2. Об определении k_{trA} по подходу 1.

5.2.2.1. Значения b_m в численном эксперименте.

Для проведения численного эксперимента использовались выражения (1.21). На рис. 5.9 приведены ММР при полимеризации н-бутилметакрилата в присутствии агента передачи цепи для разных частот иницирующего излучения. Распределения рассчитаны для $[M] = 6.16$ моль·л⁻¹, $\sigma = 0.045$, $k_{trA}[A] = 31.1$ с⁻¹, $k_p = 350$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $\rho k_t = 90.0$ с⁻¹, $\delta = 0.65$ и частот $f_i = (i + 14)$ Гц, $i = 1, 2, \dots, 15$. Значение $k_{trA}[A]$ и f выбраны таким образом, чтобы ММР содержали одновременно пики от двух механизмов обрыва. Пики разделены только для трех распределений. Другие распределения содержат суперпозицию двух пиков: имеется один пик, а вместо другого пика наблюдаем плечо вместо пика (как и в экспериментальных распределениях на рис. 5.7). Каждое распределение характеризуется прямой $y = kx + c$, которая является касательной для двух пиков. На рис. 5.9 приведены те распределения, которые позволяют построить такую касательную.

С одной стороны, в соответствии с соотношением (5.9) для каждого расчета с заданными значениями k_{trA} , $[A]$ и f известно значение b_m . С другой стороны, для распределения, соответствующего этому расчету, строится касательная к двум пикам (или к плечам от пиков, как показано на рис. 5.9). Для этой касательной определяется угловой коэффициент k , который ставится в соответствие известному значению b_m . Таким образом, строится зависимость $b_m = b_m(k)$, показанная на рис. 5.9б. Имея эту зависимость, для выбранного экспериментального распределения b_m находится по значению k , определенного точно так же, как показано на рис. 5.9а для расчетного распределения; и по значению b_m константа k_{trA} находится по соотношению (5.9).

Важным моментом является то, что экспериментальное распределение предварительно должно быть нормировано на значение ординаты в максимуме, также как это сделано для рассчитанных распределений на рис. 5.9а. Только в этом случае имеют смысл касательная к пикам и зависимость $b_m = b_m(k)$, так как значение k зависит того, как нормировано распределение.

5.2.2.2. О точности измерения k_{trA} при использовании подхода 1.

В соответствии с рис. 5.8 имеется сравнительно слабая зависимость отношения высот от вариации кинетических параметров системы (за исключением k_{trA} и f). Тем не менее, следует знать, какую систематическую погрешность следует ожидать, если метод будет применяться к мономеру, у которого неизвестны константы скорости роста, обрыва и механизма обрыва цепи.

Для ответа на этот вопрос проведены численные эксперименты, в которых варьировались указанные

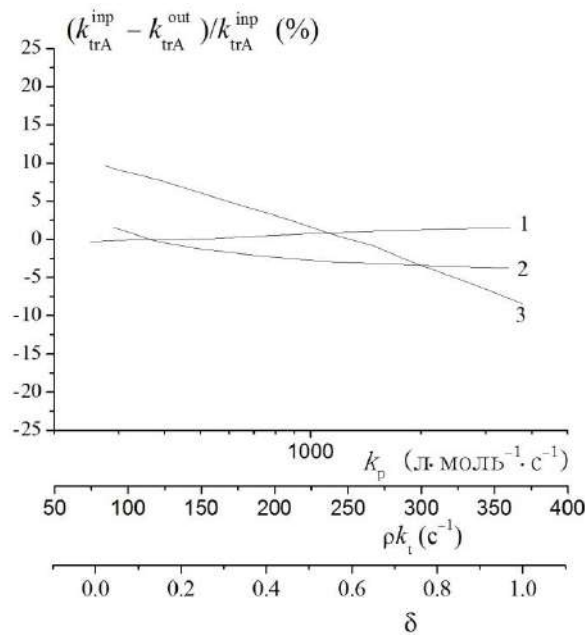


Рис. 5.10. Зависимость значения $\left(\frac{k_{trA}^{inp} - k_{trA}^{out}}{k_{trA}^{inp}} \right) \times 100$ (где $k_{trA}^{inp} = 31.1$ л·моль⁻¹·с⁻¹ -

использованная для расчета значение k_{trA} , и k_{trA}^{out} определено с использованием зависимости $b_m = b_m(k)$, показанной на рис.5.9б, в результате численных экспериментов, в которых варьировались значения k_p (1), ρk_t (2) и δ (3). Для расчетов выбраны такие же кинетические параметры, как и для зависимостей на рис. 5.9.

константы и использованная для расчета значение константы реакции передачи цепи $k_{trA}^{inp} = 31.1$ л·моль⁻¹·с⁻¹ сравнивалась со значением k_{trA}^{out} , определенным по предложенному методу с использованием зависимости $b_m = b_m(k)$, показанной на рис. 5.9б. Результаты сравнения приведены на рис. 5.10. В соответствии с этими результатами систематическая ошибка, связанная с вариацией значений k_p , $k_t[R_0]$ и δ , не превышает 2, 4 и 10%, соответственно.

Если же для мономера известен механизм обрыва цепи, то используя рис.5.10, значение константы скорости реакции передачи цепи, определенное в эксперименте k_{trA}^{exp} , уточняется в соответствии с выражением [407]

$$k_{trA}^{corrected} = k_{trA}^{exp} \left(\frac{100 - \text{err}_\delta}{100} \right) \quad (5.10)$$

используя рис. 5.10 для нахождения значение $\text{err}_\delta = \left(\frac{k_{trA}^{inp} - k_{trA}^{out}}{k_{trA}^{inp}} \right) \times 100$ по известному значению δ .

5.2.3. Результаты применения метода и их обсуждение

Предлагаемый метод был применен для полимеризации н-бутилметакрилата в присутствии агента передачи цепи - н-додецилмеркаптана. Особенности экспериментов и условия их проведения описаны в параграфе 6.2.4 главы 6. Распределения, полученные для разных частот иницирующего излучения при температурах -11, 0, 20 и 40 °C и содержащие суперпозицию пиков от разных механизмов обрыва цепи (бирадикальный обрыв и обрыв через передачу цепи), приведены на рис. 5.11. К распределениям применены *подходы 1* и *2* для определения $k_{тА}$. Для н-бутилметакрилата известен механизм обрыва цепи ($\delta = 0.60$, получен ниже), поэтому систематическая ошибка, связанная с неопределенностью механизма обрыва цепи, при определении $k_{тА}$ отсутствует. Чтобы полностью исключить систематическую ошибку, связанную с неопределенностью параметра ρk_t , использовалась аппроксимация экспериментальных ММР расчетными при варьировании этого параметра наряду k_p и $k_{тА}$. Для расчета использовались выражения (1.21). Обнаружено, что степень контрастности двух пиков и спад распределения в хвосте распределения зависит от ρk_t . А значения k_p и $[A]k_{тА}$ однозначно определяются положениями PLP пика и пика передачи цепи. Таким образом, аппроксимация экспериментальных кривых расчетными распределениями с варьированием ρk_t , k_p и $[A]k_{тА}$ позволяет определить константу скорости реакции передачи цепи на специальный агент (*подход 2*). Расчетные ММР, полученные в результате аппроксимации экспериментальных распределений, приведены на рис 5.11 вместе со значениями параметров аппроксимации. Отметим, что результаты аппроксимации свидетельствуют о наличии зависимости константы роста цепи от длины цепи. Вместе с тем, не проводились эксперименты для разных концентрация агента передачи цепи при одной и той же температуре, поэтому зависимость $k_{тА}$ от длинны цепи по результатам экспериментов не может быть определена. Но тот факт, что одна и та же константа $k_{тА}$ позволяет описать пики в распределениях, полученных при одной и той же температуре и при разных частотах облучения, свидетельствует о точности и воспроизводимости результатов применения метода. Значения $k_{тА}$, определенные при применении *подхода 2*, приведены в таблице 5.2.

Достоинством *подхода 1* является то, что удастся избежать многочисленных расчетов ММР в процессе аппроксимаций. При этом если неизвестен механизм обрыва цепи, то точность определения $k_{тА}$ не превышает 10%; такую же точность дает *подход 2*. Если механизм обрыва известен, то *подход 2* позволяет определить константу точнее, так как позволит избежать 4% систематической погрешности, связанной с неопределенностью параметра ρk_t при применении *подхода 1*.

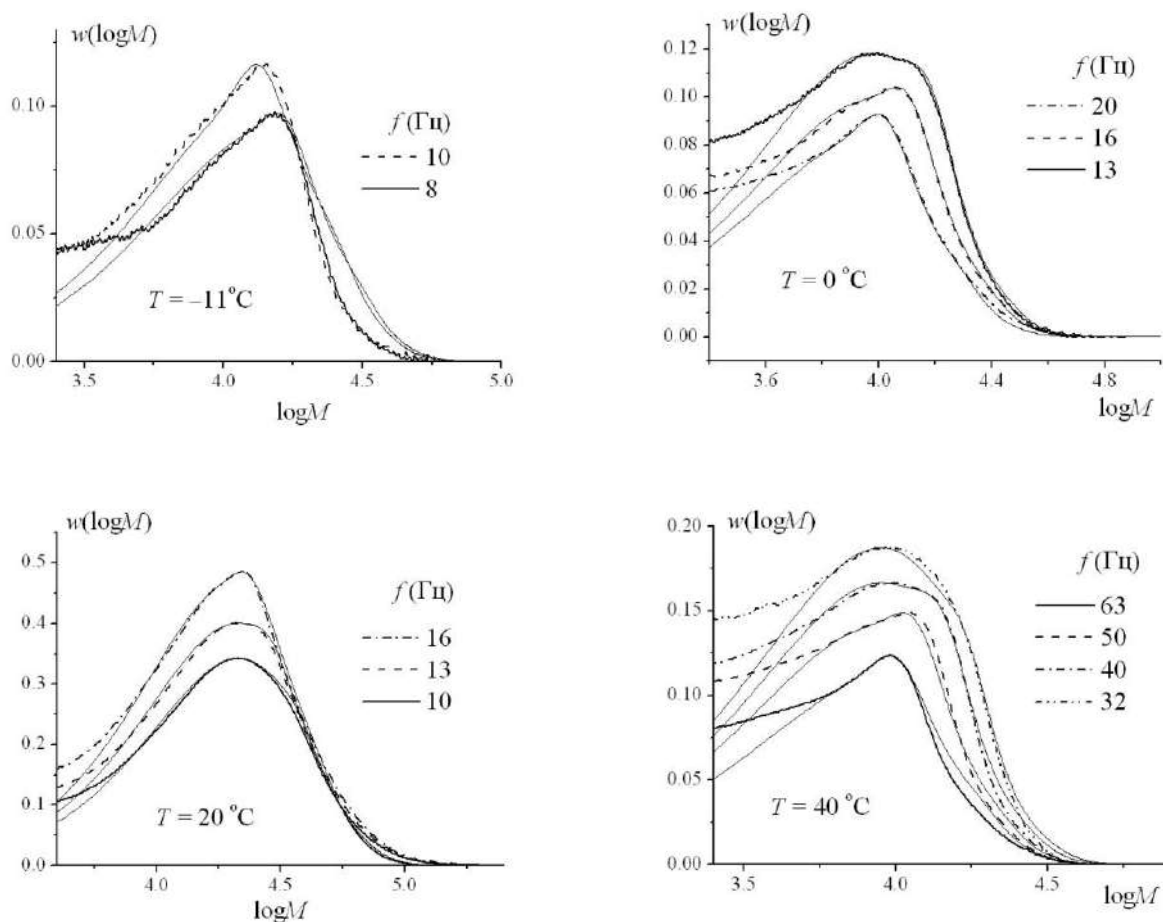


Рис 5.11. Экспериментальные и смоделированные (тонкие кривые) ММР для разных частот излучения, инициирующего полимеризацию н-бутилметакрилата в присутствии н-додецилмеркаптана при различных температурах. Для расчета распределений использовались параметры:

$[M] = 6.31 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\rho k_t = 22.5 \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{тА}}[A] = 9.75 \text{ с}^{-1}$, $k_p = 137 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при -11°C ;

$[M] = 6.27 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\rho k_t = 75 \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{тА}}[A] = 21.5 \text{ с}^{-1}$, $k_p = 215 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ($f = 13 \text{ Гц}$) и $k_p = 220 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ($f = 16$ и 20 Гц) при 0°C ;

$[M] = 6.16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\rho k_t = 21.0 \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{тА}}[A] = 33.0 \text{ с}^{-1}$, $k_p = 398 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 20°C ;

$[M] = 5.92 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\rho k_t = 225 \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{тА}}[A] = 64.0 \text{ с}^{-1}$, $k_p = 630 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ($f = 32 \text{ Гц}$), $k_p = 650 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ($f = 40$ и 50 Гц) и $k_p = 696 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ($f = 63 \text{ Гц}$) при 40°C .

При этом для всех температур выбраны $\sigma = 0.045$ и $\delta = 0.65$.

Определенные по *подходам 1 и 2* константы скорости передачи цепи для полимеризации н-бутилметакрилата в присутствии агента передачи цепи – н-додецилмеркаптана – при температурах -11 , 0 , 20 и 40°C проведены в таблице 5.2. По совокупности этих данных определены параметры Аррениуса: $A(k_{\text{тА}}) = (1.9 \pm 0.3) \times 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $E_a(k_{\text{тА}}) = 21.9 \pm 0.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. По известным значениям параметры Аррениуса для k_p [19] ($A(k_p) = 3.78 \times 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $E_a(k_p) = 22.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) для относительной константы передачи цепи $C_A = k_p/k_{\text{тА}}$ имеем: $A(C_A) = 0.51$ и $E_a(C_A) = 1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Таким образом, константа C_A слабо зависит

от температуры. Такой же результат получено в работе [71] для полимеризации метилметакрилата в присутствии н-додецилмеркаптана. Определенное в работе [71] по методу Клея-Гильберта значение $C_A = 0.65$ для полимеризации н-бутилметакрилата в присутствии н-додецилмеркаптана при температуре 60 °С чуть меньше значения 0.77, полученного из параметров Аррениуса данной работы.

Таблица 5.2. Определенные в экспериментах по *подходам 1 и 2* константы скорости передачи цепи k_{trA} на н-додецилмеркаптан для полимеризации н-бутилметакрилата при различных температурах.

Температура (°С)	k_{trA} (л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹)	
	Подход 1	Подход 2
-11	79	78
0	134	131
20	236.5	245
40	441	408

Таким образом, в данной работе разработан новый T-FT-PLP-SEC метод нахождения константы передачи цепи на выбранный агент. Метод реализован экспериментально для полимеризации н-бутилметакрилата в присутствии н-додецилмеркаптана и константа передачи цепи на это соединение определена при температурах -11, 0, 20 и 40 °С. Полученные параметры Аррениуса для константы приведены выше.

5.3. HTRL-PLP-SEC методы для определения механизма обрыва цепи

Как было уже отмечено ранее, обрыв цепи происходит или путем рекомбинации



или путем диспропорционирования



Оказалось, что для многих мономеров реализуются оба механизма обрыва цепи, поэтому целесообразно вводить параметр, учитывающий это обстоятельство. В настоящее время в качестве такого параметра для характеристики механизма обрыва цепи часто используют $\delta = k_{td}/(k_{td}+k_{tc})$ – долю обрыва цепи путем диспропорционирования, где k_{tc} и k_{td} – константы реакций (5.11a) и (5.11b).

Из-за того, что от механизма обрыва цепи зависят физико-химические свойства образуемых при полимеризации полимеров, исследователи в течение многих лет уделяли внимание определению этого механизма [3, 5, 257, 410-419]. К сожалению, полученные различными методами результаты противоречивы даже для полимеризаций таких наиболее изученных мономеров как стирол и метилметакрилат [416]. Тем не менее, в настоящее время преобладает мнение, что для стирола обрыв цепей происходит преимущественно путем рекомбинации радикалов, а для метилметакрилата вклад обоих механизмов существенен.

Обзор использованных методов для определения механизма обрыва приведен в работах [3, 5, 257, 410-419] и не приводится в данной диссертации. Можно выделить две группы методов, позволяющих наиболее точно определить механизм обрыва цепи при радикальной полимеризации. В первой группе различными способами находится число частей молекулы инициатора, приходящей на одну макромолекулу. При обрыве цепи путем рекомбинации и диспропорционирования таких частей должно быть две или одна, соответственно. И сравнение количество частей и количества макромолекул в системе позволяет определить δ . Во второй группе используются особенности ММР, которые зависят от механизма обрыва цепи. Предлагаемый здесь метод относится к этой второй группе: при этом используются особенности распределений, формируемых при импульсно-периодическом лазерном иницировании радикальной полимеризации. Впервые такие распределения предложены использовать для нахождения δ в работе [190]. Для этого были получены аналитические выражения для этой константы, выраженные через три ординаты функции числового распределения $n(L)$, измеренные в интервалах $0 < L \leq L_1^{\text{PLP}}$, $L_1^{\text{PLP}} < L \leq 2L_1^{\text{PLP}}$ и $2L_1^{\text{PLP}} < L \leq 3L_1^{\text{PLP}}$. Подход был реализован экспериментально, и для полимеризации стирола и метилметакрилата при температуре 25 °С значения δ получены равными 0 и 0.1, соответственно. Из-за уширения ГПХ, приводящего к полному размытию значению ординаты в интервале $2L_1^{\text{PLP}} < L \leq 3L_1^{\text{PLP}}$ (рис.2.4) точность определения константы по этому подходу является невысокой. Чтобы избежать такого влияния уширения ГПХ в работе [57] нами предложено использовать отношения двух площадей распределения $n(L)$ в пределах только двух интервалов $0 < L \leq L_1^{\text{PLP}}$, $L_1^{\text{PLP}} < L \leq 2L_1^{\text{PLP}}$; получено соотношение для нахождения δ по этому отношению. При этом применимость этого подхода не подтверждена экспериментально.

В работе [192] было впервые отмечено, что распределения, полученные в режиме сильного обрыва цепи, имеют резко выраженное плечо при обрыве цепи путем рекомбинации ($\delta = 0$) и полное отсутствие этого плеча при обрыве цепи диспропорционированием. Было предложено использовать эту особенность распределения для характеристики механизма

обрыва на качественном уровне. Такой подход показал, что при полимеризации как стирола, так и метилметакрилата при температуре 25 °С обрыв радикалов происходит преимущественно путем их рекомбинации. Для полимеризации метилметакрилата полученный результат противоречит результатам большинства опубликованных работ [410-417]. Здесь далее вместо качественной характеристики механизма обрыва цепи по указанному плечу будут получены аналитические соотношения для δ , позволяющие количественно определить этот параметр по экспериментальным распределениям. Будет предложена серия методов, разработанных на основе этих соотношений, один из которых применим также при наличии в системе ингибирования и передачи цепи. Также будут представлены значения δ , полученные при применении этих методов к экспериментальным данным, полученным для полимеризации метилметакрилата и н-бутилметакрилата.

5.3.1. Суть методов

5.3.1.1. Соотношения для определения δ для классической модели радикальной полимеризации

Рассмотрим классическую модель полимеризации (схема С1.1) при иницировании одним лазерным импульсом. В предположении, что лазерный импульс создает первичные радикалы практически мгновенно, получаются выражения (3.18) для концентрации вторичных радикалов $[R]$ и для распределения полимерных макромолекул по длине цепи $n(L)$. При этом первый и второй члены в соотношении (3.18б) представляют собой вклады в распределение от обрыва радикалов путем диспропорционирования и рекомбинации, соответственно.

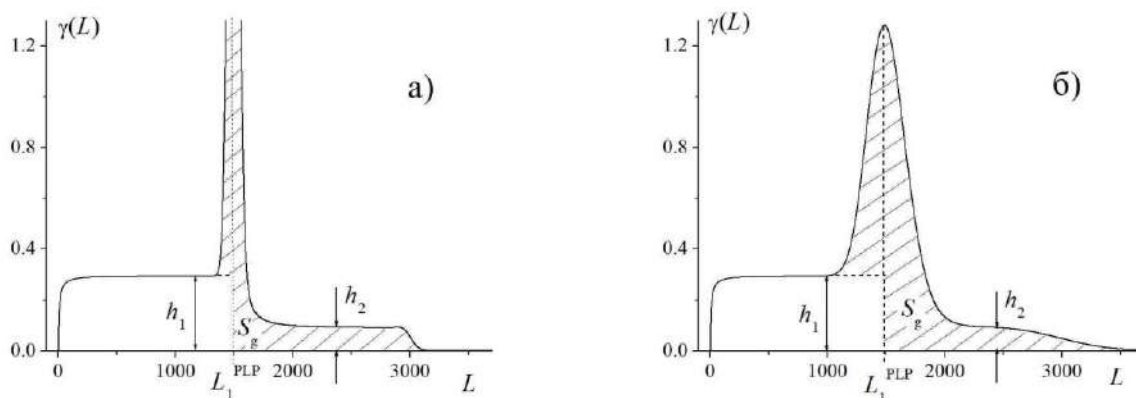


Рис 5.12. Распределения, рассчитанные для иницированной импульсно-периодическим излучением полимеризации метилметакрилата при температуре 25°С без (а) и с (б) уширением ГПХ ($\sigma = 0.045$). Для расчета выбраны $k_p = 318 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_t = 5 \times 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\delta = 0.7$, $f = 2 \text{ Гц}$ and $\rho = 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Соотношения (3.18) позволяют объяснить те особенности ММР, которые используются для определения механизма обрыва цепи при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи. Пример ММР при такой полимеризации приведен на рис. 5.12 (рассчитан для полимеризации метилметакрилата при температуре 25 °С). Для расчета этого распределения использованы выражения (1.15)-(1.17). Распределение приведено в форме $\gamma(L) = a_p n(L) L^2 \sim w(\log M)$, где a_p – константа пропорциональности. Для лучшего обоснования особенностей распределения, оно приведено как без учета (а), так и с учетом (б) уширения ГПХ.

Особенностью полимеризации в режиме сильного обрыва цепи является то, что радикалы, созданные новым лазерным импульсом (“радикалы нового импульса”), обрывают рост практически всех радикалов, которые созданы предыдущим лазерным импульсом (“радикалы предыдущего импульса”) и еще сохранились к моменту появления нового импульса. При этом концентрация этих сохранившихся радикалов более чем на порядок меньше концентрации радикалов нового импульса, и обрыв радикалов предыдущего импульса при взаимодействии с радикалами нового импульса практически не отражается на концентрации радикалов нового импульса. Поэтому для описания ММР, создаваемых при обрыве радикалов нового импульса, применимо соотношение (3.18б), использованное для временного промежутка между лазерными импульсами. Для случая обрыва цепи путем диспропорционирования в течение времени t_d формируется распределение примерно до длины цепи $L_1^{PLP} = k_p[M]t_d$ (от первого члена в правой части соотношения (3.18б)), а для случая обрыва цепи путем рекомбинации – примерно до длины цепи $2L_1^{PLP}$ (от второго члена в соотношении (3.18б)). Таким образом, ММР в диапазоне длин цепей $0 < L \leq L_1^{PLP}$ образуется в результате обрыва цепи радикалов нового импульса путем как их диспропорционирования, так и рекомбинации. В то же время ММР в диапазоне $L_1^{PLP} \leq L \leq 2L_1^{PLP}$ образуется в результате обрыва радикалов нового импульса только путем их рекомбинации. Эти две области распределения отделяются друг от друга пиком, который локализован на длине цепи L_1^{PLP} и образован в результате обрыва радикалов предыдущего импульса при их взаимодействии с радикалами нового импульса. При появлении очередного лазерного импульса происходит смена названий радикалов: бывшие до его появления радикалы нового импульса превращаются теперь в радикалы предыдущего импульса, а радикалы этого очередного импульса теперь являются радикалами нового импульса. И описанные выше процессы с обрывом радикалов повторяются с периодом t_d . В результате этих процессов распределение имеет вид, показанный на рис 5.12.

В соответствии с выражением (3.18б) распределение $\gamma(L) = a_p n(L) L^2$ до пика выходит на плато, и высота этого плато определяется выражением [59]

$$h_1 = \frac{a_p k_p [M]}{2k_t} \quad (5.12)$$

Распределение в правой части от пика, образуемое только путем обрыва цепи рекомбинацией радикалов, описывается вторым членом соотношения (3.18б). В соответствии с этим соотношением высота h_2 распределения $\gamma(L)$ (рис. 5.12) выражается в виде [235, 257]

$$h_2 = \frac{a_p k_p [M](1-\delta)}{2k_t} \quad (5.13)$$

В соответствии с выражениями (5.12) и (5.13) выводится следующее простое и наглядное соотношение для определения механизма обрыва цепи [235]:

$$\delta = 1 - \frac{h_2}{h_1} \quad (5.14)$$

Как будет показано ниже, наличие реакций ингибирования и передач цепи в системе ограничивает применение (5.14). Поэтому развиты другие подходы для определения δ .

Отметим, что непосредственно в момент появления радикалов нового импульса концентрация радикалов предыдущего импульса равна (в соответствии с выражением (3.18а)) $[R]_{t=t_d} = \rho / (1 + 2k_t \rho t_d) \approx 1 / (2k_t \rho t_d)$. При полимеризации в режиме сильного обрыва цепи практически все эти радикалы обрываются при взаимодействии с радикалами нового импульса; этот обрыв создает пик в распределении, занимающий площадь S_R , которая равна [418]

$$S_R = a_p \left(L_1^{\text{PLP}} \right)^2 [R]_{t=t_d} = \frac{a_p \left(L_1^{\text{PLP}} \right)^2}{2k_t t_d} \quad (5.15)$$

Площадь S_g , показанная на рис. 5.12, помимо S_R включает также часть распределения, которая создана в результате обрыва цепи путем рекомбинации радикалов предыдущего импульса с образованием полимеров с длиной цепи L в интервале $L_1^{\text{PLP}} \leq L \leq 2L_1^{\text{PLP}}$. Эта часть распределения имеет площадь равную $h_2 L_1^{\text{PLP}}$; по этой причине S_g выражается в виде [418]

$$S_g = S_R + h_2 L_1^{\text{PLP}} = \frac{a_p \left(L_1^{\text{PLP}} \right)^2}{2k_t t_d} + \frac{a_p k_p [M](1-\delta) L_1^{\text{PLP}}}{2k_t} \quad (5.16)$$

Рассматривая отношения $\omega_1 = S_g / h_1$ и $\omega_2 = S_g / h_2$ как величины, которые можно определить в экспериментах, получают следующие новые выражения для δ [418]:

$$\delta = 2 - \frac{\omega_1}{L_1^{\text{PLP}}} \quad (5.17)$$

$$\delta = 1 - \frac{L_1^{\text{PLP}}}{\omega_2 - L_1^{\text{PLP}}} \quad (5.18)$$

Далее подходы для определения механизма обрыва цепи, основанные на применении соотношений (5.14), (5.17) и (5.18), будут называться HTRL-PLP-SEC-1, HTRL-PLP-SEC -2 и HTRL-PLP-SEC-3 методами [418]. Этими названиями указывается, что применяется лазерный метод (**pulsed laser polymerization (PLP)**) для полимеризации в режиме сильного обрыва цепи (**high termination rate limit (HTRL)**) путем анализа ММР, полученного при такой полимеризации, с использованием ГПХ (size exclusion chromatography (SEC)).

5.3.1.2. Рекомендации для обработки экспериментальных распределений

Как показано на рис. 5.12 уширение ГПХ приводит к значительному изменению ММР. Эти изменения затрудняют измерения h_1 , h_2 , S_g и L_1^{PLP} по распределению. Ниже предлагается процедура, которая позволяет измерить эти параметры с удовлетворительной точностью. Можно выделить следующие шаги этой процедуры:

а) Экспериментальное распределение, выраженное в форме $w(\log M)$, трансформируется в распределение в форме $\gamma(L) = a_p n(L) L^2$, что осуществляется простым построением зависимости $w(\log M)$ от L вместо зависимости $w(\log M)$ от $\log M$, как показано на рис.5.13а и 5.13б.

б) Определяются значения высот h_1 и h_2 по ММР, как показано на рис. 5.13б и 5.13г. Длина цепи L_1 для определения h_1 выбирается непосредственно перед началом резкого роста распределения у основания пика. А длина цепи L_2 для определения h_2 выбирается равной длине цепи, соответствующей второму максимуму на кривой дифференцирования распределения.

в) Численно определяется площадь распределения для длин цепей выше L_1 : $S_1 = \int_{L_1}^{\infty} \gamma(L) dL$. При

этом $S_1 = S_2 + S_g$, где S_2 - площадь распределения между длинами цепи L_1 и L_1^{PLP} , которая образована в результате обрыва радикалов предыдущего импульса путем рекомбинации и диспропорционирования. В соответствии с результатами работы [192] значение L_1^{PLP} выбирается равным длине цепи, соответствующей максимуму пика. Площади S_2 и S_g показаны на рис.5.13в. Для классической модели полимеризации распределение в левой части от пика параллельно абсциссе (рис. 5.12) и $S_2 = h_1(L_1^{\text{PLP}} - L_1)$. Но, из-за возможной зависимости константы обрыва от длины цепи, а также из-за возможного наличия в системе ингибирования и передачи цепи, указанная часть распределения наклонена к абсциссе, как показано на рис.

5.13а. Поэтому для определения S_2 используется линейная аппроксимация точек распределения в правой части от $\gamma(L_1)$ (линия (KW) на рис. 5.13б и 5.13в). Эта прямая пересекает вертикальную прямую, проведенную через точку L_1^{PLP} , в точке (L_1^{PLP}, h_t) . Тогда для S_2 получается выражение

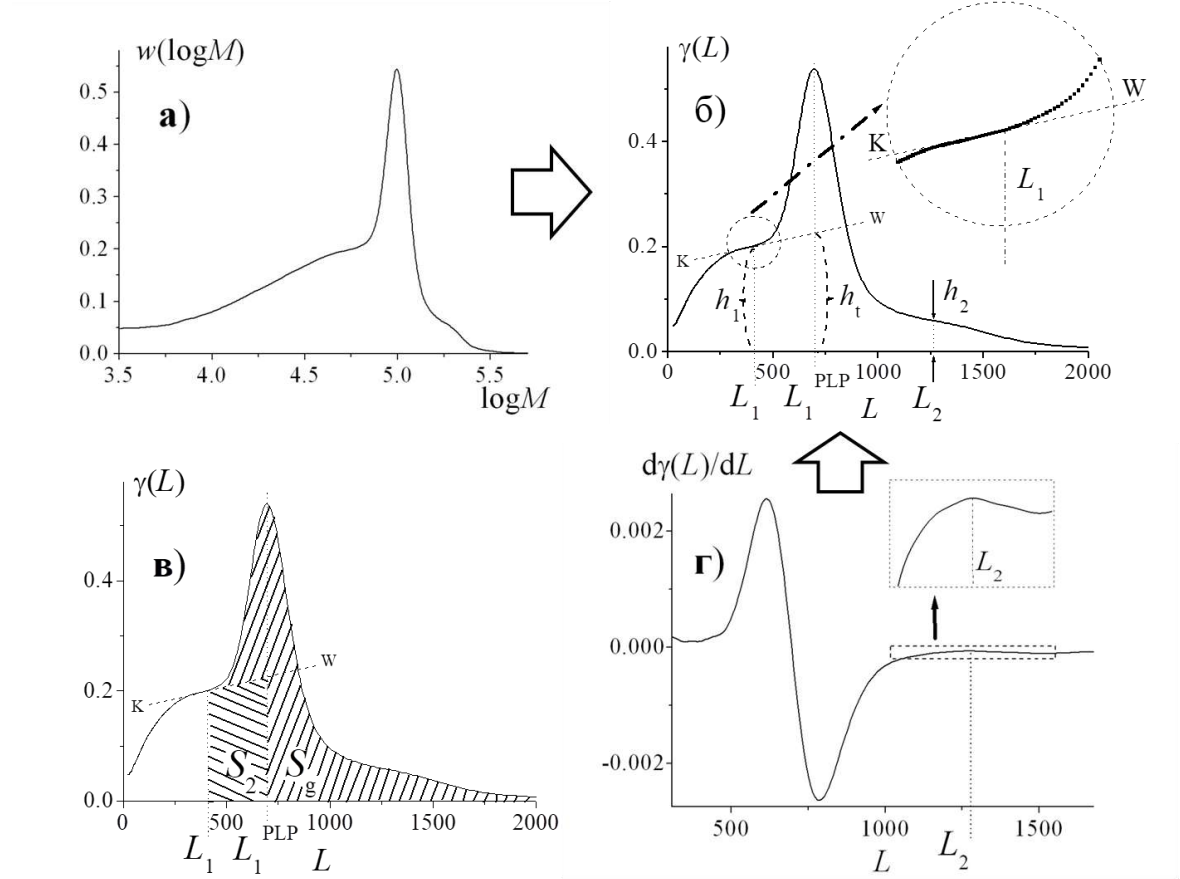


Рис. 5.13. Определение h_1 , h_2 , S_g и L_1^{PLP} по ММР. Обозначения пояснены в тексте. В качестве ММР выбрано экспериментальное распределение, полученное для полимеризации н-бутилметакрилата при 30 °С.

$S_2 = h_1(L_1^{\text{PLP}} - L_1) + 0.5(h_t - h_1)(L_1^{\text{PLP}} - L_1) = 0.5(h_t + h_1)(L_1^{\text{PLP}} - L_1)$. Поэтому S_g определяется по соотношению: $S_g = S_1 - 0.5(h_t + h_1)(L_1^{\text{PLP}} - L_1)$.

г) Находятся отношения $\omega_1 = S_g / h_1$ и $\omega_2 = S_g / h_2$, и применяются соотношения (5.14), (5.17) и (5.18) для определения механизма обрыва цепи.

5.3.1.3. Сравнение методов

Существуют разные способы достижения полимеризации в режиме сильного обрыва цепи. Можно указать на такие способы как увеличение концентрации инициатора и энергии

излучения (для увеличения ρ), а также увеличение периода облучения (t_d) для того, чтобы значение параметра $\rho k_t t_d$ было достаточно большим (расчеты показывают, что при выполнении неравенства $\rho k_t t_d > 60$ можно считать, что достигается полимеризация в указанном режиме для

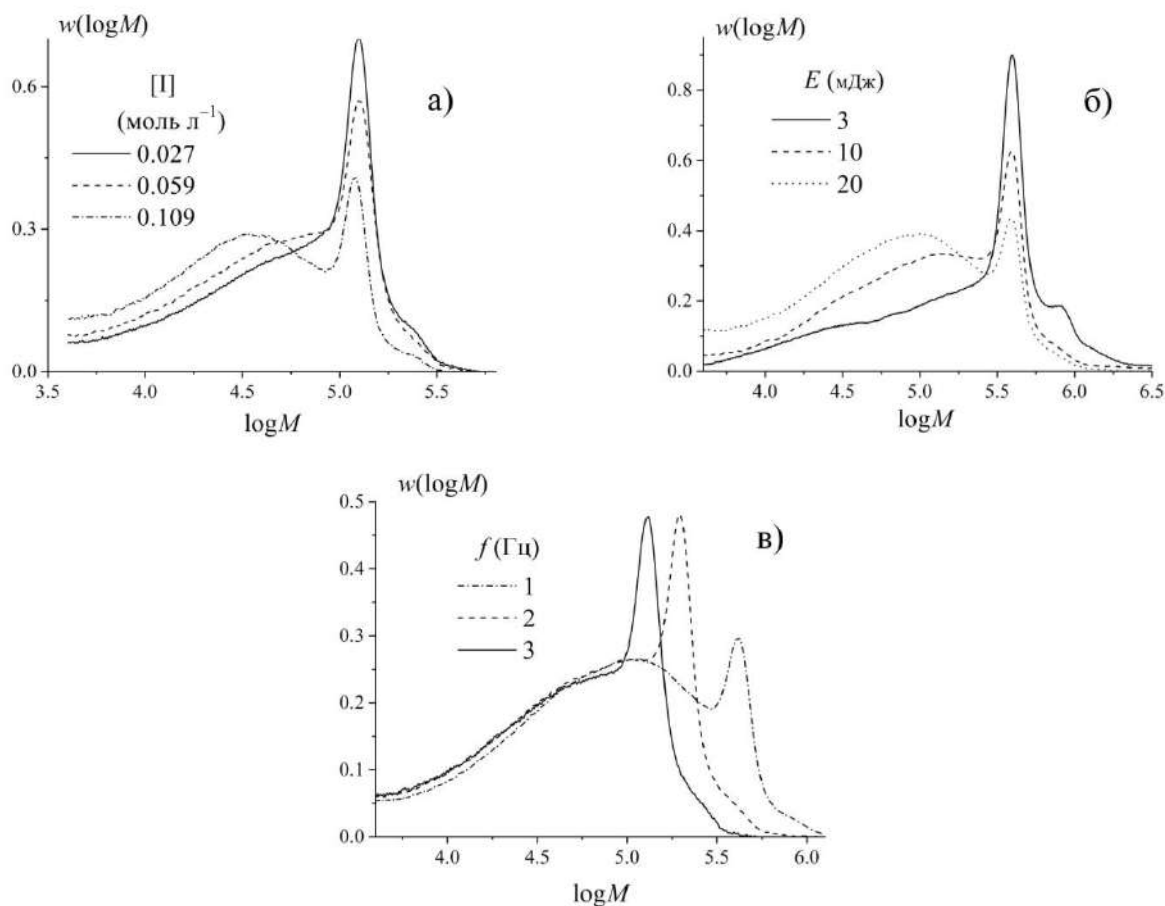


Рис. 5.14. Экспериментальные ММР, полученные для иницированной импульсно-периодическим излучением полимеризации н-бутилметакрилата при 30°C для разных концентраций инициатора $[I]$ (МММР), энергий (E) и частоты следования (f) лазерных импульсов. Эксперименты выполнены при следующих параметрах: а) $E = 20$ мДж, $f = 3$ Гц; б) $[I]$ (Darocur 1173) = 40 ммоль $\cdot$ л $^{-1}$, $f = 1$ Гц; в) $E = 20$ мДж, $[I]$ (МММР) = 59 ммоль $\cdot$ л $^{-1}$.

классической полимеризации). Было обнаружено, эти усилия для достижения требуемого значения $\rho k_t t_d$ при полимеризации импульсно-периодическим лазерным излучением н-бутилметакрилата приводит к тому, что в системе появляется источник или ингибирования, или передачи цепи, приводящий к нежелательному обрыву цепи и ослаблению PLP пика (рис 5.14). Поэтому очень важно протестировать предложенные методы определения механизма обрыва цепи на предмет возможности их применения при наличии ингибирования и передачи цепи.

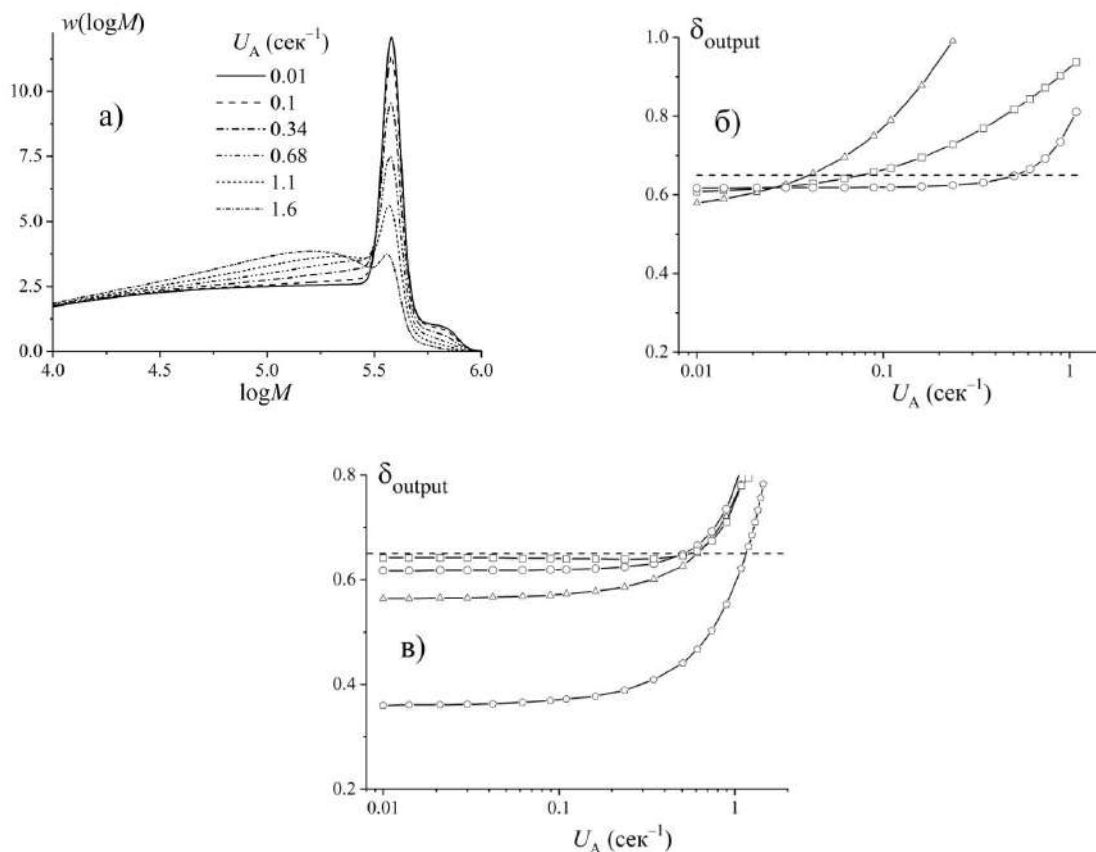


Рис. 5.15. а) ММР, рассчитанные для инициированной лазерным излучением полимеризации н-бутилметакрилата при температуре 30°C для разных значений $[A]$; б) зависимости δ_{output} от U_A , определенные с использованием методов HTRL-PLP-SEC-1 (квадратики), HTRL-PLP-SEC-2 (треугольники) и HTRL-PLP-SEC-3 (кружки) по рассчитанным ММР; в) зависимости δ_{output} от U_A , определенные с использованием HTRL-PLP-SEC-3 метода по ММР, рассчитанным для $\rho = 10^{-6}$ (пятиугольники), 3.3×10^{-6} (треугольники), 10^{-5} (кружочки) and 3.3×10^{-5} моль·л $^{-1}$ (квадратики). Кинетические параметры для расчетов выбраны $k_p = 368$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $k_t = 10^7$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $\delta = 0.65$ (это значение на рисунке приведено в виде штрихованной прямой), $f = 1$ Гц, ρ (для а) и б)) = 10^{-5} моль·л $^{-1}$ и $\sigma = 0.04$.

Далее рассматривается система, в которой помимо реакций для классической полимеризации (схема С1.1) протекает реакция передачи цепи на специальный агент А (1.19). Используются соотношения (1.21)-(1.22) для расчета ММР. Результаты таких расчетов для разных значений $U_A = k_{trA}[A]$ для полимеризации н-бутилметакрилата при 30 °С приведены на рис. 5.15а. Если предположить, что увеличение, как концентрации инициатора, так и энергии излучения приводит к увеличению концентрации агента передачи цепи, то наблюдаемые изменения рассчитанных ММР примерно совпадают с изменениями у экспериментальных распределений (рис. 5.14). При повышении U_A ослабевает РЛР пик и, соответственно, значение площади S_g .

Значения δ_{output} , определенные по HTRL-PLP-SEC- j методам от распределений, рассчитанных для разных U_A (часть из этих распределений приведена на рис. 5.15а), показаны на рис.5.15б. Из-за сильной зависимости h_1 от U_A значение δ_{output} , найденное по HTRL-PLP-SEC-2 методу, оказывается за пределом диапазона $\delta_{\text{input}} \pm 0.1$ уже при малом значении U_A , равным 0.089 с^{-1} . HTRL-PLP-SEC-1 метод позволяет оценить δ в диапазоне $\delta_{\text{input}} \pm 0.1$ до значения $U_A = 0.3 \text{ с}^{-1}$. HTRL-PLP-SEC-3 метод является наиболее точным: значения δ_{output} находится в диапазоне $\delta_{\text{input}} \pm 0.03$ вплоть до значений $U_A = 0.61 \text{ с}^{-1}$, а в диапазоне $\delta_{\text{input}} \pm 0.1$ вплоть до $U_A = 0.9 \text{ с}^{-1}$. Следует заметить, что при значениях $U_A = 0.61$ и 0.9 с^{-1} интенсивность пика уменьшается приблизительно 2.1 и 3.3 раза по сравнению со случаем без передачи цепи.

Таким образом, в соответствии с рис. 5.15б из рассмотренных из трех методов HTRL-PLP-SEC-3 является предпочтительным для применения при наличии передачи цепи на специальный агент. При этом метод может быть использован для определения механизма обрыва с абсолютной точностью ± 0.1 , даже если интенсивность пика уменьшится более чем в три раза из-за передачи цепи. На рис. 5.15в приведены зависимости δ_{output} от U_A , полученные с использованием HTRL-PLP-SEC-3 метода по ММР, рассчитанных для четырех значений ρ . Для концентраций радикалов выше $3.3 \times 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (для этих значений $\rho k_{td} > 60$) метод может быть уверенно использован с абсолютной точностью ± 0.1 . Только для $\rho = 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ выходное значение δ_{output} находится за пределами диапазона $\delta_{\text{input}} \pm 0.1$ при $U_A < 0.89 \text{ с}^{-1}$, так как при этой концентрации не достигается полимеризация в режиме сильного обрыва цепи. Но, тем не менее, даже для этой концентрации радикалов существует широкий интервал U_A (от 0.89 до 1.4 с^{-1}), для которого δ_{output} находится в интервале $\delta_{\text{input}} \pm 0.1$. То есть метод может быть успешно применен, даже если полимеризация протекает не в режиме сильного обрыва цепи. Таким образом, если использовать намеренно контролируемое количество агента передачи цепи, данный метод может быть применен и для тех мономеров, для которых трудно достичь режима сильного обрыва цепи.

Сравнительный анализ для методов определения механизма обрыва цепи проведен также для системы, в которой помимо реакций для классической полимеризации (схема 1.1) протекает и реакция ингибирования (1.9) с использованием выражений (1.18). Характер изменения формы ММР, значений δ_{output} в зависимости от $U_Z = k_Z[Z]$ для ингибированной полимеризации не сильно отличается от тех, которые приведены на рис.5.15 для полимеризации при наличии передачи цепи (в зависимости от $U_A = k_{trA}[A]$). Также схожи результаты сравнительного анализа методов: а) Для ингибированной полимеризации предпочтительным является HTRL-PLP-SEC-3 метод для определения механизма обрыва цепи; б) Этот метод может быть применен и для тех

мономеров, для которых трудно достичь полимеризации в режиме сильного обрыва цепи, если использовать определенный диапазон концентраций ингибитора.

5.3.1.4. Учет зависимостей констант скоростей роста и обрыва от длины цепи

Наличие зависимостей констант скоростей роста и обрыва от длины цепи сильно меняет форму ММР [60,236]. Распределение уже не имеет такое плато, показанные на рис.5.12, до и после PLP пика; интенсивность этого пика значительно усилится [60,236]. Несмотря на такие изменения ММР методы определения механизма обрыва цепи, тем не менее, могут быть применимы. Так как, во-первых, в соответствии с результатами главы 3 известны выражения для ММР с учетом зависимостей констант скоростей роста и обрыва от длины цепи при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи. Следовательно, точно так же, как это сделано выше для классической модели радикальной полимеризации, для каждой из этих моделей можно вывести и аналитические выражения для определения механизма обрыва цепи по предложенным методам с учетом указанных зависимостей.

Далее рассматривается модель, в соответствии с которой зависимость константы роста от длины цепи описывается выражением (2.33), а зависимость для обрыва цепей учитывается по соотношению (2.186). То есть рассматривается только законы зависимостей указанных параметров от длины цепи для длинных радикалов, пренебрегая зависимостями для коротких радикалов. Такой упрощенный подход обусловлен тем, что определение механизма обрыва цепи имеет место в области длинных цепей ($L > 100$).

Следуя процедуре, изложенной выше для классической схемы полимеризации, получены следующие выражения для определения механизма обрыва цепи по HTRL-PLP-SEC-1, HTRL-PLP-SEC-2 и HTRL-PLP-SEC-3 методам, соответственно [418]:

$$\delta = \frac{\left(\frac{L_2}{L_1}\right)^{\alpha_L - \beta} - \frac{h_2}{h_1}}{\left(\frac{L_2}{L_1}\right)^{\alpha_L - \beta} + (2^{\alpha_L - \beta} - 1)\left(\frac{h_2}{h_1}\right)} \quad (5.19)$$

$$\delta = \frac{\left(\frac{L_1^{\text{PLP}}}{L_1}\right)^{\alpha_L - \beta} \left[(1 + \alpha_L - \beta) + (1 + \beta - \alpha_L)(2 - 2^{\beta - \alpha_L}) \right] - \frac{\omega_1}{L_1^{\text{PLP}}} \left[1 - (\beta - \alpha_L)^2 \right] 2^{\beta - \alpha_L}}{\left(\frac{\omega_1}{L_1^{\text{PLP}}}\right) \left[1 - (\beta - \alpha_L)^2 \right] (1 - 2^{\beta - \alpha_L}) + \left(\frac{L_1^{\text{PLP}}}{L_1}\right)^{\alpha_L - \beta} (1 + \beta - \alpha_L)(2 - 2^{\beta - \alpha_L})} \quad (5.20)$$

$$\delta = 1 - \frac{\left(\frac{L_1^{\text{PLP}}}{L_2}\right)^{\alpha_L - \beta} (1 + \alpha_L - \beta)}{2^{\beta - \alpha_L} \left(\frac{\omega_2}{L_1^{\text{PLP}}}\right) \left(1 + (\beta - \alpha_L)^2\right) - \left(2 - 2^{\beta - \alpha_L}\right) \left(\frac{L_1^{\text{PLP}}}{L_2}\right)^{\alpha_L - \beta} (1 + \beta - \alpha_L)} \quad (5.21)$$

Соответственно, соотношения (5.19), (5.20) и (5.21) переходят в соотношения (5.14), (5.17) и (5.18) при пренебрежении зависимостями кинетических параметров от длины цепи.

Отметим, что влияние зависимости констант роста и обрыва цепи коротких радикалов на точность определения механизма обрыва цепи исследовано в работе [257]. И, как показано на примере применения HTRL-PLP-SEC -1 метода, этим влиянием можно пренебречь.

5.3.2. Результаты по применению методов

5.3.2.1 Определение механизма обрыва цепи для полимеризации метилметакрилата

Экспериментальное распределение, использованное для определения механизма обрыва цепи для полимеризации метилметакрилата при температуре 23 °С, приведено на рис. 5.16 в форме $\gamma(L)$. Это распределение может быть использовано также для определения α_L , как показано в главе 3. В этой главе в результате анализа подобных распределений получено значение $\alpha_L = 0.22$. Несмотря на то, что это значение больше 0.16, полученного при применении SP-PLP-EPR метода [240], тем не менее, оно было использовано для определения механизма обрыва цепи. Так как это значение получено по наклону, примыкающему к пику распределения; поэтому следует ожидать, что на длинах цепи, на которых расположен пик в распределении, а также для более длинных цепей, где расположено плечо, используемое для определения δ , значение α_L близко к 0.22.

Также при определении δ используется значение $\beta = 0.068$, полученное в главе 2 при применении 2PPLP-SEC-CLD метода к полимеризации метилметакрилата.

Используя процедуру, описанную выше для определения механизма обрыва цепи, определено $S_g = 1.075 \times 10^5$, $h_1 = 26.9$, $h_2 = 7.46$, $L_1 = 1886$ и $L_2 = 5402$ (рис 5.16). При применении соотношений (5.14), (5.17) и (5.18) значение δ получено равным 0.72, 0.77 и 0.71 для HTRL-PLP-SEC-1, HTRL-PLP-SEC-2 и HTRL-PLP-SEC-3 методов, соответственно, для полимеризации метилметакрилата при температуре 23 °С. Учет зависимости констант от длины цепи по соотношениям (5.19), (5.20) и (5.21) выдает δ равными 0.74, 1.0 и 0.66, соответственно. В работе [418] нами использован HTRL-PLP-SEC-1 с результатом 0.75 ± 0.04 . Здесь приведем уточненный результат с учетом вышеизложенного анализа, окончательное значение механизма

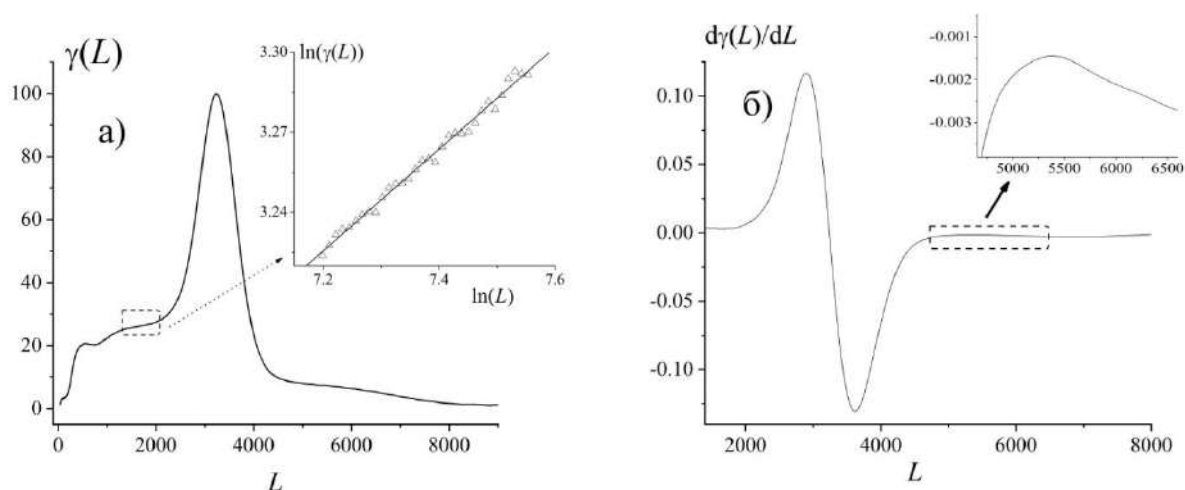


Рис 5.16. Экспериментальное распределение (а) и кривая его дифференцирования (б) для полимеризации метилметакрилата в режиме сильного обрыва цепи при температуре 23 °С. Концентрация инициатора (Darocur 1173), энергия и частота следования лазерного импульса были выбраны равными $10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, 20 мДж и 1 Гц, соответственно.

обрыва цепи, полученное HTRL-PLP-SEC-3 методом, выбрано равным 0.66. Следует отметить, что $\delta = 0.66$ хорошо согласуется со значениями 0.69, 0.66, 0.63 и 0.73, полученными в работах [410-411, 417] и [419], соответственно. В соответствии с анализом особенностей экспериментального распределения (интенсивность пика сильно выражена и др.) вклад условий полимеризации и наличия нежелательного обрыва цепи (из-за ингибирования и передачи цепи) в погрешность для δ оценен равным ± 0.07 (стандартное отклонение для полимеризации н-бутилметакрилата). Учитывая значения погрешностей определения α и λ (± 0.03 и ± 0.007 , глава 2 и 3) окончательный результат для механизма обрыва цепи при температуре 23 °С: $\delta = 0.66 \pm 0.07$.

5.3.2.2 Определение механизма обрыва цепи для полимеризации н-бутилметакрилата

Для того, чтобы определить механизм обрыва цепи для полимеризации н-бутилметакрилата при температуре 30 °С были выполнены 11 серий экспериментов. Тем не менее, не удалось подобрать такие условия полимеризации (энергию и частоту следования лазерных импульсов, концентрацию инициатора), при которых удалось бы избежать влияния неясного вторичного процесса, который оказывал на ММР примерное такое же воздействие, как ингибирование или передача цепи. Тем не менее, как показано выше, при таком воздействии применение HTRL-PLP-SEC-3 метода позволяет определить механизм обрыва цепи.

Не все распределения, полученные нами в экспериментах, были пригодны для определения механизма обрыва цепи даже при применении указанного метода из-за того, что, или распределение получено при полимеризации не в режиме сильного обрыва цепи, или нежелательный процесс (ингибирование или передача цепи) был слишком силен. Примеры таких распределений приведены на рис. 5.17а и рис. 5.17б, соответственно. Для сравнения на рис. 5.17в приведено распределение, пригодное для применения метода. Для того, чтобы оценить уровень достижения режима сильного обрыва цепи, исследуются области 1 и 2, показанные штрихованными кружками вблизи длин цепей $2L_1^{\text{PLP}}$ и $3L_1^{\text{PLP}}$, соответственно, на рис. 5.17. Наличие пика в области 1 и заметное количество полимера в области 2 указывают на

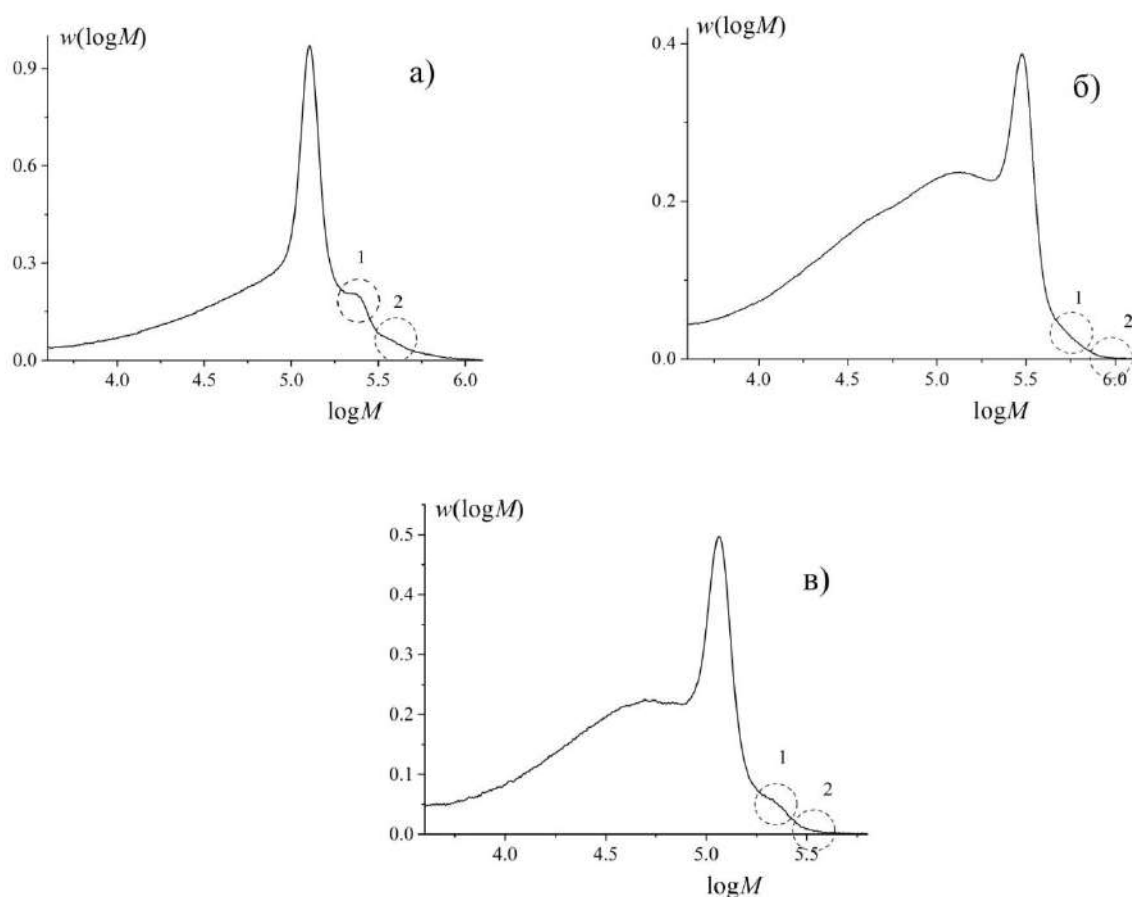


Рис. 5.17. Экспериментальные распределения при импульсно-периодическом лазерном инициировании полимеризации н-бутилметакрилата при температуре 30°C. Получены при а) $E = 10$ мДж, $[I]$ (МММР) = 27 ммоль·л⁻¹; $f = 3$ Гц; б) $E = 20$ мДж, $[I]$ (Darocur 1173) = 40 ммоль·л⁻¹; $f = 3$ Гц; в) $E = 20$ мДж, $[I]$ (МММР) = 29 ммоль·л⁻¹; $f = 3.33$ Гц. Штрихованными кружками выделены особенности распределения в области 1 вблизи длины цепи $2L_1^{\text{PLP}}$ и в области 2 вблизи длины цепи $3L_1^{\text{PLP}}$.

признаки того, что полимеризация осуществлена не в режиме сильного обрыва цепи. Так как эти факторы свидетельствуют, во-первых, о том, что радикалы нового импульса не полностью обрывают рост радикалов предыдущего импульса, оставляя их количество настолько большим, что появляется пик в области 1 из-за их обрыва при взаимодействии с радикалами очередного импульса. И, во-вторых, даже этот очередной импульс не полностью обрывает их рост, приводя далее к образованию полимера в области 2 из-за их взаимодействия с радикалами, созданными импульсом, который следует за этим очередным импульсом. Для того чтобы оценить, достигнут ли при полимеризации режим сильного обрыва цепи, вводится количественная характеристика распределения – отношение h_3/h_1 , где h_3 – высота распределения на длине цепи $3L_1^{PLP}$. Расчеты с учетом ингибирования и передачи на специальный агент показали, что при выполнении условия $h_3/h_1 \leq 0.04$ можно быть уверенным, что указанный режим достигнут для успешного определения механизма обрыва цепи со значением δ в диапазоне от 0.55 до 0.75.

Не у всех распределений, измеренных при полимеризации в режиме сильного обрыва цепи, имеется плечо (на правой стороне от PLP пика), обращенное вогнутостью вверх. Некоторые из них вогнуты вниз. В соответствии с результатами расчетных экспериментов с учетом ингибирования и передачи на специальный агент, этот признак распределения означает, что влияние этих реакций на распределение слишком велико, что это распределение не пригодно для определения механизма обрыва цепи по HTRL-PLP-SEC-3 методу. Пример такого распределения приведен на рис.5.17б.

Таким образом, выбраны критерии для определения пригодности ММР для нахождения механизма обрыва цепи. В соответствии с этими критериями, во-первых, должно выполняться неравенство $h_3/h_1 \leq 0.04$. И, во-вторых, плечо на правой стороне от PLP пика должно быть обращено вогнутостью вверх.

Обнаружено, что инициирование полимеризации н-бутилметакрилата с частотой излучения 3 Гц приводит к распределениям (показаны на рис. 5.14а), удовлетворяющим указанным критериям пригодности для нахождения механизма обрыва цепи. И это несмотря на то, что применение относительно высокой концентрации инициатора приводит к сильному ослаблению пика. Также распределения, показанные на рис. 5.14в, пригодны для определения механизма обрыва цепи, что свидетельствует о том, что в экспериментах, где эти распределения получены, оптимально подобраны как концентрация инициатора, так и энергия излучения. Интересно, что все распределения на рис. 5.14б не удовлетворяют критериям пригодности: для распределения, полученного при облучении самой высокой энергией, плечо вогнуто вниз, а для распределений, полученные при других энергиях значение h_3/h_1 выше, чем 0.04.

Таблица 5.3. Детали HTRL-PLP-SEC-3 экспериментов по полимеризации н-бутилметакрилата при температуре 30 °С и результаты этих экспериментов. Используются следующие обозначения: N – нумерация экспериментов; I – инициатор; [I] – концентрация инициатора; E – энергия импульса; f – частота следования импульсов. Параметры L_1^{PLP} (длина цепи, соответствующая максимуму PLP пика), h_2 (высота распределения на длине цепи L_2) и площадь S_g , определенные по ММР (подробности в тексте), использованы для определения механизма обрыва цепи δ_1 и δ_2 по соотношениям (5.18) и (5.21), соответственно.

N	I	[I] ммоль·л ⁻¹	E мДж	f Гц	L_1^{PLP}	L_2	S_g	h_2	δ_1	δ_2
1	Darocur	26.8	10	1	2747	5195	340.9	0.0353	0.602	0.545
2	Darocur	29.3	20	0.91	3118	5768	318.9	0.0219	0.728	0.686
3	Darocur	29.3	30	2	1339	2767	225.0	0.0433	0.653	0.600
4	Darocur	29.3	30	3.33	808	1421	160.1	0.0612	0.554	0.483
5	Darocur	29.3	30	5	541	940	97.0	0.0561	0.545	0.472
6	MMMP	58.7	30	1	2789	5123	287.8	0.0267	0.651	0.599
7	MMMP	58.7	30	1	2963	5737	377.8	0.0284	0.713	0.672
8	MMMP	58.7	30	2	1390	2583	289.6	0.0585	0.609	0.552
9	MMMP	58.7	30	3	923	1767	189.5	0.0548	0.636	0.584
10	MMMP	58.7	30	3	907	1752	182.6	0.0565	0.610	0.555
11	MMMP	108.8	30	3	838	1477	75.2	0.0239	0.637	0.580
12	MMMP	108.8	30	3	830	1535	78.4	0.0225	0.687	0.639
13	MMMP	108.8	30	2	1222	2312	103.4	0.0229	0.629	0.576
14	MMMP	108.8	20	1	2574	4891	290.0	0.0225	0.751	0.714
15	MMMP	27.2	30	3	882	1572	265.9	0.0993	0.509	0.434
16	MMMP	27.2	30	1	2560	5058	600.7	0.0572	0.678	0.634
17	MMMP	27.2	30	1	2597	5277	763.6	0.0665	0.708	0.669
18	Darocur	26.8	10	1	2626	4689	567.1	0.0572	0.640	0.584
19	Darocur	16.0	20	1	2552	4631	276.7	0.0252	0.697	0.650
20	Darocur	32.0	20	2	1329	2608	367.3	0.0621	0.710	0.670
21	Darocur	32.0	20	3	808	1486	140.7	0.0416	0.687	0.639
22	Darocur	32.0	20	3	831	1559	136.4	0.0379	0.700	0.656
23	Darocur	22.8	30	1	3231	5830	568.7	0.0505	0.597	0.536
24	Darocur	22.8	30	2	1449	2681	203.2	0.0361	0.653	0.601
25	Darocur	8.2	30	2	1532	2852	393.2	0.0636	0.671	0.622

На основе вышеизложенных критерий 25 распределений из 107 выбраны как пригодные для определения механизма обрыва цепи. Детали этих экспериментов совместно с параметрами, найденными по ММР для определения δ , приведены в таблице 5.3. При этом механизм обрыва цепи определен с учетом (δ_2) и без учета (δ_1) зависимости констант роста и обрыва от длины цепи с использованием соотношений (5.18) и (5.21), соответственно. Разница между значениями δ_1 и δ_2 в среднем составляет 0.05. Этот результат свидетельствует о том, что метод HTRL-PLP-SEC-3 позволяет с удовлетворительной точностью определить механизм обрыва цепи по соотношению (5.18) даже для тех мономеров, для которых особенности зависимости от длины цепи кинетических констант не известны.

Конечное значение механизма обрыва цепи определено на основе значений δ_2 (Таблица (5.3)), так как они получены с учетом зависимости констант скоростей роста и обрыва от длины цепи. Усреднение этих значений приводит к среднему значению 0.6 со стандартной ошибкой средней ± 0.013 . Эта ошибка учитывает дисперсию значений δ , связанной с точностью нахождения L_1^{PLP} , L_2 и ω_2 по ММР. Учитывая значения погрешностей определения α и λ (± 0.03 и ± 0.007 , Глава 2 и 3), определено следующее конечное значение механизма обрыва $\delta = 0.60 \pm 0.03$ для полимеризации н-бутилметакрилата при 30°C.

Полученное значение механизма обрыва цепи согласуется со значениями, определенными другими исследователями для полимеризации н-бутилметакрилата. Оно немного выше значения $\delta = 0.53$ для полимеризации олигомеров-радикалов полибутилметакрилата при температуре 80 °C [420]. В то же время оно ниже значений $\delta = 0.75$ и 0.81 , полученных в работе [421] (метод гелеобразования) и [422] (радиоуглеродный метод измерения количества молекул инициатора на одну молекулу) для полимеризации н-бутилметакрилата при 25 и 60 °C, соответственно.

Сравнение показывает, что точность HTRL-PLP-SEC-3 метода не уступают другим методам, приведенными в работах [3, 5, 257, 410-417, 419-422]. Например, точность определения δ , полученное одним из наиболее точных методов, а именно, методом масс-спектроскопии в работе [417], была определена равной ± 0.1 , что уступает по точности определения константы HTRL-PLP-SEC-3 методом. Достоинством разработанного нами метода является и тот факт, что он может быть применен при наличии передачи цепи и ингибирования.

Таким образом, в данной работе разработаны новые лазерные методы определения механизма обрыва цепи при радикальной полимеризации. Проведен сравнительный анализ этих методов, и из них выбран HTRL-PLP-SEC-3 метод как наилучший, так как позволяет определить δ в условиях наличия в системе ингибирования и передачи цепи. Этот метод применен для определения механизма обрыва цепи для полимеризации метилметакрилата при температуре 23 °C и полимеризации н-бутилметакрилата при температуре 30 °C; константа получена равной 0.66 ± 0.07 и 0.60 ± 0.03 , соответственно.

5.4. Метод определения параметров для зависимости константы роста длинных радикалов от длины цепи

5.4.1. О зависимости константы скорости роста от длины цепи

Для коротких радикалов (до 10 мономерных звеньев) как экспериментальные [252, 423-424], так и теоретические [238, 425-426] исследования показали наличие сильной зависимости

константы роста цепи. В настоящее время является общепринятым описание этой зависимости соотношением (2.17) [238]. Нерешенной до сих пор остается проблема о зависимости для длинных радикалов. Эта проблема временами становилась предметом исследований; в качестве примера можно указать работы советских ученых [127,128], где использовали метод рассеяния при стационарной и нестационарной полимеризации для определения отношения констант k_p/k_t и k_p^2/k_t для последующего определения абсолютных значений k_p и константы обрыва цепи k_t . Было определено, что константа роста цепи для длинных радикалов для исследованных мономеров увеличивается с ростом цепи. Но, как показано в работе [267], такой подход определения зависимости k_p от длины цепи не является надежным. После появления точного и надежного PLP-SEC метода исследователи вновь обратились к данной проблеме, и метод был применен в работах [65-68, 251, 263] на примере полимеризации стирола и метилметакрилата. Результаты исследований показали, что если ММР измеряются с помощью ГПХ, то наблюдается заметная зависимость k_p от длины цепи для длинных радикалов [65-68,102]. Если же распределения получены с помощью МАЛДИ, то зависимость практически отсутствует [251, 263], при этом утверждается, что приборное уширение ГПХ является причиной “ложной” зависимости. С другой стороны, в работе [102] при применении нами 2PPLP-SEC-CLD метода было учтено приборное уширение при допущении, что σ не меняется по шкале $\log M$. Более того, такое изменение σ было учтено в работе [68], и, тем не менее, получено, что сохраняется заметная зависимость константы роста длинных радикалов от длины цепи для полимеризации стирола при 25 °С. Также в работе [68] указано, что результаты МАЛДИ исследований могут быть подтверждены влиянию эффектов массовой дискриминации длинных макромолекул, приводящей к мнимому отсутствию указанной зависимости. Таким образом, проблема зависимости k_p от длины цепи все еще является нерешенной и нуждается в дальнейшем исследовании.

В данной работе впервые исследуется зависимость константы роста длинных радикалов от длины цепи для полимеризации мономера из семейства акрилатов (метилакрилата (МА)). Следует отметить, что реализация предложенного в главе 2 2PPLP-SEC-CLD метода для полимеризации этих мономеров усложняется из-за наличия у акрилатов реакций, связанных ВМПП. Поэтому был разработан другой метод, изложенный ниже. Появлению этого метода предшествовало получение результатов экспериментов по применению PLP-SEC метода к полимеризации МА при температуре 25 °С. Эти эксперименты показали, что определяемые константы роста зависят заметно от частоты следования лазерных импульсов, и $L_1^{PLP}/L_2^{PLP} > 0.5$. Эти особенности экспериментальных данных и объяснены нами наличием зависимости константы роста длинных радикалов от длины цепи.

5.4.2. Суть метода

5.4.2.1 Соотношения для определения параметров зависимости константы роста от длины цепи

Эксперименты выполнены для двух частот следования импульсов лазерного излучения ($f = 1/t_d = 500$ и 250 Гц). Длины цепей, соответствующие двум максимумам на кривых дифференцирования распределений (L_1^{PLP} и $L_2^{\text{PLP}} \approx 2L_1^{\text{PLP}}$ от распределений, полученных при использовании частоты повторения импульсов 500 Гц; $L_1'^{\text{PLP}} \approx 2L_1^{\text{PLP}}$ и $L_2'^{\text{PLP}} \approx 4L_1^{\text{PLP}}$ - при использовании частоты 250 Гц) были применены для анализа. Для рассматриваемого интервала длин цепей $[L_1^{\text{PLP}}, 4L_1^{\text{PLP}}]$ вводится закон зависимости константы роста цепи, выраженный соотношением (2.33). При этом учитывается зависимость константы роста от длины цепи для ультракоротких радикалов в соответствии выражением (2.17) с использованием параметров зависимости из работы [241].

Далее предположим, что радикалы, созданные лазерным импульсом, имеет одну и ту же длину цепи L в момент времени t после их создания (пренебрегается уширением Пуассона этих радикалов). Интегрирование уравнения изменения длины цепи во времени (2.20) для начального условия $L|_{t=t_d} = L_1^{\text{PLP}}$ приводит к следующему выражению для изменения длины цепи в интервале $L_1^{\text{PLP}} \leq L \leq 4L_1^{\text{PLP}}$ [427]

$$L = \left(\left(L_1^{\text{PLP}} \right)^{1+\beta} + (1+\beta)U_0(t-t_d) \right)^{1/(1+\beta)}, \quad (5.22)$$

где $U_0 = [M] k_p^0$ и $t_d = 1/500$ с = 0.002 с. Уравнение (5.22) запишется в виде [427]

$$L = \left(\left(L_1^{\text{PLP}} \right)^{1+\beta} - (1+\beta)U_0 t_d + (1+\beta)U_0 t \right)^{1/(1+\beta)} = \left(L_p^{1+\beta} + (1+\beta)U_0 t \right)^{1/(1+\beta)}, \quad (5.23a)$$

где

$$L_p = \left(\left(L_1^{\text{PLP}} \right)^{1+\beta} - (1+\beta)U_0 t_d \right)^{1/(1+\beta)} \quad (5.23b)$$

является “виртуальной” длиной цепи, удовлетворяющей условию $L|_{t=0} = L_p$.

Справедливы следующие выражения для длин цепей L_i^{PLP} ($i = 1, 2$) и $L_j'^{\text{PLP}}$ ($j = 1, 2$), полученных из экспериментальных распределений при использовании частот повторения лазерных импульсов 500 и 250 Гц [427]:

$$L_i^{\text{PLP}} = \left(L_p^{1+\beta} + i(1+\beta)U_0 t_d \right)^{1/(1+\beta)}, \quad (5.24a)$$

$$L_j'^{\text{PLP}} = \left(L_p^{1+\beta} + 2j(1+\beta)U_0 t_d \right)^{1/(1+\beta)}. \quad (5.24b)$$

Соотношения (5.24) являются основой для выражений, предлагаемых ниже для определения констант k_p^0 и β . Так, для импульсно-периодического излучения при пренебрежении членом $L_p^{1+\beta}$ (то есть при выполнении условия $L_p^{1+\beta} \ll U_o(1+\beta)t_d$) выражения (5.24) перепишутся в виде [427]

$$\beta = \frac{\ln(L_2^{\text{PLP}} / L_1^{\text{PLP}})}{\ln(2) - \ln(L_2^{\text{PLP}} / L_1^{\text{PLP}})} \quad (5.25a)$$

$$k_p^0 = \frac{(L_1^{\text{PLP}})^{1+\beta}}{[M](1+\beta)t_d} = \frac{(L_2^{\text{PLP}})^{1+\beta}}{2[M](1+\beta)t_d} \quad (5.25b)$$

Далее использование соотношений (5.25) для определения параметров k_p^0 и β названо МСЗ-1 (модель – степенная зависимость) подходом.

Допустим, что значение L_p известно (оно оценено нами равным 3). Тогда по длинам цепи L_1^{PLP} и L_2^{PLP} , полученным в каждом эксперименте, значение β определяется путем решения трансцендентного соотношения [427]

$$L_p^{1+\beta} = 2(L_1^{\text{PLP}})^{1+\beta} - (L_2^{\text{PLP}})^{1+\beta} \quad (5.26a)$$

При этом k_p^0 находится по соотношению [427]

$$k_p^0 = \frac{(L_1^{\text{PLP}})^{1+\beta} - L_p^{1+\beta}}{[M](1+\beta)t_d} = \frac{(L_2^{\text{PLP}})^{1+\beta} - L_p^{1+\beta}}{2[M](1+\beta)t_d} \quad (5.26b)$$

Подход определения констант на основе соотношений (5.26) назван МСЗ-2 подходом.

Из соотношений (5.24) также получаются следующее выражение [427]:

$$2(L_1^{\text{PLP}})^{1+\beta} - (L_2^{\text{PLP}})^{1+\beta} = 2(L_1'^{\text{PLP}})^{1+\beta} - (L_2'^{\text{PLP}})^{1+\beta} \quad (5.27a)$$

для определения β путем численного решения. Это значение β используется для определения k_p^0 по соотношению [427]

$$k_p^0 = \frac{(L_2^{\text{PLP}})^{1+\beta} - (L_1^{\text{PLP}})^{1+\beta}}{[M](1+\beta)t_d} = \frac{(L_2'^{\text{PLP}})^{1+\beta} - (L_1'^{\text{PLP}})^{1+\beta}}{2[M](1+\beta)t_d} \quad (5.27b)$$

Такой подход определения констант модели назван МСЗ-3 подходом.

Следует выделить достоинство МСЗ-3 подхода – он не зависит от предыстории зависимости константы роста от длины цепи до L_1 , так как не используется никаких допущений относительно значения L_p . Несмотря на то, что такие допущения имеются для подходов МСЗ-1 и МСЗ-2, они также применены для исследования зависимости k_p от длины цепи, так как сравнение результатов от разных подходов позволяет в некоторой степени судить о значении

L_p , и, следовательно, о характере зависимости k_p в различных областях длин цепей. И применение всех трех подходов составляет основу предложенного здесь метода определения констант k_p^0 и β . Далее, этот метод будет называться PLP-SEC-CLD методом, акцентируя на то, что PLP-SEC метод в данном случае используется для исследования зависимости константы роста от длины цепи (CLD -chain length dependence).

5.4.2.2. Коррекция определяемых по MMP длин цепей

В главе 2 нами показано, что при применении PLP-SEC метода значения k_p , определяемые по максимуму на кривой дифференцирования распределений, могут заметно отличаться от “истинного” значения (отличие вплоть до 10 %) в зависимости от условий полимеризации. Так как константа роста и длина цепи связаны с соотношением (1), то длины цепей, соответствующие таким максимумам, нуждается также в коррекции для уточнения значений длин цепей L_i^{PLP} и L_j^{PLP} и для улучшения точности определения k_p^0 и β по вышеописанным соотношениям. Предложен и использован следующий подход для этой коррекции – для полимеризации исследуемого мономера строится модель, учитывающая реакции и факторы, влияющие на MMP, формируемые при импульсно-периодическом лазерном иницировании;

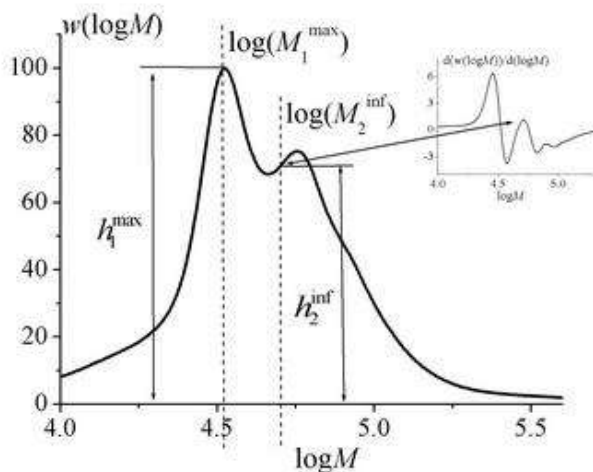


Рис.5.18. Определение h_2^{inf}/h_1^{max} по MMP. Высота h_1^{max} определяется для точки распределения, соответствующей максимуму первого пика, а высота h_2^{inf} находится для точки, соответствующей второму максимуму на кривой дифференцирования распределения.

- разрабатывается программа для расчетов MMP на основе модели и с учетом приборного (ГПХ) уширения;
- осуществляется аппроксимация экспериментального MMP расчетным распределением;

– определяются поправочные коэффициенты $g_1^c = (L_1^{PLP,in} - L_1^{PLP,out}) / L_1^{PLP,in}$ и $g_2^c = (L_2^{PLP,in} - L_2^{PLP,out}) / L_2^{PLP,in}$ от полученного при аппроксимации рассчитанного распределения ($L_1^{PLP,in}$ и $L_2^{PLP,in}$ - использованные при расчете длины цепей, $L_1^{PLP,out}$ и $L_2^{PLP,out}$ - длины цепей, полученные от первого и второго максимумов на кривой дифференцирования распределения);

- по значениям полученных поправочных коэффициентов g_1^c и g_2^c находятся скорректированные экспериментальные значения длин цепей $L_1^{PLP} = L_1^{PLP,exp} / (1 - g_1^c)$ и $L_2^{PLP} = L_2^{PLP,exp} / (1 - g_2^c)$, где $L_1^{PLP,exp}$ и $L_2^{PLP,exp}$ - длины цепей, соответствующие первому и второму максимумам на кривой дифференцирования экспериментального распределения.

Для обеспечения совпадения форм расчетного и экспериментального распределений при аппроксимации вводятся количественные характеристики форм этих распределений. При этом учтено, что экспериментальные распределения для полимеризации МА характеризуются тем, что первый пик в распределениях, сформированных при использовании обеих частот повторения импульсов (250 и 500 Гц), резко выражен. Поэтому длина цепи L_1^{max} , соответствующая максимуму первого пика в распределении, выбрана в качестве одной из характеристик. Вторая характеристика - отношение высот h_2^{inf}/h_1^{max} . Как показано на рис.5.18, высота распределения h_1^{max} является ординатой первого максимума распределения, а h_2^{inf} - ордината распределения, соответствующая молекулярной массе второго максимума на кривой дифференцирования распределения. Для классической модели радикальной полимеризации L_1^{max} и h_2^{inf}/h_1^{max} коррелируют с параметрами $y = k_p \rho t_d$ (ρ – концентрация радикалов в ФПК, создаваемых одним импульсом излучения) и $x = (k_p [M] t_d)^{0.5}$, введенными в [232] для характеристики форм ММР. В то же время, параметры L_1^{max} и h_2^{inf}/h_1^{max} более общие и могут применяться и к системам, для описания которых необходимо учитывать реакции, которых в классической модели отсутствуют. Таким образом, совпадение форм для двух распределений означает соответствие значений L_1^{max} и h_2^{inf}/h_1^{max} одного из распределений к значениям этих параметров другого распределения.

Следует обратить внимание также на другое обстоятельство. Использование ГПХ также вносит погрешность в определение значений L_1^{PLP} . Но вклад этой погрешности на точность определения k_p^0 и β сильно ослабляется по следующим причинам. Во-первых, точность определения констант зависит от отношения длин цепей L_1^{PLP} и L_2^{PLP} . Во-вторых, следует ожидать, что ГПХ оказывает примерно одинаковое влияние на рядом находящиеся области длин цепей L_1^{PLP} и L_2^{PLP} (эти области близки, так как для этого прибора распределение

проявляется в виде зависимостей от $\log(M)=\log(M_0)+\log(L)$, M_0 – молекулярная масса мономера). В-третьих, первые два пика на кривой дифференцирования распределения хорошо выражены и значения длин цепей, соответствующих максимумам на этой кривой определяются с высокой точностью. Подтверждением слабого влияния ГПХ на точность определения k_p^0 и β является и тот факт, что разброс экспериментальных значений этих констант от средних значений невелик, как это будет показано ниже.

4.3. Об *in silico* анализе PLP-SEC-CLD метода

Проведены *in silico* исследования для выяснения того, как различные факторы и условия полимеризации влияют на точность PLP-SEC-CLD метода. Для этого использованы три уровня моделирования. Константы для моделирования приведены в работе [427].

На первом уровне для полимеризации МА учитываются реакции, характерные для акрилатов (схема 4.1). Расчеты MMP проводились с использованием пакета программ PREDICI [76, 79]. Поэтому такое моделирование MMP было названо FM-PREDICI моделированием (FM -full model). Второй уровень моделирования – 3D моделирование, о котором уже говорилось в главе 2. Третий уровень моделирования – “классическое” моделирование на основе выражений (1.15). Для этого моделирования варьировались параметры $x = (k_p[M]t_d)^{0.5}$ и $y = k_t[R]t_d$ для достижения соответствия форм распределений при их аппроксимациях.

Получены следующие результаты с использованием *in silico* моделирования.

а) Проверено, как меняется параметр ГПХ уширения σ по шкале $\log M$. Для определения σ использовалась процедура, предложенная в работе [365]. В соответствии с этой процедурой, значение σ находится путем его варьирования с целью добиться соответствия ширины пика расчетного MMP на определенной высоте от первого максимума к соответствующей ширине экспериментального распределения. При этом формы распределений должны быть близки к друг другу (то есть значения $L_1^{\max}$ и $h_2^{\inf}/h_1^{\max}$ у расчетного распределения должны как можно лучше соответствовать соответствующим значениям у экспериментального MMP). Результаты FM-PREDICI моделирования показали, что значение σ практически не меняется в диапазоне $\log M$ от 4.46 до 4.72 и равно 0.04. Поэтому предположено, что это значение σ сохранится до $\log M = 5.00$, то есть остается постоянным во всем интервале $\log M$, соответствующим интервалу длин цепей $[L_1^{\text{PLP}}, 4L_1^{\text{PLP}}]$, внутри которого и исследуется зависимость константы роста от длины цепи.

б) Для того, чтобы избежать систематической погрешности при определении k_p^0 и β , исследовано влияние различных факторов на точность определения этих констант. Этими

факторами были увеличение температуры, неоднородность и нестационарность процессов в ФПК, степень неопределенности значений σ и δ (доля обрыва цепи диспропорционированием), необходимая точность значений $L_1^{\max}$ и $h_2^{\inf}/h_1^{\max}$ при аппроксимации. Распределения, рассчитанные путем 3D моделирования, использовались в качестве объектов аппроксимации распределениями, полученными в результате классического моделирования (*in silico* подход). Получено, что число лазерных импульсов должно быть не более 200, иначе точность определения k_p^0 сильно ухудшится из-за повышения температуры. Изменение значения σ (постоянного по шкале $\log M$) в пределах от 0.035 до 0.045 не сказывается на точности определения k_p^0 и β . Неопределенность в значении δ может быть причиной систематической погрешности в определении констант (для β до ± 0.03). В соответствии с литературными данными и вида экспериментальных распределений $\delta \leq 0.2$, поэтому использование распределений с $\delta = 0.1$ для аппроксимаций вносит погрешность меньше 0.01 при определении k_p^0 и β . Интересным является тот факт, что не требуется сильного совпадения значений $L_1^{\max}$ и $h_2^{\inf}/h_1^{\max}$ при аппроксимации распределений. Достаточно добиться совпадения в пределах $\pm 10\%$ для $L_1^{\max}$ и в пределах $\pm 5\%$ для $h_2^{\inf}/h_1^{\max}$; при этом погрешность при определении k_p^0 и β будет меньше 0.01. Также анализ показал, что зависимость константы обрыва от длины цепи и реакции, связанные с ВППЦП, не являются источниками заметной систематической погрешности при определении k_p^0 и β .

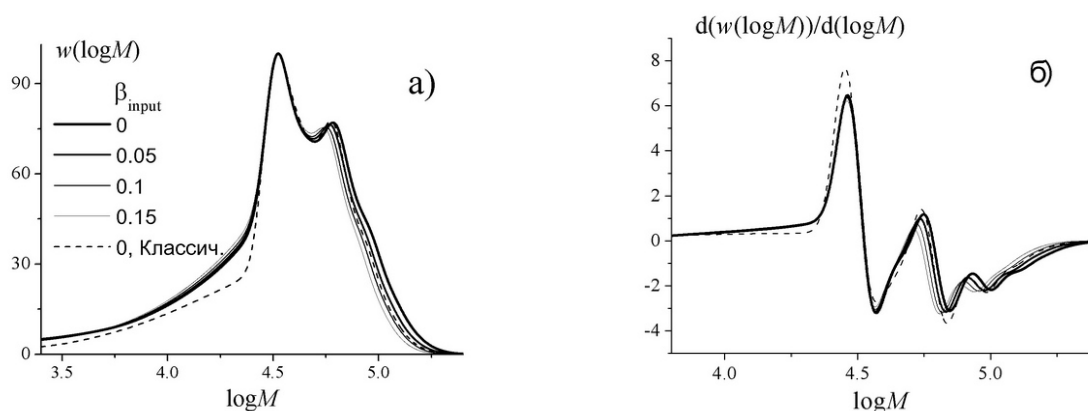


Рис. 5.19. - Распределения и кривые их (а) дифференцирования (б), рассчитанные для разных k_p^0 и β при применении FM-PREDICI и классического моделирования при иницировании полимеризации МА с $t_d = 0.002$ с.

Были смоделированы MMP, рассчитанные FM-PREDICI и классическим моделированием для одинаковых значений $L_1^{\max}$ и $h_2^{\inf}/h_1^{\max}$, но для разных k_p^0 и β . Пример

таких распределений приведен на рис. 5.19. Для достижения равных значений $L_1^{\max}$ и $h_2^{\inf}/h_1^{\max}$ концентрация радикалов, создаваемых одним импульсом излучения (ρ), выбрана равной 2.7×10^{-5} , 2.95×10^{-5} , 3.05×10^{-5} и 3.1×10^{-5} моль·л⁻¹, константа k_p^0 - 15 860, 20 290, 26 000 и 33 390 л·моль⁻¹·с⁻¹ для $\beta = 0, 0.05, 0.1$ и 0.15 , соответственно; остальные параметры взяты из работы [427]. Для классического моделирования подобраны $\chi = 2.243$ и $k_p = 15\,350$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Для всех распределений использованы $\sigma = 0.04$ и $\delta = 0.1$.

Равенство значений $L_1^{\max}$ и $h_2^{\inf}/h_1^{\max}$ означает, что каждое распределение из рис. 5.19 может быть рассмотрено как объект аппроксимации другими распределениями, или, что, то же самое, каждое распределение может быть использовано как результат аппроксимации любого другого распределения. Поэтому такие распределения (подобные рассчитаны и для $f = 250$ Гц) использованы для проверки справедливости MC3- m ($m = 1, 2$ и 3) подходов PLP-SEC-CLD метода. Проверка показала, что любая из рассмотренных FM-PREDICI моделей (отличие моделей от друг друга - использованные для расчетов разные значения k_p^0 и β) может быть использована для анализа экспериментальных распределений для всех трех подходов с высокой точностью. Интересно то, что классическое моделирование также может быть применено для анализа экспериментальных данных. Но в этом случае возможно внесение некоторой систематической погрешности при определении констант. Например, для β значение этой погрешности было найдено в пределах $0.01 \div 0.03$ для всех подходов PLP-SEC-CLD метода. Чтобы избежать такой погрешности, для моделирования экспериментальных распределений выбрана FM-PREDICI модель с $k_p^0 = 26\,000$ л·моль⁻¹·с⁻¹ и $\beta = 0.1$.

5.4.4. Результаты по применению PLP-SEC-CLD метода к экспериментальным данным

В таблице 5.4 приведены экспериментальные данные, использованные для определения параметров зависимости длинных радикалов от длины цепи для полимеризации МА при температуре 25 °С. Показаны частота следования (f) и количество (N_p) лазерных импульсов для каждого эксперимента. Учтена каждая инъекция образца в колонку ГПХ ($n = 1, 2$). Приведены следующие параметры, определенные по экспериментальным MMP: $h_2^{\inf}/h_1^{\max}$; значения $\log M_1$ и $\log M_2$, соответствующие двум первым максимумам на кривой дифференцирования MMP; отношение длин цепей $L_1^{\text{LP}}/L_2^{\text{LP}}$ ($L_1^{\text{LP}} = M_1/M_0$ и $L_2^{\text{LP}} = M_2/M_0$, где M_0 молекулярная масса мономера) и значение k_p , найденное в соответствии с процедурой PLP-SEC метода. Параметры g_1^c и g_2^c определены по MMP, рассчитанному с использованием FM-PREDICI моделирования и являющемуся результатом аппроксимации экспериментального распределения.

В соответствии с данными из таблицы 5.4 для всех 20 использованных экспериментальных распределений (показаны на рисунках 5.20 и 5.21) получено отношение L_1^{LIP}/L_2^{LIP} , заметно превышающее ожидаемое значение 0.5. К тому же значения k_p , определенные по PLP-SEC методу при использовании частоты повторения лазерных импульсов 500 Гц заметно превышают те, которые найдены при использовании частоты 250 Гц. Как было сказано ранее, эти данные объясняются нами зависимостью k_p от длины цепи.

Таблица 5.4. Экспериментальные данные, использованные для определения параметров зависимости длинных радикалов от длины цепи для полимеризации МА при температуре 25 °С.

N	f Гц	N_p	n	h_2^{inf}/h_1^{max}	$\log M_1$	$\log M_2$	L_1^{LIP}/L_2^{LIP}	k_p л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	g_1^c	g_2^c
1	500	100	1	0.66	4.4568	4.7127	0.555	15116	0.05197	0.07612
2	500	100	2	0.67	4.4567	4.7155	0.551	15112	0.05197	0.07612
3	500	125	1	0.65	4.4586	4.7178	0.551	15178	0.05197	0.07612
4	500	125	2	0.65	4.4709	4.7310	0.549	15614	0.05197	0.07612
5	500	150	1	0.72	4.4560	4.7144	0.552	15088	0.05077	0.07399
6	500	150	2	0.73	4.4677	4.7278	0.549	15500	0.05077	0.07399
7	500	175	1	0.77	4.4337	4.6866	0.559	14333	0.04661	0.07035
8	500	175	2	0.76	4.4611	4.7173	0.554	15266	0.04661	0.07035
9	500	200	1	0.72	4.4586	4.7168	0.552	15178	0.05077	0.07399
10	500	200	2	0.72	4.4565	4.7131	0.554	15105	0.05077	0.07399
11	250	100	1	0.45	4.7204	4.9683	0.555	13867	0.07100	0.109241
12	250	100	2	0.44	4.7352	4.9881	0.559	14348	0.07100	0.109241
13	250	125	1	0.54	4.7206	4.9712	0.562	13874	0.06735	0.106571
14	250	125	2	0.54	4.7232	4.9743	0.561	13957	0.06735	0.106571
15	250	150	1	0.52	4.7230	4.9732	0.562	13951	0.06735	0.106571
16	250	150	2	0.52	4.7202	4.9713	0.562	13861	0.06735	0.106571
17	250	175	1	0.66	4.7080	4.9548	0.567	13477	0.05872	0.104511
18	250	175	2	0.65	4.7165	4.9634	0.566	13743	0.05872	0.104511
19	250	200	1	0.62	4.7259	4.9783	0.559	14044	0.06110	0.104305
20	250	200	2	0.62	4.7185	4.9661	0.565	13807	0.06110	0.104305

Как было сказано выше, частью метода является необходимость аппроксимации экспериментальным распределений расчетными. *In silico* анализ показал, что лучше всего для этих аппроксимаций использовать распределения, рассчитанные FM-PREDICI моделированием. При аппроксимациях варьировались значения ρ и k_p^0 для достижения соответствия значений L_1^{max} и h_2^{inf}/h_1^{max} у расчетных и экспериментальных распределений. При этом экспериментальные распределения сгруппированы по близким значениям h_2^{inf}/h_1^{max} (приведены в таблице 5.4); и для

каждой группы найдено одно расчетное распределение в результате аппроксимации. Использовано одно значение $k_p^0 = 26\,000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для всех расчетных распределений, так как оно приводит к $L_1^{\max}$, совпадающим удовлетворительно экспериментальным значениям. Результаты аппроксимации распределений приведены на рис. 5.20 и 5.21. При этом для FM-PREDICI моделирования распределений на рис. 5.20 значение ρ было выбрано равным 5×10^{-5} (а), 3.0×10^{-5} (б) и $4.0 \times 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (в). А для распределений на рис. 5.21 – 6.5×10^{-5} (а), 5.0×10^{-5} (б), 2.5×10^{-5} (в) и $3 \times 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (г).

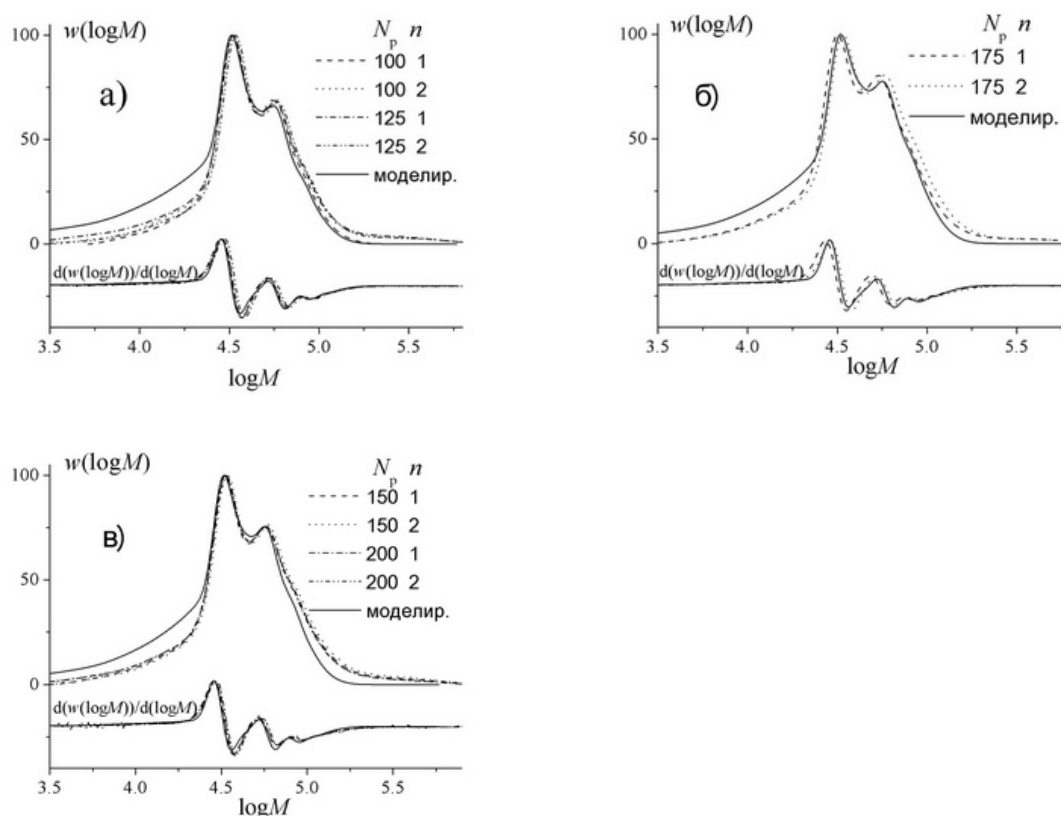


Рис. 5.20. Экспериментальные и смоделированные ММР с соответствующими кривыми их дифференцирования для полимеризации МА при температуре 25 °С при облучении ФПК с частотой 500 Гц с разным количеством лазерных импульсов N_p . Тот же самый образец был использован для двух инъекций в колонку ГПХ (n). Экспериментальные ММР сгруппированы по значениям $h_2^{\text{inf}} / h_1^{\text{max}}$ (приведены в таблице 5.4).

Как видно на рис. 5.20 и 5.21, части рассчитанных и экспериментальных распределений до первого пика плохо совпадают (что свидетельствует о том, что кинетические параметры для обрыва цепи, взятые из литературы не совсем точны), но для важных и информативных частей распределений после первого пика имеет место хорошее совпадение не только самих распределений, но и кривых их дифференцирования. По расчетным распределениям, полученным в результате аппроксимации, определялись корректирующие параметры g_1^c и g_2^c ,

значения которых приведены в таблице 5.4. С использованием этих параметров уточнялись длины цепей, необходимых для применения PLP-SEC-CLD метода. При применении МС3-1 и МС3-2 подходов получены 20 экспериментальных значений β и k_p^0 (по одному на одно распределение). А применение МС3-3 подхода дало 100 экспериментальных значений этих параметров (так как в соответствии с соотношением (10) каждая пара L_1^{PLP} и L_2^{PLP} , полученная для частоты повторения импульсов 500 Гц, комбинируется с 10 парами L_1^{PLP} и L_2^{PLP} , найденными для частоты 250 Гц).

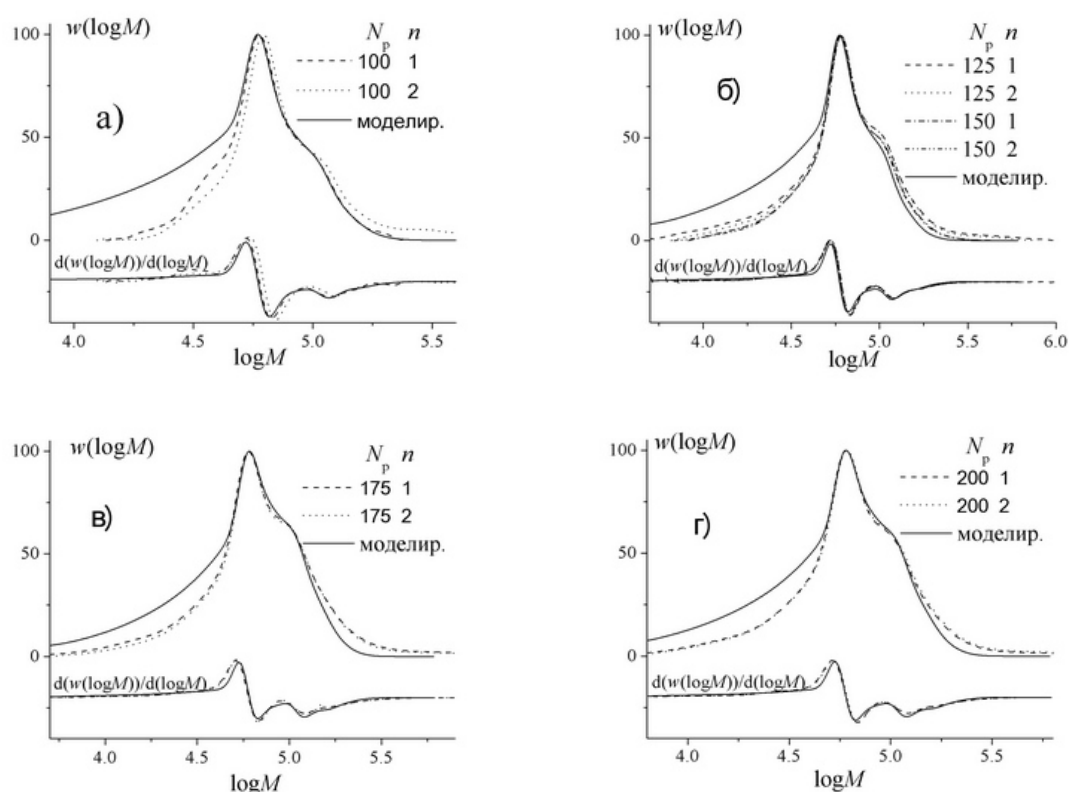


Рис. 5.21. То же самое, что в подписи к рис. 5.20 за исключением используемой частоты излучения, равной 250 Гц.

Таблица 5.5. Параметры k_p^0 и β , определенные при применении различных подходов PLP-SEC –CLD метода для полимеризации МА при температуре 25 °С.

Подход	β	k_p^0 , л·мол ⁻¹ ·с ⁻¹
МС3-1	0.119 ± 0.002	28700 ± 200
МС3-2	0.120 ± 0.002	28900 ± 200
МС3-3	0.116 ± 0.002	28200 ± 300

В результате статистической обработки полученных значений β и k_p^0 , их средние значения с погрешностями для каждого подхода приведены в таблице 5.5. Отметим хорошее совпадение

средних значений параметров, полученных разными подходами ($\beta \approx 0.12$ и $k_p^0 \approx 29\,000$ л·моль⁻¹·с⁻¹), а также то, что погрешности для этих средних малы (0.002 для β и 300 л·моль⁻¹·с⁻¹ для k_p^0). В то же время следует указать, что в соответствии анализом *in silico* систематическая погрешности не может быть меньше, чем 0.01 и 2000 л·моль⁻¹·с⁻¹ для β и k_p^0 , соответственно. Поэтому конечный результат для значений β и k_p^0 следующий: $\beta = 0.12 \pm 0.01$ и $k_p^0 = 28000 \pm 2\,000$ л·мол⁻¹·с⁻¹ для полимеризации МА при температуре 25 °С. Следует подчеркнуть, что, во-первых, в качестве конечного результата выбраны значения β и k_p^0 , полученные для подхода ТСЗ-3, так как этот подход независим от того, какая зависимость константы роста была до длины цепи 350. Во-вторых, полученный результат верен только для интервала длин цепи $350 \leq L \leq 1200$, как показано сплошной линией на рис.5.22.

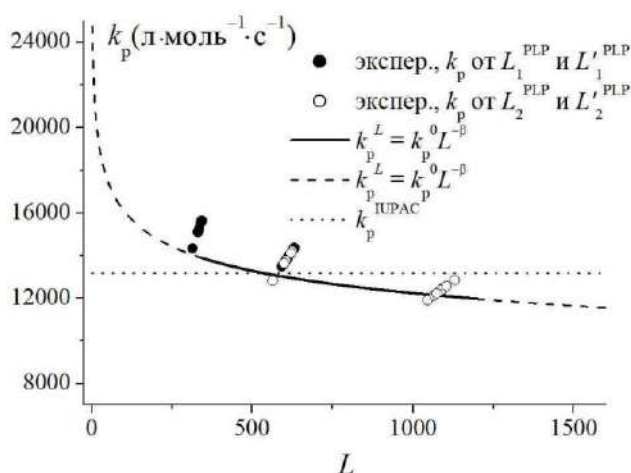


Рис. 5.22. Зависимость $k_p^L = k_p^0 L^{-\beta}$ (показана сплошной линией для интервала длин цепей $350 \leq L \leq 1200$ и штрихованной линией за пределами этого интервала) для $\beta = 0.12$ и $k_p^0 = 28000$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Экспериментальные значения k_p , определенные от L_1^{PLP} и $L_1'^{\text{PLP}}$ по PLP-SEC методу показаны заполненными кружками, а определенные от L_2^{PLP} и $L_2'^{\text{PLP}}$ - полными кружками. Точечной линией показано значение k_p , рекомендованное ИЮПАК (13130 л·моль⁻¹·с⁻¹).

Близость значений значения β и k_p^0 , полученных от подходов МСЗ-1 и МСЗ-3, говорит о том, что значение L_p действительно мало, и наша приближенная оценка $L_p = 3$ верна.

Помимо зависимости $k_p^L = k_p^0 L^{-\beta}$ (рассчитанной для $\beta = 0.12$ и $k_p^0 = 28000$ л·моль⁻¹·с⁻¹) на рис. 5.22 приведены экспериментальные значения константы роста, определенные по PLP-SEC методу. Полными символами показаны значения, найденные по первому максимуму на

дифференциальной кривой распределения (то есть, используя L_1^{PLP} и $L_1'^{\text{PLP}}$); среднее константа от этих значений равна $14500 \pm 200 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, что на 10% больше, чем ИЮПАК константа, равная $13130 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ [22]. Если учитывать константы, определенные по второму максимуму на дифференциальной кривой распределения (то есть, используя L_2^{PLP} и $L_2'^{\text{PLP}}$), то средняя константа уменьшится до $13800 \pm 200 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, что ближе к ИЮПАК константе. Этот пример подтверждает, что ИЮПАК константа является усредненной величиной, учитывающей влияния зависимости k_p от длины цепи, формы распределения и т.д. И зависимость Аррениуса, приведенная в ИЮПАК работе [22], получена на основе таких средних величин.

Таким образом, в данной работе разработан новый PLP-SEC-CLD метод для исследования зависимости константы роста длинных радикалов от длины цепи для радикальной полимеризации. Для зависимости (2.23) получены новые соотношения для определения параметров k_p^0 и β ; по этим новым соотношениям предложены три подхода для определения этих параметров. Необходимой частью метода является моделирование MMP и аппроксимация экспериментальных распределений рассчитанными для коррекции длин цепей, определяемых по PLP-SEC методу. Проведенный *in silico* анализ с использованием классического, 3D и FM-PREDICI моделирований показал, что при применении PLP-SEC-CLD метода FM-PREDICI моделирование позволяет определять β и k_p^0 с высокой точностью. Впервые PLP-SEC-CLD метод реализован экспериментально для полимеризации МА при температуре 25°C . Обнаружена заметная зависимость константы роста длинных радикалов от длины цепи для этой полимеризации; значения констант β и k_p^0 определены равными 0.12 ± 0.01 и $28000 \pm 2\,000 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, соответственно, для интервала длин цепи $350 \leq L \leq 1200$, без всяких допущений о зависимости k_p от длины цепи за пределами этого интервала.

Сравнительный анализ показывает, что 3 метода – (1) метод группы Olaj [65-68, 251, 263] при условии учета уширения пиков, (2) 2PPLP-SEC-CLD метод и (3) PLP-SEC-CLD метод – могут определить параметры степенной зависимости константы роста от длины цепи с высокой точностью в соответствующих областях применения этих методов в предположении, что уровень калибровки ГПХ настолько высока, что не привносит кажущую зависимость k_p от длины цепи. Тем не менее, следует указать, что 2PPLP-SEC-CLD метод позволит точнее определить эти параметры, так как параметры определяются от пиков, полученных в идентичных экспериментальных условиях. Достоинством PLP-SEC-CLD метода является его применимость в условиях, близких к предельным режимам полимеризации (режимы сильного и

слабого обрыва цепи) и при наличии реакций, связанных с внутримолекулярной передачей цепи, в отличие от метода группы Olaj. Теоретически применимость и точность 2PPLP-SEC-CLD метода в различных условиях и при наличии дополнительных реакций не должна уступать PLP-SEC-CLD метода, но подтверждение этой возможности нуждается в дополнительном исследовании.

Выводы к главе 5

1. Разработан новый FT-PLP-SEC метод определения констант скоростей ВМПП (k_{bb}) и роста третичного радикала (k_p^t) для радикальной полимеризации акрилатов по зависимости константы скорости роста цепи, определенной по PLP-SEC методом, от частоты следования лазерных импульсов. Метод реализован экспериментально для полимеризации н-бутилакрилата при температурах -10, 0, 10, 20 и 30 °С, и определены параметры Аррениуса: $A(k_{bb}) = 4.84 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ и $E_a(k_{bb}) = 31.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $A(k_p^t) = 1.52 \times 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $E_a(k_p^t) = 28.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для k_p^t эти параметры определены впервые.
2. Разработан новый T-FT-PLP-SEC метод определения константы передачи цепи на выбранный агент для радикальной полимеризации по зависимости особенностей ММР, формируемых при инициировании импульсно-периодическим лазерным излучением, от частоты следования лазерных импульсов в присутствии агента передачи цепи. Метод реализован экспериментально для полимеризации н-бутилметакрилата в присутствии н-додецилмеркаптана как агента передачи цепи при температурах -11, 0, 20 и 40 °С; параметры Аррениуса получены равными: $A(k_{тА}) = (2.2 \pm 0.6) \times 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $E_a(k_{тА}) = 22.1 \pm 0.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
3. Разработаны новые методы (HTRL-PLP-SEC-1, HTRL-PLP-SEC-2 и HTRL-PLP-SEC-3) для определения механизма обрыва цепи по ММР, формируемым при импульсно -периодическом лазерном инициировании радикальной полимеризации в режиме сильного обрыва цепи. Сравнительный анализ этих методов показал, что PLP-HTRL-SEC-3 метод является наилучшим как по точности, так и по надежности, и может быть применен в присутствии ингибирования и передачи цепи. Метод реализован экспериментально для полимеризации метилметакрилата при температуре 23 °С и для полимеризации н-бутилметакрилата при температуре 30 °С; значения δ получены равными 0.66 ± 0.07 и 0.60 ± 0.03 , соответственно.
4. Разработан новый PLP-SEC-CLD метод для исследования зависимости константы роста длинных радикалов от длины цепи для радикальной полимеризации. В этом методе определяются параметры зависимости константы роста длинных радикалов от длины цепи,

выраженной соотношением $k_p^L = k_p^0 L^{-\beta}$ по полученным впервые соотношениям. Метод реализован экспериментально для полимеризации метилакрилата при температуре 25 °С, и значения параметров определены равными $\beta = 0.12 \pm 0.01$, $k_p^0 = 28000 \pm 2\,000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ в области длин цепей $300 \leq L \leq 1200$.

5. Предложен МСТ-PLP-SEC метод нахождения констант внутримолекулярной передачи цепи и роста третичного радикала по зависимости измеряемой по PLP-SEC методу константы роста цепи от концентрации мономера для полимеризации акрилатов.

ГЛАВА 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В первой части этой главы будут представлены краткое описание использованных в экспериментах веществ (инициаторы, мономеры и т.д.). При этом речь идет как об экспериментах, в проведении которых участвовал автор этой диссертации, так и о тех, результаты которых он использовал как соавтор публикаций. Во второй части приводятся детали экспериментов, выполненных с использованием предложенных в данной диссертации методов определения кинетических параметров радикальной полимеризации. При этом описываются только те эксперименты, в проведении которых принимал участие автор этой диссертации.

6.1. Используемые в экспериментах вещества

Инициаторы

2,2-диметокси-2-фенилацетофенон (DMPA, $C_{16}H_{16}O_3$, 99 %, Sigma Aldrich)

2-метил-4-(метилтио)-2-морфолино-пропиофенон (MMMP, $C_{15}H_{21}NO_2S$, 98%, Sigma Aldrich)

2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-он (Darocur 1173, $C_{10}H_{12}O_2$, 97%, Sigma Aldrich)

Фенил-2,4,6-триметилбензоилфосфинат лития (LiTPO, $C_{16}H_{16}O_3PLi$, Institute of Applied Synthetic Chemistry, Vienna University of Technology, Австрия)

3-амино-3-метилбутаннитрил (Vazo 67, $C_5H_{10}N_2$, 98%, DuPont, США)

2,2-азобис (2,4-диметилвалеронитрил) (Vazo 52, $C_{14}H_{24}N_4$)

трет-бутилпероксиацетат (ТВРА, $C_6H_{12}O_3$, 75% в растворе спирта, Arkema)

трет-бутилпероксиоктат (ТВРОС, $C_{12}H_{24}O_3$)

ди-трет-бутилпероксид (DTBP, $C_8H_{18}O_2$, 95%, Sigma Aldrich)

1,1,1-трис(гидроксиметил)пропан (TMP, $C_6H_{14}O_3$, Acros Organics)

Мономеры

Акриламид ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$, > 99 %, Sigma Aldrich)

Акриловая кислота ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, 99 %, с 200 ppm ингибитора МЭГ, Sigma Aldrich)

[2-(Акрилоилокси)этил]триметиламмония хлорид (ТМАЕМС, ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NCl}$, в 84 %wt растворе с водой, Sigma-Aldrich)

n-бутилакрилат ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, >99.5%, с 20÷60 ppm ингибитора МЭГ, Fluka Chemie)

n-бутилметакрилат ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, >99.5%, с 20÷30 ppm ингибитора МЭГ, Fluka Chemie)

Глицидол ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, Acros Organics)

Винилацетат ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, 99%, с 3÷20 ppm ингибитора МЭГ, Fluka Chemie)

Метилакрилат ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, 99%, с 10÷50 ppm ингибитора МЭГ, Sigma-Aldrich)

Метилметакрилат ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, 99%, с 10÷50 ppm ингибитора МЭГ, Fluka Chemie)

[2-(Метакрилоилокси)этил]триметиламмония хлорид (ТМАЕМС, ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ClNO}_2$, в 84 %wt растворе с водой, Sigma-Aldrich)

3-(Метакрилоиламинопропил)триметиламмония хлорид (MARTAC, ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}$, в 50 %wt растворе с водой, Sigma-Aldrich)

2-Этилгексилакрилат ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 99.5%, с 20 ppm ингибитора МЭГ, Arkene)

Агенты передачи цепи

Катализатор кобалоксим ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{Co}$, DuPont, Австралия)

Додецилмеркаптан ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}$, 97%, Fluka Chemie)

Растворители

Бензол (C_6H_6)

Метанол (CH_4O , особо чистый, Fluka Chemie)

Метилэтилкетон ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, 99,5%, Celanese Corporation, США)

Ароматические углеводороды, смесь ксилола (C_8H_{10} , 79,5%) и этилбензола (C_8H_{10} , 79,5%)

Ингибиторы

Монометилловый эфир гидрохинона (МЭГ, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$, Sigma Aldrich)

6.2. Описание деталей экспериментов

Все эксперименты, о которых идет ниже речь, были выполнены в возглавляемой профессором Michael Buback группе Технической и Макромолекулярной Химии Геттингенского Университета, где мне посчастливилось работать многократно в качестве приглашенного ученого.

При выполнении всех экспериментов для инициирования полимеризации использовался импульсный эксимерный лазер LPX 210i (Lambda Physik; XeF, 351 нм; максимальная энергия в импульсе (E_p^{max}) = 320 мДж; максимальная частота следования лазерных импульсов (f^{max}) = 100 Гц; длительность импульса (τ_{imp}) = 20 нс).

6.2.1. Применение 2PPLP-SEC-CLD метода

Метилметакрилат очищали от ингибитора МЭГ перегонкой при пониженном давлении в присутствии K_2CO_3 и подвергали стандартной процедуре очистки от кислорода (три цикла замораживания/оттаивания) для удаления растворенного кислорода. В атмосфере аргона в очищенный мономер добавляли фотоинициатор Darocur 1173 (концентрация $4 \text{ ммоль} \cdot \text{L}^{-1}$), и в полученную смесь помещали в оптическую кювету с длиной пути 10 мм. С помощью термостата смесь в кювете доводили до температуры 23 °С. Такая же температура кюветы поддерживалась термостатом при облучении смеси лазерными импульсами (использовался лазер LPX 210i) в течение 2 минут. Относительная конверсия мономера в полимер при таком инициировании полимеризации метилметакрилата была меньше 0.5%. 2-х импульсное периодическое инициирование было достигнуто при использовании внешнего генератора импульсов (Philips, PM5785).

После облучения смесь переливали в сосуд с метанолом, куда добавляли ингибитор МЭГ для предотвращения дальнейшей полимеризации. Метанол выпаривался, и оставшийся в сосуде полимер анализировался с использованием ГПХ, состоящей из насоса Waters (модель 515 ВЭЖХ), трех колонок PSS SDV 105, 103 и 102A° и рефрактометра Waters (модель 2410). Этот анализ производился при температуре 30 °С с использованием тетрагидрофурана в качестве элюента. Калибровку молекулярной массы осуществляли с помощью полиметилметакрилатных (PMMA) стандартов ($K = 9.44 \cdot 10^{-3} \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$, $a = 0.719$ [40]).

6.2.2. Применение АЕ-PLP-SEC метода

Так как в фотополимерной композиции, как и в предыдущем параграфе, в качестве мономера и инициатора также были метилметакрилат и Darocur 1173, были использованы те же процедуры очистки мономера от примесей (от МЭКа и кислорода). Применялись те же подходы при осуществлении экспериментов при определенной температуре с применением таких же кювет, а также при использовании в конце экспериментов МЭГ (для предотвращения полимеризации) и метанола (для выделения полимера из фотополимерной композиции). Для получения ММР были применены та же самая ГПХ, и были использованы те же PMMA стандарты.

Вместе с тем следует выделить следующие особенности экспериментов, связанные с полимеризацией в режиме сильного обрыва цепи. Для этих экспериментов, проводимых при температуре 23 °С, концентрация инициатора, энергия излучения в импульсе и частота следования импульсов были выбраны равными $10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, 20 мДж, и 1 Гц, соответственно. Для того, чтобы конверсия мономера в полимер не превышала 0.5 %, для облучения фотополимерной композиции использовалось не более 180 лазерных импульсов.

6.2.3. Применение FT-PLP-SEC метода

Бутилакрилат был пропущен через колонку с очистителем от ингибитора для удаления МЭГ и был подвергнут стандартной процедуре очистки от кислорода (три цикла замораживания/оттаивания). Инициаторы DMPA или МММР добавлялись в мономер в атмосфере аргона; при этом концентрации инициаторов варьировались в диапазоне $(5 - 16) \times 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Также в атмосфере аргона смесь из инициатора и мономера наливалась в ячейку QS110 (Hellma-Worldwide) с оптической длиной пути 1 см. Эта ячейка со смесью,

закрытая герметично, охлаждалась или нагревалась до необходимой температуры (–10, 0, 10, 20 и 30 °C), а затем облучалась импульсным излучением лазера LPX 210i. Число импульсов варьировались в диапазоне 20-50 импульсов, частота импульсов – от 3 до 100 Гц, а энергия импульсов – от 5 до 30 мДж. При таких условиях полимеризации конверсия мономера в полимер не превышала 0.5%. В одной серии экспериментов варьировалась только частота следования лазерного излучения, а концентрация инициатора и энергия излучения не менялись для того, чтобы поддержать постоянной концентрацию радикалов, создаваемых одним лазерным импульсом. После облучения смесь помещалась в сосуд с ингибитором МЭГ (для предотвращения полимеризации) и с метанолом (для выделения полимера путем его осаждения). Мономер и метанол удалялись путем выпаривания в вакууме из замороженной при низкой температуре смеси.

Измерение хроматограмм проводился при температуре 35 °C с использованием тетрагидрофурана в качестве элюента (скорость тока 1 мл·мин⁻¹) на гель-проникающем хроматографе, который состоял из насоса Waters HPLC (модель 515), автоматического пробоотборника JASCO AS-2055-plus, трех колонок PSS SDV (размеры частиц – 5 мкм; размеры пор – 10⁵, 10³ и 10² Å) и измерителя показателя преломления Waters (модель 2410). Хроматограф был прокалброван узкодисперсным полистирольным стандартом ($M_p = 410 - 2\,000\,000$ г·моль⁻¹, PSS, Mainz). Полученные хроматограммы использовались для получения конечного молекулярно-массового распределения методом универсальной калибровки при помощи соотношения Марка-Куна-Хаувинка для полибутилакрилата ($K = 1.22 \cdot 10^{-2}$ мл·г⁻¹, $a = 0.7$) [40]. При работе с хроматограммами и с распределениями использовался пакет программ WinGPC (PSS, Mainz).

6.2.4. Применение ТА-FT-PLP-SEC метода

Были проведены практически те же самые процедуры, что и в параграфе 6.2.3 для очищения *n*-бутилметакрилата от различных примесей (МЭГа и кислорода). Помимо тех же самых инициаторов (Darocur 1173 или МММР с концентрациями в пределах $5 \div 16 \times 10^{-3}$ моль·л⁻³) в *n*-бутилметакрилат добавляли агент передачи цепи – додесилмеркаптан (2.0÷4.0 %). Что и в параграфе 6.2.3, использовались тот же лазер и те же самые кюветы, а также те же самые процедуры при проведении экспериментов для определенной температуры и для получения полимера после экспериментов. Так же для получения ММР использовался тот же самый гель-проникающий хроматограф; при этом применялся метод универсальной калибровки при помощи соотношения Марка-Куна-Хаувинка для полибутилметакрилата ($K = 1.48 \cdot 10^{-2}$ мл·г⁻¹, $a = 0.664$) [407].

Следует указать на отличительные особенности экспериментов по полимеризации *n*-бутилметакрилата. Эти эксперименты были проведены при температурах 11, 0, 20 и 40 °С. При этом число импульсов варьировались в диапазоне 100-200 импульсов, частота импульсов - от 6 до 100 Гц, а энергия импульсов - от 5 до 30 мДж. При таких условиях полимеризации в каждом эксперименте конверсия мономера в полимер не превышала 0.5%.

6.2.5. Применение HTRL-PLP-SEC методов

Механизм обрыва цепи для полимеризации метилметакрилата определялся одновременно с параметром α_L для зависимости константы обрыва от длины цепи по ММР. Поэтому описание деталей экспериментов и получения ММР для определения этой константы идентично тому, что приведено в параграфе 6.2.2.

Подготовка *n*-бутилметакрилата к экспериментам (очищение от примесей), добавление тех же инициаторов, способы проведения экспериментов при температуре 30 °С, получения полибутилметакрилата и измерения ММР на ГПХ ничем не отличаются от процедур, описанных в параграфе 6.2.4. Вместе с тем следует указать следующие отличительные особенности проведения данных экспериментов. Во-первых, используемые кюветы QS110 (Hellma-Worldwide) имели оптическую длину пути 0.2 см, достигая тем самым слабого изменения концентрации радикалов ρ в направлении излучения. Во вторых, число лазерных импульсов варьировались в диапазоне от 25 до 100, частота импульсов - от 0.5 до 10 Гц, а энергия импульсов - от 3 до 30 мДж. При таких условиях полимеризации в каждом эксперименте конверсия мономера в полимер не превышала 0.5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В данной диссертации представлены результаты исследований, направленных на улучшение точности и надежности определения кинетических параметров радикальной полимеризации. Для достижения этой цели усовершенствованы наиболее востребованные и разработаны новые методы для нахождения этих параметров с их экспериментальной реализацией. Кинетические параметры необходимы для надежного и достоверного моделирования кинетики радикальной полимеризации; такое моделирование, в свою очередь, необходимо для конструирования реакторов, оптимизации промышленных технологий, сокращения времени и затрат, минимизации влияния токсичных материалов и т.д. при производстве высококачественных полимерных материалов. Актуальность таких исследований подчеркнута и на международном уровне созданием в 1987 году в отделе *Polymer Division* ИЮПАК подкомитета *Subcommittee on "Modeling of Polymerization Kinetics and Processes"* для решения проблем, связанных с моделированием радикальной (co) полимеризации. В настоящее время основное внимание подкомитета уделено определению в достаточной степени надежных и точных констант скоростей различных реакций, протекающих на начальной стадии радикальной полимеризации наиболее востребованных мономеров.

А. Для решения задач данной диссертации получены новые математические выражения и разработаны новые подходы для численного моделирования молекулярно-массовых распределений, формируемых при инициировании радикальной полимеризации короткими импульсами лазерного излучения. Особенности этих распределений позволяют определять не только константу роста цепи по известному PLP-SEC методу, но и другие константы радикальной полимеризации.

Следует выделить полученные в работе математические выражения для расчета ММР при импульсно-периодическом лазерном инициировании радикальной полимеризации

- в режиме сильного обрыва цепи с учетом зависимости кинетических констант от длины цепи для реакций классической модели;
- в псевдостационарном приближении, как для классической модели, так и для моделей с учетом дополнительно по отдельности реакции передачи цепи, непрерывной составляющей вещественного инициирования, реакций внутримолекулярной передачи цепи и повторного инициирования.

Разработаны подходы для численного моделирования ММР

- с учетом геометрии фотополимерной композиции в эксперименте, нестационарных и неоднородных процессов в фотополимерной композиции, связанных с поглощением

излучения, с явлениями выделения и переноса теплоты, с изменениями во времени и в пространстве кинетических параметров, температуры, концентраций инициатора и мономера; этот подход, реализованный в программе на языке ФОРТРАН, был использован для решения различных задач для полимеризации шести мономеров;

- с учетом зависимости кинетических констант от длины цепи, как для реакций классической модели полимеризации, так и для учитываемой дополнительно реакции ингибирования при иницировании произвольной последовательностью лазерных импульсов.

Б. Разработанные в работе подходы для исследования кинетики радикальной полимеризации использовались для улучшения и оптимизации наиболее востребованных методов определения кинетических параметров радикальной полимеризации. Следует выделить следующие результаты, полученные для повышения точности и надежности нахождения этих параметров.

- Для PLP-SEC метода определения константы роста цепи
 - определены пределы применимости в условиях полимеризации в режимах слабого и сильного обрыва цепи;
 - предложено преобразование распределения, позволяющее визуализировать в нем периодическую структуру, невидимую при традиционном подходе использования этого распределения;
 - впервые путем моделирования исследовано влияние повышения температуры в фотополимерной композиции на точность определения k_p , и сформулированы рекомендации для нахождения константы с приемлемой точностью ($\pm 10\%$) при наличии этого повышения;
 - получено соотношение для константы скорости роста, определяемой по PLP-SEC методу при наличии зависимости этой константы от длины цепи;
 - предложено n -импульсное периодическое иницирование полимеризации, существенно улучшающее возможности PLP-SEC метода при определении константы роста цепи.

- Для метода определения константы внутримолекулярной передачи цепи на полимер по уровню разветвления цепей получено соотношение для этой передачи, учитывающее конверсию мономера в полимер и, поэтому, позволяющее находить эту константу с удовлетворительной точностью. Впервые с этой целью соотношение применено к экспериментальным данным для полимеризации n -бутилакрилата при различных температурах. Оно использовалось и другими исследователями для решения научных задач.

В. Следует выделить следующие методы определения кинетических параметров радикальной полимеризации, которые разработаны в данной работе и реализованы экспериментально

○ **FT-PLP-SEC метод** для определения констант скоростей внутримолекулярной передачи цепи (k_{bb}) и роста третичного радикала (k_p^t) при полимеризации акрилатов по зависимости константы роста цепи, найденной по PLP-SEC методу, от частоты лазерного излучения. Применен для полимеризации н-бутилакрилата при температурах -10, 0, 10, 20 и 30 °C и определены параметры Аррениуса: $A(k_{bb}) = (4.8 \pm 1.2) \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ и $E_a(k_{bb}) = 31.7 \pm 0.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $A(k_p^t) = (1.6 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $E_a(k_p^t) = 28.9 \pm 0.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Впоследствии данный метод слегка в измененной форме применен другими исследовательскими группами также. Следует указать на важную идею, на основании которой разработан этот метод: реакция, влияющая на концентрацию вторичных радикалов, меняет периодическую структуру в распределении, и по характеристикам изменения этой структуры можно находить константу этой реакции. Эта идея использована другими исследователями для определения других кинетических параметров радикальной полимеризации.

○ **TA-FT-PLP-SEC метод** для определения константы реакции передачи цепи (k_{trA}) по распределениям, сформированным импульсно-периодическим лазерным излучением, и содержащим пики (или плечо вместо пика) от передачи цепи и от обрыва цепи. Достоинством метода является возможность исследования зависимости константы от длины цепи. Применен для передачи цепи на н-додецилмеркаптан при полимеризации н-бутилметакрилата при температурах -10, 0, 20 и 40 °C с получением параметров Аррениуса: $A(k_{trA}) = (1.9 \pm 0.3) \times 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $E_a(k_{trA}) = 21.9 \pm 0.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

○ **HTRL-PLP-SEC методы** для нахождения механизма обрыва цепи по особенностям молекулярно-массового распределения, сформированного при инициировании полимеризации импульсно-периодическим излучением. Применены для полимеризации метилметакрилата при температуре 23 °C и для полимеризации н-бутилметакрилата при температуре 30 °C; значения δ получены равными 0.66 ± 0.05 и 0.60 ± 0.03 , соответственно.

○ **PLP-SEC-CLD метод** для определения параметров k_p^0 и β для зависимости константы роста от длины цепи для длинных радикалов, выраженной соотношением $k_p^L = k_p^0 L^{-\beta}$. Впервые по этому методу исследована зависимость константы роста длинных радикалов от длины цепи для акрилатов. Для полимеризации метилакрилата при температуре 25 °C получены значения $k_p^0 = 28000 \pm 2000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\beta = 0.12 \pm 0.01$ для растущих цепей с длинами цепи в промежутке $350 \leq L \leq 1200$.

○ **2PPLP-SEC-CLD метод**, основанный на 2-импульсном периодическом инициировании радикальной полимеризации, для определения параметров β и k_p^0 .

Применен для полимеризации метилметакрилата при температуре 23 °С; значения этих параметров определены равными $\beta = 0.068 \pm 0.007$ и $k_p^0 = 460 \pm 30 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для растущих цепей с длинами цепи в промежутке $300 \leq L \leq 2300$.

Также следует указать на **МСТ-PLP-SEC метод**, предложенный для нахождения констант внутримолекулярной передачи цепи и роста третичного радикала по зависимости измеряемой по PLP-SEC методу константы роста цепи от концентрации мономера для полимеризации акрилатов; реализован экспериментально другими исследователями.

Г. Получены следующие результаты при исследовании необычной кинетики полимеризации акрилатов

- Дано теоретическое обоснование того, что аномальные особенности полимеризации акрилатов, как при непрерывном, так и при импульсно-периодическом иницировании обусловлены наличием внутримолекулярной передачи цепи на полимер и реакций, связанных с этой передачей цепи.
- Показано, что макромомеры, образованные в результате β -распада третичных радикалов, участвуют в росте макромолекул при высокотемпературной полимеризации н-бутилакрилата.
- Выведены аналитические выражения для скорости полимеризации, средней константы роста цепи, концентраций вторичных и третичных радикалов для непрерывно иницированной полимеризации акрилатов с учетом реакций внутри- и межмолекулярной передачи цепи на полимер.
- Впервые выражения для скорости полимеризации, полученные с учетом внутримолекулярной передачи цепи на полимер, использованы для определения кинетических констант радикальной полимеризации. При этом на основе литературных экспериментальных данных для полимеризации н - бутилакрилата в растворе бензола при температуре 50 °С получены следующие средние значения констант обрыва цепи: $k_t = 1.7 \times 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_t^{\text{st}} = 3.4 \times 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_t^{\text{tt}} = 2.3 \times 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
- Предложена модель предконцевого звена для полимеризации акрилатов. В соответствии с этой моделью получены новые аналитические соотношения для скорости полимеризации, среднечисловой степени полимеризации, средней константы роста цепи и уровня разветвлений с учетом влияния предконцевого звена. Показано, что в зависимости от концентрации мономера влияние предконцевого звена на кинетику полимеризации акрилатов может быть значительным.

- Построена модель для высокотемпературной полимеризации н-бутилакрилата в растворе ксилола и этилбензола. С помощью PREDICI программ, написанных на основе этой модели, достигнуто удовлетворительное описание экспериментальных данных по полимеризации н-бутилакрилата при температурах от 80 до 170 °С.

- Получены аналитические выражения для аналога соотношения Майо и уровня разветвлений цепи при непрерывном иницировании полимеризации акрилатов при низких и средних температурах с учетом как конверсии мономера в полимер, так и реакций внутри- и межмолекулярной передачи цепи на полимер.

Д. Следует еще указать на следующие важные результаты данной работы:

- Получено аналитическое соотношение для средней константы скорости роста цепи, выраженной через константы реакций роста по типу “голова к хвосту”, “голова к голове”, “хвост к хвосту” и “хвост к голове”; именно это среднее значение фактически рассматривается в радикальной полимеризации как константа роста цепи.

- Путем численного моделирования получено, что при трехмерной радикальной сополимеризации мономеров с одной и с двумя двойными связями наличие зависимости константы обрыва от длины цепи заметно сдвигает точку гелеобразования в сторону меньших конверсий мономера в полимер по сравнению со случаем без учета этой зависимости.

Используемые в данной работе подходы для решения задач, связанных с определением кинетических параметров радикальной полимеризации, получили высокую оценку зарубежных исследователей. Автору диссертации многократно (свыше 10 раз) приглашали в исследовательские лаборатории других стран для совместных исследований. Результаты исследований удостоивались опубликования в высокорейтинговых журналах. Две работы опубликованы по приглашению в журнале *Macromolecular Rapid Communication*. В 2007 году автор получил приглашение принять участие в работе подкомитета ИЮПАК Subcommittee on “Modeling of Polymerization Kinetics and Processes” по решению задач, связанных с определением в достаточной степени надежных и точных кинетических констант радикальной полимеризации и с расширением базы выявленных констант. С участием автора опубликованы две ИЮПАК статьи. Эта работа международного уровня продолжается и ныне через участие в выполнении различных проектов ИЮПАК и в обсуждениях результатов исследований на собраниях подкомитета.

БЛАГОДАРНОСТИ

В первую очередь выражаю благодарность Евсееву Александру Викторовичу и Панченко Владиславу Яковлевичу за появление в ИПЛИТ РАН технологии лазерной стереолитографии и за привлечение меня к исследованиям физико-химических процессов, происходящих при формировании 3D объектов по этой технологии, и за многолетнюю поддержку моих исследований. Также я благодарен сотрудникам Лаборатории лазерного синтеза объемных изделий Новикову Михаилу Михайловичу, Камаеву Сергею Валентиновичу, Маркову Михаилу Александровичу, Смирнову Александру Петровичу, Ипполитову Евгению Викторовичу, Черобыло Светлану Александровну и Внуку Владимиру Владимировичу за создание дружеской и рабочей атмосферы в коллективе, за плодотворные обсуждения проблем, связанных с технологией лазерной стереолитографии. Благодарен также Мирзаде Фикрету Хансуваровичу и Банишеву Александру Фёдоровичу за поддержку работы по написанию этой диссертации.

Совместные исследования с зарубежными исследовательскими группами, частые командировки в качестве приглашенного ученого стали частью исследовательской работы; большинство результатов диссертации получены в совместных исследованиях с зарубежными коллегами. Я благодарен

- профессору Michael Buback за многократное приглашение в Гёттингенский Университет для совместных исследований, а также аспирантам его группы Achim Feldermann, Michael Jürgens, Dorit Nelke и Pascal Hesse за обучение премудростям проведения экспериментов по применению PLP-SEC метода и за совместное выполнение качественных экспериментов;
- профессору Robin Hutchinson за многократное приглашение в Куинс Университет в Канаде для совместных исследований, а также студентов и аспирантов его группы Ning Li, Decheng Li, Siziwe Bebe и Thomas Rooney за интересные и полезные обсуждения проблем радикальной полимеризации;
- доктору Igor Lacik и его аспирантам Anna Urbanová и Eva Dušička за совместные исследования в Институте Полимеров в Словакии и за выполнение качественных экспериментов;
- профессорам Jean-Pierre Vairon и Bernadette Charleux, их аспиранта Patrice Castignolles за работу в качестве приглашенного ученого в Университете Пьера и Марии Кюри в Париже, за вовлечение меня в исследования акрилатов, что впоследствии привело к полученным совместно замечательным результатам;

- профессору Christof Schütte, доктору Michael Wulkow и аспиранту Maximilian Weiss за совместные плодотворные исследования в рамках проекта NANOPOLY в Свободном Университете Берлина.

Также выражаю благодарность работникам ИПЛИТ РАН, способствовавшим моей работе в институте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Staudinger H. Über Polymerisation // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1920. – V.53. – P.1073-1085.
2. Staudinger H., Fritsch J. Über Isopren und Kautschuk. 5. Mitteilung. Über die Hydrierung des Kautschuks und über seine Konstitution // Helv. Chim. Acta – 1922. – V.4. – P.785-806.
3. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Онъон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961
4. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации, Издательство “Наука”, Москва-Ленинград. – 1965
5. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. – М.: Наука, 1966.
6. Оудиан Д. Основы химии полимеров. – М.: Мир, 1974
7. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. – М.: Химия, 1978.
8. Кучанов С. И., Методы кинетических расчетов в химии полимеров, Москва, Издательство “Химия”, 1978
9. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. – Л.: Химия, 1985.
10. Семчиков. Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – М.: Академия, 2006.
11. Branddrup J., Immergut E. H., Grulke E. A. (Eds.). Polymer Handbook, 4th edition. – New York: John Wiley&Sons, Inc., 1999.
12. Olaj O. F., Bitai I., Hinkelmann F. The laser-flash-initiated polymerization as a tool of evaluating (individual) kinetic constants of free-radical polymerization. 2. The direct determination of the rate constant of chain propagation // Makrom.Chem. – 1987. – V.188. – P.1689-1702.
13. Beuermann S., Buback M. Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments // Prog. Polym. Sci. – 2002. – V. 27. – P.191 - 254.
14. Buback M., Garcia-Rubio L. H., Gilbert R. G., Napper D. H., Guillot J., Hamielec A. E., Hill D., O'Driscoll K. F., Olaj O. F., Shen J., Solomom D., Moad G., Stickler M., Tirrell M., Winnik M. A. Consistent values of rate parameters in free radical polymerization systems // J. Pol. Sci: Part C: Pol. Lett. – 1988. – V.26. – P.293-297.

15. Buback M., Gilbert R. G., Russell G. T., Hill D. J. T., Moad G., O'Driscoll K. F., Shen J., Winnik M. A. Consistent values of rate parameters in free radical polymerization systems. II. Outstanding dilemmas and recommendations // J. Pol. Sci: Part A: Pol. Chem. – 1992. – V.30. – P.851-863.
16. Buback M., Gilbert R. G., Hutchinson R. A., Klumperman B., Kuchta F.-D., Manders B. G., O'Driscoll K. F., Russell G. T., Schweer J. Critically evaluated rate coefficients for free radical polymerization. Propagation rate coefficient for styrene // Macrom. Chem. Phys. – 1995. – V.196.N.10. – P.3267-3280.
17. Beuermann S., Buback M., Davis T. P., Gilbert R. G., Hutchinson R. A., Olaj O. F., Russell G. T., Schweer J., van Herk A. M. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 2. Propagation rate coefficients for methyl methacrylate. Macrom. Chem. Phys. – 1997, – V. 198. – P.1545-1560.
18. Beuermann S., Buback M., Davis T. P., Gilbert R. G., Hutchinson R. A., Kajiwar A., Klumperman B., Russell G. T. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 3a; Propagation rate coefficients for alkyl methacrylates // Macromol. Chem. Phys. – 2000. – V. 201. – P.1355-1364.
19. Beuermann S., Buback M., Davis T. P., Gilbert R. G., Hutchinson R. A., Kajiwar A., Kamachi M., Lacik I., Russell G. T. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 4a,b; Propagation rate coefficients for methacrylates with cyclic ester groups // Macromol. Chem. Phys. – 2003. – V. 204. – P. 1338-1350
20. Asua J. M., Beuermann S., Buback M., Castignolles P., Charleux B., Gilbert , R. G. Hutchinson R. A., Leiza J. R., **Nikitin A. N.**, Vairon J.-P., van Herk A. M.. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 5^{a,b}, propagation rate coefficient for butyl acrylate // Macromol. Chem. Phys. – 2004. – V. 205. – P. 2151-2160.
21. Beuermann S., Buback M., Hesse P., Kuchta F.-D., Lacik I., van Herk A. M. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, Part 6: Propagation rate coefficient of methacrylic acid in aqueous solution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. – 2007. – V. 79. – №. 8. – P. 1463–1469.
22. Barner-Kowollik C., Beuermann S., Buback M., Castignolles P., Charleux B., Coote M. L., Hutchinson R. A., Junkers T., Lacík I., Russell G. T., Stach M., van Herk A. M. Critically evaluated rate coefficients in radical polymerization – 7. Secondary-radical propagation rate coefficients for methyl acrylate in the bulk // Polym. Chem. – 2013. – V.5. – P. 204–212.

23. Barner-Kowollik C., Beuermann S., Buback M., Hutchinson R. A., Junkers T., Kattner H., Manders B., **Nikitin A. N.**, Russell G. T., van Herk, A. M. Critically evaluated rate coefficients in radical polymerization – 8. Propagation rate coefficients for vinyl acetate in bulk // *Macromol. Chem. Phys.* – 2017, – V.218. – P. 1600357
24. Beuermann S., Hurrisson S., Hutchinson R. A., Junkers T., Russell G. T. Update and critical reanalysis of IUPAC benchmark propagation rate coefficient data // *Polym. Chem.* – 2022. – V. 13. – P.1891-1900.
25. Manders B. Pulsed initiation polymerization. Applications in homogeneous and heterogeneous radical systems // Ph.D. Thesis, Eindhoven, the Netherlands: Technical University, Eindhoven, 1997.
26. Junkers T., Voll D., Barner-Kowollik C. Determination of vinyl acetate propagation rate coefficients via high frequency pulsed laser polymerization // *E-Polymers.* – 2009. – no 076.
27. Ganachaud F., Balic R., Monteiro M. J., Gilbert R. G. Propagation rate coefficient of poly(N-isopropylacrylamide) in water below its lower critical solution temperature // *Macromolecules.* – 2000. – V.54. – P.8589-8596
28. Beuermann S., Buback M., Hesse P., Lacík I. Free-radical propagation rate coefficient of nonionized methacrylic acid in aqueous solution from low monomer concentrations to bulk polymerization // *Macromolecules.* – 2006. – V.39. – P.184-193.
29. Lacík I., Učňová L., Kukučková S., Buback M., Hesse P., Beuermann S. Propagation rate coefficient of free-radical polymerization of partially and fully ionized methacrylic acid in aqueous solution // *Macromolecules.* – 2009. – V.42. – P.7753-7761.
30. Beuermann S., Buback M., Hesse P., Hutchinson R. A., Kukučková S., Lacík I. Termination kinetics of the free-radical polymerization of nonionized methacrylic acid in aqueous solution // *Macromolecules.* – 2008. – V.41. – P.3513-3520.
31. Lacík I., Beuermann S., Buback M. PLP-SEC study into free-radical propagation rate of nonionized acrylic acid in aqueous solution // *Macromolecules.* – 2002. – V.25. – P.9355-9363.
32. Lacík I., Beuermann S., Buback M. PLP-SEC study into the free-radical propagation rate coefficients of partially and fully ionized acrylic acid in aqueous solution // *Macromol. Chem. Phys.* – 2004. – V.205. – P.1080-1087.

33. Lacík I., Beuermann S., Buback M. Aqueous phase size-exclusion-chromatography used for PLP-SEC studies into free-radical propagation rate of acrylic acid in aqueous solution // *Macromolecules*. – 2001. – V. 34. – P. 6224-6228.
34. Barth J., Meiser W., Buback M, SP-PLP-EPR study into termination and transfer kinetics of non-ionized acrylic acid polymerized in aqueous solution // *Macromolecules*. – 2012. – V. 45. – P. 1335-1345.
35. Urbanová A., Ezenwajiaku I. H., **Nikitin A. N.**, Sedláč M., Vale H. M., Hutchinson R. A., Lacík I. PLP-SEC investigation of the influence of electrostatic interactions on the radical propagation rate coefficients of cationic monomers TMAEMC and MAPTAC // *Macromolecules*. – 2021. – V.54. – P.3204-3222.
36. Dušička E., **Nikitin A. N.**, Lacík I. Propagation rate coefficient for acrylic acid polymerization in bulk and in propionic acid by the PLP-SEC method: experiment and 3D simulation // *Polym. Chem*. – 2019. – V.10. – P.5870-5878.
37. McCurdy K. G., Laidler K. J. Rates of polymerization of acrylates and methacrylates in emulsion systems // *Canad. J. Chem*. – 1964. – V.42. – P.825-829.
38. Lyons R. A., Hutovic J., Piton M. C., Christie D. I., Clay P. A., Manders B. G., Kable S. H., Gilbert R. G. Pulsed-laser polymerization measurements of the propagation rate coefficient for butyl acrylate // *Macromolecules*. – 1996. – V.29. – P.1918-1929.
39. Beuermann S., Buback M., Schmaltz C. Pressure and temperature dependence of butyl acrylate propagation rate coefficients in fluid CO₂ // *Macromolecules*. – 1998. – V.31. – P.8069-8074.
40. Beuermann S., Buback M., Schmaltz C., Kuchta, F. D. Determination of free-radical propagation coefficients for methyl metacrylate and butyl acrylate homopolymerizations in fluid CO₂ // *Macromol. Chem. Phys*– 1998. – V. 199. – P. 1209-1216.
41. Scott G. E., Senogles E. Polymerization Kinetics of n-Lauryl Acrylate // *J. Macromol. Sci. Chem*. – 1970. – V. A4. – P. 1105-1117.
42. Scott G. E., Senogles E. Kinetic Relationships in Radical Polymerization // *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem*. – 1973. – V. C9. – P. 49-69.
43. Scott G. E., Senogles E. Polymerization Kinetics of n-Alkyl Acrylates // *J. Macromol. Sci. Chem*. – 1974. – V. A8. – P. 753-773.
44. Wunderlich W. Kinetische untersuchungen der radikalischen polymerisation von butylacrylat // *Makromol. Chem*. – 1977. – V. 177. – P. 973-989.

45. Gilbert B. C., Lindsay Smith J. R., Milne E. C., Whitwood A. C., Taylor P. Kinetic and structural EPR studies of radical polymerization. Monomer, dimer, trimer and mid-chain radicals formed via the initiation of polymerization of acrylic acid and related compounds with electrophilic radicals ($\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\text{Cl}_2^{\cdot-}$) // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1994. – V. 3. – P. 1759-1769.
46. Ahmad N. M., Heatley F., Lovell P. A. Chain transfer to polymer in free-radical solution polymerization of *n*-butyl acrylate studied by NMR spectroscopy // Macromolecules. – 1998. – V.31. – P.2822-2827.
47. Yamada B., Azukizawa M., Yamazoe H., Hill D. J. T., Pomery P. J. Free radical polymerization of cyclohexyl acrylate involving interconversion between propagating and mid-chain radicals // Polymer. – 200. – V.41. – P.5611-5618.
48. Azukizawa M., Yamada B., Hill D. J. T., Pomery P. J. Radical polymerization of phenyl acrylate as studied by ESR spectroscopy: concurrence of propagating and mid-chain radicals // Macromol. Chem. Phys. – 2000. – V.201. – P.774-781.
49. Plessis C., Arzamendi G., Alberdi J. M., Agnely M., Leiza J. R., Asua J. M. Intramolecular chain transfer to polymer in the emulsion polymerization of 2-ethylhexyl acrylate // Macromolecules. – 2001. – V.34. – P.6138-6143.
50. Olaj O. F., Bitai I. The laser flash-initiated polymerization as a tool of evaluating (individual) kinetic constants of free radical polymerization, 3. Information from degrees of polymerization // Angewandte Makromol. Chem. – 1987. – V.155. – P. 177-190 (Nr.2565).
51. Olaj O. F., Kornherr A., Zifferer G. Chain-length dependent termination in pulsed-laser polymerization, 2. On the prospects of determining the bimolecular termination constant k_t from the second moment of the chain - length distribution // Macromol. Rapid Commun. – 1997. – V. 18. – P. 997-1007.
52. Beuermann S., Buback M., Russell G. T. Kinetics of free radical solution polymerization of methyl methacrylate over an extended conversion range // Macromol. Chem Phys. – 1995. – V. 196. – P. 2493-2516.
53. Olaj O. F., Vana P. Chain-length dependent termination in pulsed-laser polymerization, 6. The evaluation of the rate coefficient of bimolecular termination k_t for the reference system methyl methacrylate in bulk at 25°C // Macromol. Rapid Commun. – 1998. – V.19. – P.533-538.

54. Olaj O. F., Vana P., Kornherr A., Zifferer G. Chain - length dependent termination in pulsed - laser polymerization, 7. The evaluation of the power - law exponent b from the chain - length distribution in the low frequency (single - pulse) limit for the reference systems styrene and methyl methacrylate in bulk at 25°C // *Macromol.Chem. Phys.* – 1999. – V.200. – P.2031-2039.
55. Buback M., Hippler H., Schweer J., Vogele H.-P. Time-resolved study of laser-induced high-pressure ethylene polymerization // *Makrom. Chem., Rapid Commun.* – 1986. – V.7. N.5. – P.261-265.
56. Buback M., Egorov M., Junkers T., Panchenko E. Free-radical termination kinetics studied using a novel SP-PLP-ESR technique // *Macrom. Rapid. Commun.* – 2004. – V.25. – P.1004-1009.
57. Evseev A. V., Nikitin A. N. Determination of kinetic rate constants by pulsed laser polymerization // 5th International conference on industrial lasers and laser applications'95, Vladislav Ya. Panchenko, Vladimir S. Golubev, Editors. *Proc. SPIE* – 1996. – 2713. – P.381-386.
58. Nikitin A. N., Evseev A. V. Chain linear termination influence on molecular weight distributions formed under radical polymerization initiated by laser pulses // *Polym. Prepr.* – 1997. – V.38. – P.713-714.
59. Nikitin A. N. Postpolymerization effect on molecular weight distribution generated by pulsed laser radical polymerization // *Macromol. Theory Simul.* – 1996. – V.5. N5. – P.957-967.
60. Nikitin A. N., Evseev A. V. Chain-length-dependent termination rate constant: effect on molecular weight distribution formed by pulsed laser radical polymerization. // *Macromol. Theory Simul.* – 1997. – V.6. – P. 1191-1210.
61. Schulz G. V. Über die Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante bimolekularer Reaktionen in Lösung // *Z. Phys. Chem.* – 1956. – V.8. – P.284-289.
62. Benson S. W., North A. M., A simple dilatometric method of determining the rate constants of chain reactions. II. The effect of viscosity on the rate constants of polymerization reactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – V.81. – P.1339-1345.
63. North A. M., Reed G. A. Diffusion-controlled termination during the initial stages of free radical polymerization of methyl methacrylate // *Trans. Faaradey Soc.* – 1961. – V.57. – P.859-870.
64. Allen P. E., Patrick C. Diffusion - controlled reactions in free radical polymerization // *Makromol. Chem.* . – 1961. – V.47. – P.154-167.

65. Olaj O. F., Vana P., Zoder M., Kornherr A., Zifferer G. Is the rate constant of chain propagation k_p in radical polymerization really chain-length independent? // *Macromol. Rapid Commun.* – 2000. – V.21. – P.913-920.
66. Olaj O. F., Vana P., Zoder M., Chain length dependent propagation rate coefficient k_p in pulsed-laser polymerization: variation with temperature in the bulk polymerization of styrene and methyl methacrylate // *Macromolecules.* – 2002. – V.35. – P.1208-1214.
67. Olaj O. F., Zoder M., Vana P., Kornherr A., Schnöll-Bitai I., Zifferer G. Chain-length dependence of chain propagation revisited // *Macromolecules.* – 2005. – V.38. – P.1944-1948.
68. Schnöll-Bitai I., Mader C. Investigation of the chain length dependence of k_p : new results obtained with homogeneous and heterogeneous polymerization // *Macromol. Symp.* – 2007. – V.248. – P.33-40.
69. Александров А. П., Генкин В. Н., Китай М. С., Смирнов И. М., Соколов В. В. Кинетика полимеризации и молекулярно-весовое распределение полимера при лазерном иницировании // *Квантовая электроника.* – 1977. – Т. 4. – С. 976-980.
70. Smith G. B., Russell G. T., Yin M., Heuts J. P. A. The effects of chain length dependent propagation and termination on the kinetics of free-radical polymerization at low chain lengths // *Europ. Polym. J.* – 2005. – V.41. – P.225-230.
71. Hutchinson R. A., Paquet D. A., McMinn J. H. Determination of free-radical chain-transfer rate coefficients by pulsed-laser polymerization // *Macromolecules.* – 1995. – V.28. – P.5655-5663.
72. Olaj O. F., Zifferer G., Simulation of pseudostationary radical polymerization, 1 Chain-length distributions for arbitrary initiation profiles // *Makromol. Chem., Theory Simul.* – 1992. – V. 1. – P. 71-90
73. Zifferer G., Olaj O. F. The incorporation of side reactions into pseudostationary polymerization, 1 The closed solution of a kinetic scheme comprising chain-transfer to monomer or solvent. // *Macromol. Theory Simul.* – 1996. – V. 5. – P. 901-921.
74. Zifferer G., Olaj O. F. The incorporation of side reactions into pseudostationary polymerization, 2 The limiting case of a small amount of chain-transfer // *Macromol. Theory Simul.* – 1996. – V. 5. – P. 923-938.
75. Zifferer G., Olaj O. F. The incorporation of side reactions into pseudostationary polymerization, 3 The closed solution of a kinetic scheme for pulsed-laser polymerization comprising concomitant continuous initiation // *Macromol. Theory Simul.* – 1998. – V. 7. – P. 157-169.

76. Wulkow M. The simulation of molecular weight distributions in polyreaction kinetics by discrete galerkin methods. // *Macromol. Theory Simul.* – 1996. – V. 5. – P. 393-416.
77. Iedeme P. D., Wulkow M., Hoefsloot H. C. J. Modeling molecular weight and degree of branching distribution of low-density polyethylene // *Macromolecules.* – 2000. – V.33. – P.7173-7184
78. Wulkow M., Busch M., Davis T. P., Barner-Kowollic C. Implementing the reversible addition-fragmentation chain transfer process in PREDICI // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2004. – V.42. – P.1441-1448.
79. Wulkow M. Computer aided modeling of polymer reaction engineering – the status of Predici, I-simulation // *Macromol. React. Eng.* – 2008. – V.2. – P.461-494.
80. Schütte C., Wulkow M. A hybrid Galerkin–Monte-Carlo approach to higher-dimensional population balances in polymerization kinetics // *Macromol. React. Eng.* – 2010. – V.4. – P.562-577.
81. Lu J., Zhang H., Yang Y.. Monte Carlo simulation of the chain length distribution in radical polymerization // // *Makromol. Chem., Theory Simul.* – 1993. – V. 2. – P. 747-760.
82. O'Driscoll K. F., Kuindersma M. E. Monte-Carlo simulation of pulsed-laser polymerization // *Macromol. Theory Simul.* – 1994. – V. 3. – P. 469-478.
83. He J., Zhang H., Yang Y.. Monte Carlo simulation of the chain length distribution in radical polymerization with transfer reaction // *Macrom. Theory Simul.* – 1995. – V.4. N4. – P.881-819.
84. Manders B. G., van Herk A. M., German A. L. Monte Carlo simulation of the chain length distribution in pulsed-laser polymerization experiments in microemulsion // *Macrom. Theory Simul.* – 1995. – V.4. – P.325-333.
85. Arzamendi G., Plessis C., Leiza J. R., Asua J. M. Effect of the intramolecular chain transfer to polymer on PLP/SEC experiments of alkyl acrylates // *Macromol. Theory Simul.* – 2003. – V.12. – P.315-324.
86. Reyes Y, Arzamendi G., Asua J. M., Leiza J. R. Branching at high frequency pulsed laser polymerizations of acrylate monomers // *Macromolecules.* – 2011. – V.44. – P.3674-3679.
87. Desmet G. B., Marien Y. W., van Steenberge P. H. M., D'hooge D. R., Reyniers M.-F., Marin G. B. *Ab initio* based kinetic Monte Carlo analysis to unravel the propagation kinetics in vinyl acetate pulsed laser polymerization // *Polym. Chem.* – 2017. – V. 8. – P. 7143-7150.

88. Marien Y. W., van Steenberge P. H. M., Barner-Kowollik C., Reyniers M.-F., Marin G. B., D'hooge D. R. Kinetic Monte Carlo modeling extracts information on chain initiation and termination from complete PLP-SEC traces // *Macromolecules* – 2017. – V. 50. – P. 1371-1885.
89. Marien Y. W., Edeleva M., Figueira F. L., Arraez F. J., van Steenberge P. H. M., D'hooge D. R. Translating simulated chain length and molar mass distributions in chain-growth polymerization for experimental comparison and mechanistic insight // *Macromol. Theory Simul.* – 2021. – V. 30. – P. 2100008.
90. Yan D., Zhan M., Schweer J. Kinetic model of pulsed laser polymerization in the presence of chain transfer to monomer // *Macromolecules*. – 1996. – V.29. – P.3793-3799.
91. Kornherr A., Zifferer G., Olaj O. F. Pulsed laser polymerization: Analytical solutions of the chain length distribution revisited. // *Macromol. Theory Simul.* – 1999. – V. 8. – P. 260-271.
92. O'Shaughnessy B., Vavilonis D. Pulsed laser polymerization at low conversions: broadening and chain transfer effects. // *Macromol. Theory Simul.* – 2003. – V. 12. – P. 401-212.
93. Kowollik C. Free-radical bulk copolymerization kinetics of acrylate and methacrylate monomers studied by pulsed laser techniques // *Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Georg-August-Universität zu Göttingen, Göttingen, 1999.*
94. Junkers T. Novel single pulse - pulsed laser polymerization methods for the determination of chain-length dependent termination kinetics in conventional and controlled free-radical polymerization // *Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Georg-August-Universität zu Göttingen, Göttingen, 2006.*
95. Barth J. Radical polymerization kinetics in systems with transfer reactions studied by pulsed-laser-polymerization and online EPR-detection // *Zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades „Doctor rerum naturalium“ der Georg-August-Universität zu Göttingen, Göttingen, 2011.*
96. Kattner H. Radical polymerization kinetics of non-ionized and fully-ionized monomers studied by pulsed-laser EPR// *Zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades „Doctor rerum naturalium“ der Georg-August-Universität zu Göttingen, Göttingen, 2016.*
97. Lewis F. D., Lauterbach R. T., Heine H.-G., Hartmann W., Rudolph H.. Photochemical α cleavage of Benzoin Derivatives. Polar transition states for free-radical formation. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1975. – V.97. N.6. – P.1519-1525.

98. Pappas S.P. Photinitiated polymerization // Comprehensive polymer science. The synthesis, characterization, reactions, applications of polymers, United Kingdom: Pergamon Press, V.4. Chain polymerization, Part II, – P.337-350, 1989.

99. Хохлов А.Р., Кучанов. С. И. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир, 2000.

100. McLaughlin K. W., Latham D. D., Houle C. E., Trapp M. A.. Applications of generating functions to polymerization kinetics. 2. Laser pulse initiated free-radical polymerization // J. Phys. Chem. – 1989. – V.93. – P.3643-3647.

101. Китай М. С. Взаимодействие интенсивного оптического излучения с полимерами в полосе прозрачности, диссертация кандидата физико-математических наук. Горький, 1986.

102. Nikitin A. N., Evseev A. V., Buback M., Feldermann A., Jürgens M., Nelke D. Free-radical polymerization rate coefficients from n-pulse periodic polymerization // Macromol. Theory Simul. – 2002. – V.11. – P. 961-968.

103. Евсеев А. В., Никитин А. Н. Моделирование процесса пленкообразования при полимеризации олигомеров импульсным лазерным излучением // Известия Академии наук. Серия физическая. – 1993. – Т. 57, – С.132-140.

104. Evseev A. V., Nikitin A. N. Molecular weight distribution on initiation of free radical polymerisation by sequence of laser pulses // Laser Chemistry, – 1995. – V.16. N2. – P. 83-99.

105. Van Herck J., Harrisson S., Hutchinson A. R., Russell G. T., Junkers T. A machine-readable online database for rate coefficients in radical polymerization // Polym. Chem. – 2021. – V.12. – P.3688-3692.

106. Nikitin A. N., Lacik I., Hutchinson R. A. A 3D simulation investigation of the influence of temperature increases on the accuracy of propagation rate coefficients determined by pulsed-laser polymerization // Macromolecules. – 2016. – V.49, – P.9320 – 9335.

107. Evseev A. V., Nikitin A. N. Inhibition effect on molecular weight distribution generated under free radical polymerization by laser pulses // Laser Chemistry. – 1996. – V.16. – P.139–149.

108. Nikitin A. N., Evseev A. V. Molecular weight distribution generated under free radical polymerization initiation by sequence of radiation pulses // Macromol. Reports. – 1996. – V.A33 (suppls 3&4). – P.187-195.

109. Nikitin A. N., Castignolles P., Charleux B., Vairon. J.-P. Simulation of molecular weight distributions obtained by pulsed laser polymerization (PLP). New analytical expressions including intramolecular chain transfer to polymer // Macromol. Theory Simul. – 2003. – V.12. – P. 440-448.

110. Никитин А. Н. Молекулярно-массовое распределение при псевдостационарном режиме радикальной полимеризации // Высокомолек. соед. А. – 2005. – Т.47.№5. – С.1019-1028.

111. Buback M., Schweer J. Chain-length dependence of free-radical coefficients. 1. Termination rate coefficient in pure ethylene polymerization // Makrom. Chem., Rapid. Commun. – 1988. – V.9. N.10. – P.699-704.

112. Никитин А. Н. Молекулярно-массовое распределение при иницировании радикальной полимеризации акрилатов импульсным лазерным излучением // Высокомолек. соед. Б. – 2009. – Т.51.№5. – С.904-912.

113. Kashawagi T., Inaba A., Brown J. E., Hatada K., Kitayama T., Masuda E. Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates) polymerization // Macromolecules. – 1986. – V.19, – P.2160 – 2168

114. Manring L. E., Sogah D. Y., Cohen G. M. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages // Macromolecules. – 1989. – V.22, – P.4652 – 4654.

115. Hensley D. R., Goodrich S. D., Huckstep A.Y., Harwood H. J., Rinaldi R. L. 2D-inadequate NMR evidence for the termination mechanism of styrene free-radical polymerization // Macromolecules. – 1995. – V.28, – P.1586 – 1591.

116. Monyatsi O., Nikitin A. N., Hutchinson R. A. Effect of head-to-head addition on vinyl acetate propagation kinetics in radical polymerization // Macromolecules. – 2014. – V.47, – P.8145 – 8153.

117. Dossi M, Storti G., Moscatelli D. Quantum chemistry: a powerful tool in polymer reaction engineering // Macromol. Symp. – 2011. – V.302. – P.16 – 25.

118. Ayrey G, Levitt F. G., Mazza R. J. Radiochemical studies of free radical vinyl polymerization III—Bulk polymerization of styrene, *p*-methoxystyrene and *p*-chlorostyrene // Polymer . – 1965. – V.157. – P.157 – 171.

119. Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnston R. Determination of the rate of initiation in vinyl polymerization // Nature. – 1965. – V.177. – P.992 – 993.

120. Burrell C. M., Majury T. G., Melville H. W. A dielectric constant method of following the non-stationary state in polymerization I. The theory of the method // Proc. Roy. Soc. – 1951. – V.205. – P.309 – 322.

121. Grassie N., Melville H. W. A refractometric method for following the non-stationary state of chemical reactions // Proc. Roy. Soc. – 1951. – V.207. – P.285 – 301.

122. Bengough W., N., Melville H. W. A thermocouple method of following the non-stationary state of chemical reactions - I. The evaluation of velocity coefficients for vinyl acetate, methyl methacrylate, and butyl acrylate polymerization reactions // Proc. Roy. Soc. – 1954. – V.225. – P.330– 345.

123. Bengough W. A dilatometric method of following the non-stationary state of polymerization reactions // Nature. – 1957. – V.180. – P.1120 – 1121.

124. Семенов Н. Н. Цепные реакции, Л.: Госхимтехиздат, 1934.

125. Bamford C. H., Dewar M. J. S. Studies in polymerization - II. A method for investigating the relation between the molecular weights and intrinsic viscosities of polymers, and its application to polystyrene // Proc. Roy. Soc. – 1948. – V.192. – P.329– 339.

126. Бельговский И. М., Маркевич М. А., Ениколопан Н. С. Изучение кинетики радикальной полимеризации методом светорассеяния. II. Нестационарная реакция // Высокомол. соед. – 1964. – Т. 6. – С. 871-876.

127. Бельговский И. М., Сахоненко Л. С., Ениколопан Н. С. Изучение кинетики радикальной полимеризации методом светорассеяния // Высокомол. соед. – 1966. – Т. 8. – С. 369-375.

128. Корниенко Г. Н., Червенка А., Бельговский И. М., Ениколопан Н. С. О зависимости элементарных констант полимеризации от длины цепи // Высокомол. соед. – 1969. – Т. 11. – С. 2703-2711.

129. Корниенко Г. И., Бельговский И. М., Ениколопан Н. С. Изучение кинетики и молекулярно-вещного распределения при радикальной пост-полимеризации метилметакрилата // Высокомол. соед. – 1972. – Т. 14. – С. 1793-1802.

130. Бельговский И. М., Корниенко Г. Н., Ениколопан Н. С. Об особенностях радикальной пост-полимеризации метилметакрилата в условиях образования предельной длины полимерных цепей метилметакрилата // Высокомол. соед. – 1974. – Т. 16. – С. 1452-1458.

131. Левин Я. А., Бреус А. А., Иванов Б. Е. Применение рефрактометрии для исследования кинетики стационарной и нестационарной радикальной полимеризации // Высокомол. соед. А. – 1974. – Т. 16. – С. 2381-2384.

132. Burnett G., Melville H. Propagation and termination coefficients for vinyl acetate photopolymerization // Nature. – 1945. – V.156. – P.661-661.

133. Burtlett P., Swain C. The absolute rate constants in the polymerization of liquid vinyl acetate // J. Am. Chem. Soc. – 1945. – V.67. – P.2273-2274.

134. Гладышев Г. П., Рафиков С. Р. Исследование в области синтеза полимеров. VIII. Фотополимеризация метилметакрилата в присутствии диацетила под действием видимого света // Высокомол. соед. А.– 1963. – Т. 5. – С. 700-702.

135. Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А., Элементарные константы роста и обрыва цепи при радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии бромистого алюминия // Высокомол. соед. А.– 1970. – Т. 12. – С. 4-5.

136. Штамм Е. В., Скурлатов Ю. И., Карапугадзе Т. М., Кирш Ю. Э., Пурмаль А. Определение абсолютных значений констант скорости роста и обрыва при полимеризации N-винилпирролидона в водном растворе методом вращающегося сектора // Высокомол. соед. Б. – 1980. – Т. 22. – С. 420-423.

137. Абу эль Хаир Б. М., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии серной кислоты // Высокомол. соед. А. – 1975. – Т. 17. – С. 831-835.

138. Лачинов М. Б., Абу-эль-Хаир Б. М., Зубов В. П., Кабанов В. А. Исследование кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии $ZnCl_2$ и $AlBr_3$ // Высокомол. соед. А. – 1973. – Т. 15. – С. 504-515.

139. Королев Г. В., Творогов Н. Н. Полимеризация в сильно вязких средах и трехмерная полимеризация. VI. Исследование механизма трехмерной полимеризации методом фотохимического последствия // Высокомол. соед. А.– 1964. – Т. 6. – С. 1006-1011.

140. Агасандян В. А., Тросман Э. А., Багдасарьян Х. С., Литманович А. Д., Штерн В. Я. Определение абсолютных констант скоростей роста и обрыва цепей при полимеризации N-винилпирролидона // Высокомол. соед. А.– 1966. – Т. 8. – С. 1580-1585.

141. Шайхутдинов Е. М., Ермаганбетов М. Е., Тульбаев Ш. С., Курманалиев О. Ш., Влияние воды на элементарные константы роста и обрыва цепи при радикальной полимеризации винилэтинилпиперидолов // Высокомол. соед. Б. – 1986. – Т. 28. – С. 735-738.

142. Даниелян В. А., Сардарян А. Е., Мацюян С. Г., Влияние водородной связи на радикальную полимеризацию диметилвинилэтинилкарбинола растворах // Высокомол. соед. Б. – 1979. – Т. 21. – С. 825-829.
143. Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Савельева И. Г., Рафиков С. Р. Кинетические параметры полимеризации бутадиена на некоторых титановых каталитических системах // Высокомол. соед. А. – 1981. – Т. 23. – С. 50-55.
144. Гальперина Н. И., Гугунава Т. А., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Радикальная полимеризация акриловой и фторакриловой кислот в различных растворителях // Высокомол. соед. А. – 1975. – Т. 17. – С. 1455-1460.
145. Kice J. L. Inhibition of polymerization. I. Methyl methacrylate // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – V.76. – P.6274-6280.
146. Kice J. L. Inhibition of polymerization. II. Methyl Acrylate // J. Polym. Sci. – 1956. – V.19. – P.123-140.
147. Творогов Н. Н., Кондратьева А. Г. Определение констант скоростей отдельных стадий радикальной полимеризации некоторых диметакриловых эфиров ингибиторным методом // Высокомол. соед. А. – 1978. – Т. 20. – С. 230-235.
148. Карапутадзе Т. М., Курилова А. И., Топчиев Д. А., Кабанов В. А. О механизме влияния рН и ионной силы раствора на константу скорости роста цепи при радикальной полимеризации метакриловой и акриловой кислот в водных растворах // Высокомол. соед. Б. – 1972. – Т. 14. – С. 323-324.
149. O'Driscoll K. F., Mahabadi H. K. Spatially intermittent polymerization // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed. – 1976. – V.14. – P.869-881.
150. Olaj O. F. , Kremminger P., Schnöll-Bitai I. Evaluation of individual rate constants from the chain-length distribution of polymer samples prepared by intermittent (rotating sector) photopolymerization, 1. First experiences with styrene and methyl methacrylate // Makromol. Chem., Rapid Commun. – 1988. – V.9. – P.771-779.
151. Zifferer G., Olaj O. F. Evaluation of individual rate constants from the chain-length distribution of polymer samples prepared by intermittent (rotating sector) photopolymerization, 3. Theoretical foundations for termination by disproportionation // Makromol. Chem. – 1990. – V.191. – P.1699-1728.

152. Ohoka M., Misumi S., Ohkit H., Shinzaburo Ito S., Yamamoto M. Re-evaluation of propagation rate coefficient of free-radical polymerization of N-vinylcarbazole by the rotating-sector technique // Polym. J. – 2004. – V.12. – P.953-958.
153. Smith W. V. The kinetics of styrene emulsion polymerization // J. Am. Chem. Soc. – 1948. – V.70. – P.3695-3702.
154. Smith W. V., Ewart R. H. The kinetics of emulsion polymerization // J. Chem. Phys. – 1948. – V.16. – P.592-592.
155. Gilbert R. G., Napper D. H. The direct determination of kinetic parameters in emulsion polymerization systems // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C. – 1983. – V.23. – P.127-186.
156. Королев Г. В., Смирнов Б. Р, Махонина Л. И. Применение метода ЭПР для оценки величины константы скорости роста цепи при полимеризации полиэфиракрилатов // Высокомолек. соед. А. – 1965. – Т. 7. – С. 1417-1421.
157. Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н., Фомичев В.И., Шадрин В. Н. Изучение полимеризации стирола методом электронного парамагнитного резонанса // Высокомолек. соед. Б . – 1970. – Т. 12. – С. 678-679.
158. Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н., Шадрин В. Н. Изучение радикальной полимеризации метилметакрилата и винилацетата методом ЭПР // Высокомолек. соед. А. – 1975. – Т. 17. – С. 507-511.
159. Bresler S. E., Kazbekov E. N., Fomichev V. N., Shadrin V. N. Study of radical polymerization by means of ESR. I. Homogeneous polymerization of styrene // Makromol. Chem. – 1972. – V.157. – P.167-177.
160. Bresler S. E., Kazbekov E. N., Shadrin V. N. Study of radical polymerization by means of ESR, 2. Homogeneous polymerization of methyl methacrylate and vinyl acetate // Makromol. Chem. – 1974. – V.175. – P.2875-2880.
161. Kamachi M., Kohno M., Kuwae Y., Nozakura S. ESR Observation of Methacrylate Propagating Radicals in Stationary State // Polym. J. – 1982. – V.14. – P.742-752.
162. Ballard M. J., Gilbert R. G., Napper D. H., Pomery P. J., O'Sullivan P. W., O'Donnell J. H. Propagation rate coefficients from electron spin resonance studies of the emulsion polymerization of methyl methacrylate // Macromolecules. . – 1986. – V.19. – P.1303-1308.

163. Tonge M. P., Kajiwar A., Kamachi M., Gilbert R. G. ESR measurements of the propagation rate coefficient for styrene free radical polymerisation // *Polymer*. – 1998. – V.39. – P.2305-2313.
164. Kamachi M., Kajiwar A. Electron spin resonance (ESR) estimation of propagation rate constants of radical polymerization of butyl methacrylate // *Macromol. Chem. Phys.* – 2000. – V. 2001. – P. 2160-2164.
165. Kajiwar A. Studying the fundamentals of radical polymerization using ESR in combination with controlled radical polymerization methods // *Macromol. Symp.* – 2007. – V.248. – P.50-59.
166. Kubota N., Kajiwar A., Zetterlund P. B., Kamachi M., Treurnicht J., Tonge M. P., Gilbert R. G., Yamada B. Determination of the propagation rate coefficient of vinyl pivalate based on EPR quantification of the propagating radical concentration // *Macromol. Chem. Phys.* – 2007. – V.208. – P.2403-2411.
167. Гаммет Л. Основы физической органической химии. – Москва: Издательство “Мир”, 1972.
168. Taft W. Sigma values from reactivities // *J. Phys. Chem.* – 1960. – V.64. – P.1805-1815.
169. Alfrey T., Price C. C., Relative reactivities in vinyl copolymerization. // *J. Polym. Sci.* – 1947. – V.2. – P.101-106.
170. Bamford C. H., Jenkins A. D., Jonston R. Patterns of free radical reactivity // *Trans. Farad. Soc.* – 1959. – V.55. – P.418-432.
171. Bamford C. H., Jenkins A. D., Patterns of free radical reactivity. Part 3 // *Trans. Farad. Soc.* – 1963. – V.59. – P.530-539.
172. Чернобай А. В., Зеличенко Ж. Х. Активность виниловых мономеров в радикальной полимеризации и константы Гаммета // *Высокомолекулярное соединение*. А. – 1969. – Т. 1. – С. 1470-1476.
173. Сутягин В. М., Лопатинский В. П. Оценка констант скоростей роста цепи по энергиям локализации винильных соединений // *Высокомолекулярное соединение*. Б. – 1985. – Т. 27. – С. 775-776.
174. Toh J. S-S., Huang D. M., Lovell P. A., Gilbert R. G. Ab initio calculation of the rate coefficient for short-chain branching in free-radical polymerizations // *Polymer*. – 2001. – V.42. – P.1915-1920.

175. Yu X., Pfaendtner J., Broadbelt L. J. Ab initio study of acrylate polymerization reactions: methyl methacrylate and methyl acrylate propagation // *J. Phys. Chem.* – 2008. – V.112. – P.6772-6782.
176. Bebe S. Estimation of free radical polymerization rate coefficients using computational chemistry // PhD Thesis, Queen's University Kingston, Ontario, Canada. – 2008.
177. Mavrouidakis E., Cuccato D., Moscatelli D., On the use of quantum chemistry for the determination of propagation, copolymerization, and secondary reaction kinetics in free radical polymerization // *Polymers*. – 2015. – V.7. – P.1789-1819.
178. Gilbert R. G. Consistent values of rate parameters in free radical polymerization systems (Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* – 1992. – V.64. – P.1563-1567.
179. Букин Н. Н., Косяков В. И. О возможности фотополимеризации под действием лазерного излучения // *Высокомолек. соед. А*. – 1967. – Т. 9. – С. 714-715.
180. Генкин В. Н., Соколов В. В. Кинетика полимеризации и молекулярно-весовое распределение полимера при лазерном инициировании // *Доклады Академии Наук СССР*. – 1977. – Т. 234. – С. 94-101.
181. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Смирнова И. М., Соколов В. В. Рекомбинации первичных радикалов и синтез полимера в условиях интенсивного импульсного инициирования // *Высокомолек. соед. А*. – 1982. – Т. 24. – С. 898-902.
182. Benoit H., Grubisic Z., Rempp P., Decker D., Zilliox J.-G. Étude par chromatographie en phase liquide de polystyrènes linéaires et ramifiés de structures connues // *J. Chim. Phys.* – 1966. – V.63. – P.1507-1514.
183. Hutchinson R. A., Paquet D. A., McMin J. H., Beuermann S., Fuller R. E., Jackson C. The application of pulsed laser methods for the determination of free-radical polymerization rate coefficients // *DECHEMA Monographs*. – 1995. – V.131. – P.461-492.
184. Gruendling T., Junkers T., Guilhaus M., Barner-Kowollik C. Mark-Houwink parameters for the universal calibration of acrylate, methacrylate and vinyl acetate polymers determined by online size-exclusion chromatography – mass spectrometry // *Macromol. Chem. Phys.* – 2010. – V.211. – P.520-528.
185. Davis T. P. Laser-initiated polymerization // *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1994. – V.77. – P.1-7.

186. Coote M. L., Zammit M. D., Davis T. P. Determination of free-radical rate coefficients using pulsed-laser polymerization // Trends in Polym. Sci. – 1996. – V.4. – P. 189-196.
187. Van Herk A. M. Pulsed initiation polymerization as a means of obtaining propagation rate coefficients in free-radical polymerizations // J. Macromol. Sci., Part C: Polymer Reviews.– 1997. – V.37. – P. 633–648.
188. Van Herk A. M. Pulsed initiation polymerization as a means of obtaining propagation rate coefficients in free-radical polymerizations. II Review up to 2000 // Macromol. Theory Simul.– 2000. – V.9. – P. 433–441.
189. Beuermann S., Buback M., Kurz C. H., Russell G. T., Schmaltz C. Effect of photoinitiator on the molar mass distribution obtained from a pulsed laser polymerization // Macromol. Rapid Commun. – 1995. – V.16. – P. 425–437.
190. Olaj O. F., Schnöll-Bitai I. Laser-flash-initiated polymerization as a tool for evaluating (individual) kinetic constants of free-radical polymerization – 5. Complete analysis by means of a single experiment // Eur. Polym. J. – 1989. – V.25. – P. 635–649.
191. Davis T. P., O'Driscoll K. F., Piton M. C., Winnik M. A. Determination of propagation rate constants using a pulsed laser technique // Macromolecules.– 1989. – V.22. – P.2785-2788.
192. Sarnecki J., Schweer J. Conditions for the determination of precise and accurate free-radical propagation rate coefficients from pulsed-laser-made polymer // Macromolecules. – 1995. – V.28. – P.4080-4088.
193. Schweer J., Sarnecki J., Mayer-Posner F., Müllen K., Räder H. J., Spickermann J. Pulsed-laser polymerization/matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry: an approach toward free-radical propagation rate coefficients of ultimate accuracy // Macromolecules. – 1996. – V.29. – P.4536-4543.
194. Beuermann S., Buback M., Russell G. T. Variation with pressure of the propagation rate coefficient in free-radical polymerization of methyl methacrylate // Macromol. Rapid Commun. – 1994. – V. 15. – P. 351-355.
195. Kukulj D., Davis T. P. Average propagation rate coefficients in the free-radical copolymerization of styrene and α -methylstyrene measured by pulsed-laser polymerization // Macromolecules. – 1998. – V.31. – P.5668-5680.

196. Coote M. L., Zammit M. D., Davis T. P., Willett G. D. Copolymerization propagation kinetics of styrene and methyl methacrylate - revisited. 1. Pulsed laser polymerization study // *Macromolecules*. – 1997. – V.30. – P.8182-8190.
197. Siegmann R., Moller E., Beuermann S. Propagation rate coefficients for homogeneous phase VDF–HFP copolymerization in supercritical CO₂ // *Macromol. Rapid. Commun.* – 2012. – V.33. – P.1208-1213.
198. Beuermann S., Buback M., Izemer C., Lacík I., Wahl A. Pressure and temperature dependence of the propagation rate coefficient in free-radical styrene polymerization in supercritical carbon dioxide // *Macromolecules*. – 2002. – V. 35. – P. 3866-3869.
199. Buback M., Kuchta F.-D. Variation of the propagation rate coefficient with pressure and temperature in free-radical bulk polymerization of styrene // *Macrom. Chem. Phys.* – 1995. – V.196. – P.1887-1898.
200. Buback M., Kurz C. H., Schmaltz C., Pressure dependence of propagation rate coefficients in freeradical homopolymerizations of methyl acrylate and dodecyl acrylate // *Macromol. Chem. Phys.* – 1998. – V.199. – P.1721-1727.
201. Morrison B.R., Piton M. C., Winnik M. A., Gilbert R. G., Napper D. H. Solvent effects on the propagation rate coefficient for free radical polymerization // *Macromolecules*. – 1993. – V.26. – P.4368-4372.
202. Pascal P., Winnik M. A., Napper D. H., Gilbert R. G. Pulsed laser study of the propagation kinetics acrylamide and its derivatives in water // *Macromolecules*. – 1993. – V.26. – P.4572-4376.
203. Buback M., Hesse H., Lacik I. Propagation rate coefficient and fraction of mid-chain radicals for acrylic acid polymerization in aqueous solution // *Macromol. Rapid Commun.* – 2007. – V.28. – P.2049-2054.
204. Drawe P. Kinetik radikalischer polymerisationen ionischer monomere in wässriger lösung: spektroskopische analyse und Modellierung. Doctoral Thesis, Göttingen, 2016.
205. Kattner H., Drawe P., Buback M. Novel access to propagation rate coefficients of radical polymerization by the SP-PLP-EPR method // *Macromol. Chem. Phys.* – 2015. – V. 216. – P. 1737-1745.
206. Kattner H., Buback M. Termination, transfer, and propagation kinetics of trimethylaminoethyl acrylate chloride radical polymerization in aqueous solution // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50. – P. 4160-4168.

207. Rooney T. R., Chovancová A., Lacík I., Hutchinson R. A. Pulsed laser studies of cationic reactive surfactant radical propagation kinetics // *Polymer*. – 2017. – V. 130. – P. 39-49.
208. Lacík I., Chovancová A., Uhelská L., Preusser C., Hutchinson R. A., Buback M. PLP-SEC studies into the propagation rate coefficient of acrylamide radical polymerization in aqueous solution. *Macromolecules*. – 2016. – V. 49. – P. 3244-3253.
209. Lacík I., Sobolčiak P., Stach M., Chorvát D., Kasák P. Propagation rate coefficient for sulfobetaine monomers by PLP-SEC // *Polymer*. – 2016. – V. 87. – P. 38-49.
210. Deglmann P., Hungenberg K.-D., Vale H. M. Dependence of propagation rate coefficients in radical polymerization on solution properties: a quantitative thermodynamic interpretation // *Macromol. React. Eng.* – 2018. – V. 12. – N. 1800010.
211. Drawe P., Kattner H., Buback M. Kinetics and modeling of the radical polymerization of trimethylaminoethyl methacrylate chloride in aqueous solution // *Macromol. Chem. Phys.* – 2016. – V. 217. – P. 2755-2764.
212. Ezenwajiaku I. H., Chovancová A., Lister K. C., Lacík I., Hutchinson R. A. Experimental and modeling investigation of radical homopolymerization of 2-(methacryloyloxyethyl) trimethylammonium chloride in aqueous solution // *Macromol. React. Eng.* – 2020. – V. 14. – N. 1900033.
213. Ezenwajiaku I. H., Zigelstein R., Chovancová A., Lacík I., Hutchinson R. A. Experimental and modeling investigations of aqueous - phase radical copolymerization of 2 - (methacryloyloxyethyl)trimethylammonium chloride with acrylic acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2020. – V. 59. – P. 3359-3374.
214. Zammit M. D., Davis T. P., Willett G. D., O'Driscoll K. F. The effect of solvent on the homo-propagation rate coefficients of styrene and methyl methacrylate // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 1997. – V.35. – P. 2311-2322.
215. Stach M., Lacík I., Chorvát D., Buback M., Hesse P., Hutchinson R. A., Tang L. Propagation rate coefficient for radical polymerization of N-vinyl pyrrolidone in aqueous solution obtained by PLP-SEC. *Macromolecules*. – 2008. – V. 41. – P. 5174-5185.
216. Schrooten J., Lacík I., Stach M., Hesse P., Buback M. Propagation kinetics of the radical polymerization of methylated acrylamides in aqueous solution // *Macromol. Chem. Phys.* – 2013. – V. 214. – P. 2283-2294.

217. Haehnel A. P., Schneider-Baumann M., Hildebrandt K. U., Misske A. M., Barner-Kowollik C. Global trends for k_p ? Expanding the frontier of ester side chain topography in acrylates and methacrylates // *Macromolecules*. – 2013. – V.46. – P. 15–28.
218. Haehnel A. P., Schneider-Baumann M., Arens L., Misske A. M., Fleischhaker F., Barner-Kowollik C. Global trends for k_p ? The influence of ester side chain topography in alkyl (meth)acrylates – completing the data base // *Macromolecules*. – 2014. – V.47. – P. 3483–3496.
219. Zammit M. D., Davis T. P., Haddleton D. M. Determination of the propagation rate coefficient (k_p) and termination mode in the free-radical polymerization of methyl methacrylate, employing matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry for molecular weight distribution analysis // *Macromolecules*. – 1996. – V.29. – P. 492-494.
220. Danis P. O., Karr D. E., Westmoreland D. G., Piton M. C., Christie D. I., Clay P. A., Kable S. H., Gilbert R. G. Measurements of propagation rate coefficients using pulsed-laser polymerization and matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry // *Macromolecules*. – 1993. – V.26. – P.6684-6685.
221. Rees M. T. L., Russell G. T., Zammit M. D., Davis T. P. Visible light pulsed-OPO-laser polymerization at 450 nm employing a bis(acylphosphine oxide) photoinitiator // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31. – P. 1763-1772.
222. Yin M., Davis T. P., Heuts J. P. A. , Barner-Kowollik C. Propagation and termination rate coefficients in *n*-vinylcarbazole free radical polymerization obtained via 440 nm pulsed laser and online ^1H NMR kinetic experiments // *Macromol. Rapid Commun.* – 2003. – V. 24. – P. 408-412.
223. Zammit M. D., Davis T. P., Willett G. D. Visible light pulsed-laser polymerization at 532 nm employing a julolidine dye photosensitizer initiation system // *Macromolecules*. – 1997. – V.30. – P.5655-1959.
224. Barner-Kowollik C., Günzler F., Junkers T. Pushing the limit: pulsed laser polymerization of butyl acrylate at 500 Hz // *Macromolecules*. – 2008. – V.41. – P. 8971–8973.
225. Junkers T., Schneider-Baumann M., Koo S. S. P., Castignolles P., Barner-Kowollik C. Determination of propagation rate coefficients for methyl and 2-ethylhexyl acrylate via high frequency PLP–SEC under consideration of the impact of chain branching // *Macromolecules* – 2010. – V.43. – P. 10427–10434.

226. Vana P., Yee L. H., Davis T. P. Multipulse initiation in pulsed laser and quenched instationary polymerization: determination of the propagation and termination rate coefficients for dicyclohexyl itaconate polymerization // *Macromolecules*.– 2002. – V.35. – P. 3008–3016.
227. Van Herk A. M, de Brouwer H., Manders B. G. , Luthjens L. H., Hom M. L., Hummel A. Pulsed electron beam polymerization of styrene in Latex particles // *Macromolecules*.– 1996. – V.29. – P. 1027-1030.
228. Olaj O. F., Zifferer G. New aspects of pseudostationary polymerization and their application // *Macromol. Symp.* – 1996. – V. 111. – P. 209-228.
229. Buback M., Busch M., Lämmel R. A. Modeling of molecular weight distribution in pulsed laser free-radical homopolymerization // *Macromol. Theory Simul.* – 1996. – V. 5. – P. 845-861.
230. Busch M., Wahl A. The significance of transfer reactions in pulsed laser experiments // *Macromol. Theory Simul.*– 1998. – V.7. – P. 217–224.
231. Busch M. Simulations a tool for feasibility studies about PIP-SEC experiments // *Macromol. Theory Simul.*– 2001. – V.10. – P. 262–274.
232. **Nikitin A. N.**, Lacik I., Hutchinson R. A., Buback M., Russell G.T. Detection of PLP structure for accurate determination of propagation rate coefficients over an enhanced range of PLP-SEC conditions // *Macromolecules* .– 2019. – V.52. – P.4802-4808.
233. Hamzehlou S., Aboudzadeh M. A., Reyes Y. On the recovery of PLP-molar mass distribution at high laser frequencies: A Simulation Study // *Processes*.– 2019. – V.7. – P.501-514.
234. Barner-Kowollik C., Russell G. T. Chain-length-dependent termination in radical polymerization: Subtle revolution in tackling a long-standing challenge // *Prog. Polym. Sci* – 2009. – V. 34. – P.1211–1259.
235. **Никитин А.Н.** Исследование обрыва цепи по молекулярно-массовым распределениям при иницировании радикальной полимеризации импульсным лазерным излучением // *Высокомолек. соедин. А.* – 2003. – Т.45. –№9. – С.1462-1475.
236. **Nikitin A. N.**, Evseev A. V. Kinetics of free-radical polymerization with chain-length-dependent constants under initiation by laser pulses: effect of chain length dependence of propagation. // *Macromol. Theory Simul.* – 1999. – V.8. – P. 296-308.
237. Van Büren B., Brandl F., Beuermann S. Propagation kinetics of isoprene radical homopolymerization derived from pulsed laser initiated polymerizations // *Macromol. React. Eng.* – 2020. – V.14. – P. 1900030.

238. Heuts J. P. A., Russell G. T. The nature of the chain-length dependence of the propagation rate coefficient and its effect on the kinetics of free-radical polymerization. 1. Small-molecule studies // *Eur. Polym. J.* – 2006. – V. 42. – P. 3-20.

239. Smith G. B., Russell G. T., Heuts J. P. A. Termination in dilute-solution free-radical polymerization: a composite model // *Macromol. Theory Simul.* – 2003. – V.12. – P.299-314.

240. Taylor D. R., Van Berkel K. Y., Alghandi M. M., Russell G. T. Termination rate coefficients for radical homopolymerization of methyl methacrylate and styrene at low conversion // *Macromol. Chem. Phys.* – 2010. – V.211. – P.563-579.

241. Haven J. J., Vandenberg J., Kurita R., Gruber J., Junkers T. Efficiency assessment of single unit monomer insertion reactions for monomer sequence control: kinetic simulations and experimental observations // *Polym. Chem.* – 2015. – V.6. – P.5752-5765.

242. Kornherr A., Olaj O. F., Schnöll-Bitai I., G. Zifferer. A method of improving the theoretical basis of k_p determination from PLP - SEC measurements // *Macromol. Theory Simul.* – 2003. – V. 12. – P. 332-338.

243. Kornherr A., Olaj O. F., Schnöll-Bitai I., G. Zifferer. Masterfunctions providing a sound theoretical basis for the extraction of accurate k_p data from PLP–SEC chain-length distributions exhibiting Poissonian and Gaussian broadening // *Macromolecules.* – 2003. – V. 36. – P. 10021-10026.

244. Kornherr A., Olaj O. F., Schnöll-Bitai I., G. Zifferer. Improving k_p data originating from higher order PLP - SEC peaks// *Macromol. Theory Simul.* – 2004. – V. 13. – P. 560-569.

245. Kornherr A., Olaj O. F., Schnöll-Bitai I., G. Zifferer. Pseudostationary polymerization: improving the determination of the rate constant of propagation // *Macromol. Symp.* – 2004. – V. 217. – P. 289-294.

246. Kornherr A., Olaj O. F., Schnöll-Bitai I., G. Zifferer. Improving k_p data originating from PLP number distributions // *Macromol. Theory Simul.* – 2006. – V. 15. – P. 215-225.

247. García N., Tiemblo P., Guzmán J. Nominal vs real reaction temperature in PLP experiments. A likely explanation of the observed variation in the propagation rate coefficients with pulse repetition rate // *Macromolecules.* – 2007. – V40. – P.4802-4808.

248. Castignolles P., **Nikitin A. N.**, Couvreur L., Mouraret G., Charleux B., Vairon J.-P. Pulsed laser polymerization of alkyl acrylates: potential effects of the oxygen presence and high laser power // *Macromol. Chem. Phys.* – 2006. – V.207. – P.81-89.

249. Monyatsi O., Hutchinson R. A. Vinyl pivalate propagation kinetics in radical polymerization // *Macromol. Chem. Phys.* – 2016. – V.217. – P.51-58.

250. Beuermann S. Requirements associated with studies into a chain-length dependence of propagation rate coefficients via PLP–SEC experiments // *Macromolecules.* – 2002. – V.35. – P. 9300–9305.

251. Willemse R. X. E, Staal B. B. P., van Herk A. M., Pierik S. C. J., Klumperman B. Application of matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry in pulsed laser polymerization. Chain-length-dependent propagation rate coefficients at high molecular weight: an artifact caused by band broadening in size exclusion chromatography? // *Macromolecules.* – 2003. – V.36. – P. 9797–9803.

252. Deady M., Mau A. W. H., Moad G., Spurling T. H. Evaluation of the kinetic parameters for styrene polymerization and their chain length dependence by kinetic simulation and pulsed laser photolysis // *Makromol. Chem.* – 1993. – V. 194. – P.1691-1705.

253. Olaj O. F., Zifferer. G., Gleixner G. Termination processes in free radical polymerization, 6^{a,b,c)} The closed solution of a kinetic scheme with chain length dependent termination using the geometric mean approximation in the long chain limit // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* – 1985. – V. 6. – P. 773-783.

254. Olaj O. F., Zifferer. G., Gleixner G. Termination processes in free radical polymerization, 5^{a,b,c)} The numerical solution of a kinetic scheme with chain length dependent termination // *Makromol. Chem.* – 1986. – V. 181. – P. 977-994.

255. Olaj O. F., Zifferer. G., Kornherr A. The influence of the Poissonian character of chain growth on propagation probabilities in free radical polymerization with chain-length dependent termination // *Macromol. Theory Simul.* – 1986. – V. 7. – P. 321-326.

256. Olaj O. F., Kornherr A., Zifferer. G., The influence of chain length-dependent propagation on the evaluation of the chain length dependence of the rate coefficient of bimolecular termination, 1 PLP–SEC Methods // *Macromol. Theory Simul.* – 2001. – V. 10. – P. 8811-890.

257. **Nikitin A. N.**, Hutchinson A. R. Determination of the mode of free radical termination from pulsed laser polymerization experiments // *Macromol. Theory Simul.* – 2007. – V.16. – P.29-42.

258. Smith G. B., Russell G. T. Theoretical validation of single-pulse pulsed-laser polymerization as a method for investigating chain-length-dependent termination // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* – 2005. – V.219. – P.295-323.

259. **Никитин А. Н.**, Евсеев А. В. Кинетика ингибированной радикальной полимеризации при иницировании импульсным лазерным излучением // Химическая физика. – 2002. – Т. 21. – С. 50-57.
260. Flory, P. J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953, p.317
261. Schultz, G. V. Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. V.// Z. Phys. Chem.– 1939. – V.43B. – P.25-46.
262. Козлов С. В., Бельговский И. М., Ениколопан Н. С. Диффузионный контроль обрыва и зависимость константы скорости обрыва от длины цепи // Высокомолек. соедин. – 1971. – Т.13. – №1. – С.46-49.
263. Van Herk A. M. III. Heterogeneous polymerization. Modeling of emulsion polymerization, will it ever be possible? Part-2: Determination of basic kinetic data over the last ten years // Macromol. Symp. – 2009. – V. 275-276. – P. 120-132
264. North A. M. The influence of chain structure on the free radical termination reaction. Chap.5 in “Reactivity, mechanism and structure in polymer chemistry”, Jenkins A. D., Ledwith A., eds. – New York: Wiley-Interscience, 1974.
265. Mahabadi H. K., O'Driscoll K. F. Termination rate constant in free-radical polymerization // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed. – 1977. – V.15. – P.283-300.
266. Mahabadi H. K., O'Driscoll K. F. Concentration dependence of the termination rate constant during the initial stages of free radical polymerization // Macromolecules. – 1977. – V.10. – P. 55-58.
267. Olaj O. F., Kornherr A., Zifferer G. On the (im)possibility of evaluating correct individual rate constants of chain propagation k_p and chain termination k_t by combining k_p^2/k_t and k_p/k_t data for chain-length dependent termination step // Macromol. Theory Simul. – 2000. – V. 9. – P. 131-140.
268. Buback M., Egorov M., Gilbert R. G., Kaminsky V., Olaj O. F., Russell G. T., Vana P., Zifferer G. Critically evaluated termination rate coefficients for free-radical polymerization, 1. The current situation // Macromol. Chem. Phys. – 2002. – V.203. – P.2570-2582.
269. Barner-Kowollik C., Buback M., Egorov M., Fukuda T., Goto A., Olaj O. F., Russell G. T., Vana P., Yamada B., Zetterlund P. B. Critically evaluated termination rate coefficients for free-radical polymerization: Experimental methods // Prog. Polym. Sci. – 2005. – V.30. – P.605-643.
270. Mahabadi H. K. Effects of chain length dependence of termination rate constant on the kinetics of free-radical polymerization. 1. Evaluation of an analytical expression relating the apparent

rate constant of termination to the number-average degree of polymerization // *Macromolecules*. – 1985. – V.18. – P. 1319–1324.

271. Olaj O. F., Zifferer G. Gleixner G. Termination processes in free radical polymerization. 9. Derivation of universal relationships between kinetic quantities for arbitrary chain length dependence of the termination constant // *Macromolecules*. – 1987. – V.20. – P. 850-861.

272. Vana P., Davis T. P., Barner-Kowollik C. Easy access to chain-length-dependent termination rate coefficients using RAFT polymerization // *Macromol. Rapid Commun.* – 2002. – V.23. – P.952-956.

273. Suddaby K. G., Maloney D. R., Haddleton D. M. Homopolymerizations of methyl methacrylate and styrene: chain transfer constants from the Mayo equation and number distributions for catalytic chain transfer, and the chain length dependence of the average termination rate coefficient // *Macromolecules*. – 1997. – V.30. – P. 702-713.

274. Karatekin E., O'Shaughnessy B., Turro N. J. The photocopy method: measuring living chain distributions in radical polymerization// *Macromol. Symp.* – 2002. – V.182. – P. 81-101.

275. Karatekin E., Landis M, Lem G., O'Shaughnessy B., Turro N. J. Photocopying living chains. 1. Steady-state // *Macromolecules*. – 2001. – V.34. – P. 8187-8201.

276. Karatekin E., Landis M, Lem G., O'Shaughnessy B., Turro N. J. Photocopying living chains. 2. Time-dependent measurements // *Macromolecules*. – 2001. – V.34. – P. 8202-8215.

277. Olaj O. F., Kornherr A., Zifferer G. Chain-length dependent termination in pulsed-laser polymerization, 4. The influence of the type of mean involved in the bimolecular termination step // *Macromol. Theory Simul.* – 1998. – V. 7. – P. 501-508.

278. Olaj O. F., Kornherr A., Zifferer G. Chain-length-dependent termination in rotating sector polymerization. 2. Evaluation of the rate coefficient of bimolecular chain termination k_t // *Macromolecules*. – 1999. – V.32. – P. 8800-8806.

279. Olaj O. F., Vana P. Chain-length dependent termination in pulsed-laser polymerization, 5. The evaluation of the rate coefficient of bimolecular termination k_t for the reference system styrene in bulk at 25°C // *Macromol. Rapid Commun.* – 1998. – V.19. – P.433-439.

280. Olaj O. F., Zoder M., Vana P. Chain length dependent termination in pulsed-laser polymerization. 9. The influence of solvent on the rate coefficient of bimolecular termination in the polymerization of styrene // *Macromolecules*. – 2001. – V. 34. – P. 441-446.

281. Olaj O. F., Kornherr A., Vana P., Zoder M., Zifferer G. New aspects of chain-length dependent termination // *Macromol. Symp.* – 2002. – V. 182. – P. 15-30.
282. Kock J. B. L. Chain-length dependent bimolecular termination in free-radical polymerization: theory, validation and experimental application of novel model-independent methods // PhD Thesis, Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, – 1999.
283. Kock J. B. L., van Herk A. M., German A. L. Bimolecular free-radical termination at low conversion // *J. Macromol. Sci. - Polym. Reviews.* – 2001. – V.41. – P.199-252.
284. Buback M., Kowollik C. Termination kinetics of methyl methacrylate free-radical polymerization studied by time resolved pulsed laser experiments // *Macromolecules* – 1998. – V.31. – P.3211-3215.
285. Buback M., Kowollik C., Kurz C., Wahl A. Termination kinetics of styrene free-radical polymerization studied by time-resolved pulsed laser experiments // *Macromol. Chem. Phys.* – 2000. – V.201. – P.464-469.
286. Buback M., Kowollik C. Termination kinetics in free-radical bulk copolymerization: the systems dodecyl acrylate–dodecyl methacrylate and dodecyl acrylate–methyl acrylate // *Macromolecules* – 1999. – V.32. – P.1445-1452.
287. Buback M., Kowollik C. Termination kinetics in free-radical bulk terpolymerization—the systems methyl acrylate–butyl acrylate–dodecyl acrylate and methyl methacrylate–butyl methacrylate–dodecyl methacrylate // *Macromol. Chem. Phys.* – 1999. – V.200. – P.1764-1770.
288. Kock J. B. L., Klumperman B., van Herk A. M., German A. L. A theoretical description of a method for model-independent determination of bimolecular chain-length-dependent free-radical-termination rate coefficients // *Macromolecules.* – 1997. – V.30. – P.6743-6753.
289. Buback M., Egorov M., Feldermann A. Chain-length dependence of termination rate coefficients in acrylate and methacrylate homopolymerizations investigated via the SP-PLP technique // *Macromolecules.* – 2004. – V.37. – P.1768-1776.
290. Buback M., Egorov M., Junkers T., Panchenko E. Termination kinetics of dibutyl itaconate free-radical polymerization studied via the SP–PLP–ESR technique // *Macromol. Chem. Phys.* – 2005. – V.206. – P.333-341.
291. Buback M., Junkers T., Müller E. Free-radical propagation and termination kinetics of the butyl acrylate dimer studied by pulsed laser polymerization techniques // *Polymer.* – 2009. – V.50. – P.3111-3118.

292. Buback M., Barth J., Hesse P., Sergeeva T. Chain-length-dependent termination in *n*-butyl methacrylate and *tert*-butyl methacrylate bulk homopolymerizations studied via SP-PLP-ESR // *Macromolecules*.– 2009. – V.42. – P.481-488.
293. Buback M., Müller E., Russell G. T. SP–PLP–EPR study of chain-length-dependent termination in free-radical polymerization of *n*-dodecyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, and benzyl methacrylate: evidence of “composite” behavior // *J. Phys. Chem. A*.– 2006. – V.110. – P.3222-3230.
294. Barth J., Buback M., Russell G. T, Smoln S. Chain-length-dependent termination in radical polymerization of acrylates // *Macromol. Chem. Phys.* – 2011. – V.212. – P.1366-1378.
295. Barth J., Buback M. SP-PLP-EPR Study into the termination kinetics of methacrylic acid radical polymerization in aqueous solution // *Macromolecules*.– 2011. – V.44. – P.1292-1297.
296. Barth J., Siegmann R., Beuermann S., Russell G. T., Buback M. Investigations into chain-length-dependent termination in bulk radical polymerization of 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-tridecafluorooctyl methacrylate // *Macromol. Chem. Phys.* – 2012. – V.213. – P.19-28.
297. Barth J., Buback M. Termination and transfer kinetics of sodium acrylate polymerization in aqueous solution // *Macromolecules*.– 2012. – V.45. – P.4152-4157.
298. Kattner H., Buback M. Chain-length-dependent termination of vinyl acetate and vinyl pivalate bulk homopolymerizations studied by SP-PLP-EPR // *Macromol. Chem. Phys.* – 2014. – V.215. – P.1180-1191.
299. Kattner H., Buback M. Chain-length-dependent termination of styrene bulk homopolymerization studied by SP–PLP–EPR // *Macromolecules*.– 2015. – V.48. – P.309-315.
300. Kattner H., Drawe P., Buback M. Chain-length-dependent termination of sodium methacrylate polymerization in aqueous solution studied by SP-PLP-EPR // *Macromolecules*.– 2017. – V.50. – P.1386-1393.
301. Kattner H., Buback M. Termination, propagation, and transfer kinetics of midchain radicals in methyl acrylate and dodecyl acrylate homopolymerization // *Macromolecules*.– 2018. – V.51. – P.25-33.
302. Nitschke A., Riemann L., Kollenbach L., Braun V., Buback M. Investigation into the kinetics of *n*-pentyl methacrylate radical polymerization // *Macromol. Chem. Phys.* – 2019. – V. 220. – N. 1. – 1900345.

303. Wulkow N., Telgmann R., Hungenberg K.-D., Schütte C., Wulkow M. Deterministic and stochastic parameter estimation for polymer reaction kinetics. I: Theory and simple example // *Macromol. Theory Simul.* – 2021. – V. 30. – N. 6. – 2100017.

304. Paulus F., Weiss M. E. R., Steinhilber D., **Nikitin A. N.**, Schütte C., Haag R. Anionic ring-opening polymerization simulations for hyperbranched polyglycerols with defined molecular weights // *Macromolecules.* – 2013. – V.46. – P.8458-8466

305. Weiss M. E. R., Paulus F. D., Steinhilber D., **Nikitin A. N.**, Haag R., Schütte C. Estimating kinetic parameters for the spontaneous polymerization of glycidol at elevated temperatures // *Macromol. Theory Simul.* – 2012. – V.21. – P.470-481.

306. **Nikitin A. N.**, Grady M. C., Kalfas G. A., Hutchinson R. A. Investigation of catalytic chain transfer copolymerization of methacrylates // *Macromolecular Reaction Engineering*, – 2008. – V.2. – P.422-435.

307. Flory P. J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation // *J. Am. Chem. Soc.* – 1941. – V.63. – P.3083-3090.

308. Flory P. J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. II. Trifunctional branching units // *J. Am. Chem. Soc.* – 1941. – V.63. – P.3091-3096.

309. Flory P. J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. III. Trifunctional branching units // *J. Am. Chem. Soc.* – 1941. – V.63. – P.3096-3100.

310. Stockmayer W. H. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers // *J. Chem. Phys.* – 1943. – V.11. – P.45-55.

311. Stockmayer W. H., Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers II. General cross linking // *J. Chem. Phys.* – 1944. – V.12. – P.125-131.

312. Dusek K. Network formation by chain cross-linking (co)polymerization, in “Developments in polymerization”. Edited by R. N. Haward, Applied Science: London. – 1982. – V.3. – P.143-206.

313. Walling C. Gel formation in addition polymerization // *J. Am. Chem. Soc.* – 1945. – V.67. – P.441-447.

314. Naghash H. J., Okay O., Yildirim H. Gel formation in free-radical crosslinking copolymerization // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1995. – V.56. – P.477-483.

315. Chiu Y. Y., Lee L. J., Microgel formation in the free radical crosslinking polymerization of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA). II. Simulation // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 1995. – V.33. – P.269-289.

316. Matsumoto A. Free-radical crosslinking polymerization and copolymerization of multivinyl compounds // *Adv. Polym. Sci.* – 1995. – V.123. – P.41-80.
317. Okay O. Macroporous copolymer networks // *Prog. Polym. Sci.* – 2000. – V.25. – P.711-779.
318. Dusek K., My fifty years with polymer gels and networks and beyond // *Polymer Bulletin.* – 2007. – V.58. – P.321-338.
319. Tobita H., Hamielec A. E. , Modeling of network formation in free radical polymerization // *Macromolecules.* – 1989. – V.22. – P.3098-3105.
320. Zhu S., Hamielec A. E. Influence of cross-link density distribution on network formation in free-radical copolymerization of vinyl/divinyl monomers // *Macromolecules.* – 1992. – V.25. – P.5457-5484.
321. Zhu S., Hamielec A. E., Pelton R. H. Modelling of crosslinking and cyclization in free-radical copolymerization of vinyl/divinyl monomers // *Makromol. Chem, Theory Simul.* – 1993. – V.2. – P.587-604.
322. Costa M. R. P. F. N., Dias R. C. S. A general kinetic analysis of non-linear irreversible polymerization // *Chem. Eng. Sci.* – 1994. – V.49. – P.491-516.
323. Dias R. C. S., Costa M. R. P. F. N., A new look at kinetic modeling of nonlinear free radical polymerizations with terminal branching and chain transfer to polymer // *Macromolecules.* – 2003. – V.36. – P.8853-8863.
324. Costa M. R. P. F. N., Dias R. C. S. Transient behavior and gelation of free radical polymerizations in continuous stirred tank reactors // *Macromol. Theory Simul.* – 2005. – V.14. – P.243-255.
325. Teymour F., Campbell J. D. Analysis of the dynamics of gelation in polymerization reactors using the “numerical fractionation” technique // *Macromolecules.* – 1994. – V.27. – P.2460-2469.
326. Hild G., Okasha R. Kinetic investigation of the free radical crosslinking copolymerization in the pre-gel state, 1. Styrene/m- and p-divinylbenzene systems // *Makromol. Chem.* – 1985. – V.186. – P.93-110.
327. Bevington J. C. The sensitized polymerization of styrene. The rate and efficiency of initiation // *Trans. Faraday Soc.* – 1955. – V.51. – P.1392-1397.

328. Gonçalves M. A. D, Dias R. C. S., Costa M. R. P. F. N. Time programmed feed of semi-batch reactors with non-linear radical copolymerizations: an experimental study of the system styrene/divinylbenzene using SEC/MALLS // *Macromolecular Symposium*. – 2007. – V.259. – P.124-134.

329. Hecker M. Experimentelle Untersuchungen und Monte-Carlo-Simulation Netzwerkbildender Copolymerisationen, *Fortschritte der Polymerisationstechnik II* (H. U. Moritz ed.) Wissenschaft & Technik Verlag, Berlin, ISBN 3-89685-353-8. –2000.

330. Hui A. W., Hamielec A. E. Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. An experimental study // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1972. – V.16. – P.749-769.

331. Кучанов С. И., Письмен Л. М. Кинетическая теория гелеобразования в процессах гомогенной радикальной полимеризации // *Высокомолек. соедин. А*. – 1971. – Т. А13. – С. 2035-2048.

332. Zhu S., Hamielec A. E. Modeling of free-radical polymerization with cross-linking: monoradical assumption and stationary-state hypothesis // *Macromolecules*. – 1993. – V.26. – P.3131-3136.

333. Nikitin A. N., Wulkow M., Schütte C. Modeling of free radical styrene/divinylbenzene copolymerization with the numerical fractionation technique // *Macromol. Theory Simul.* – 2013. – V.22. – P.475-489.

334. Berchtold K. A., Lovell L. G., Nie J., Hacioğlu B., Bowman C. N. The significance of chain length dependent termination in cross-linking polymerizations // *Polymer*. – 2001. – V.42. – P.4925-4929.

335. Lovestead T. M., Berchtold K. A., Bowman C. N. Modeling the effects of chain length on the termination kinetics in multivinyl photopolymerizations // *Macromol. Theory Simul.* – 2002. – V.11. – P.729-738.

336. Berchtold K. A., Lovestead T. M., Bowman C. N. Coupling chain length dependent and reaction diffusion controlled termination in the free radical polymerization of multivinyl (meth)acrylates // *Macromolecules*. – 2002. – V.35. – P.7968-7975.

337. Lovestead T. M., Bowman C. N. A modeling investigation of chain length dependent termination during multivinyl free radical chain photopolymerizations: accounting for the gel // *Macromolecules*. – 2005. – V.38. – P.4913-4918.

338. Andrzejewska E., Socha E., Bogacki M., Andrzejewski M. Chain length dependent termination in radical cross-linking polymerization // *Polymer*. – 2005. – V.46. – P.5437-5446.
339. Zhu S. Molecular weight distribution in free-radical polymer modification with cross-linking: effect of chain-length-dependent termination // *Macromolecules*. – 1996. – V.29. – P.456-461.
340. Ligon S. C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing // *Chem. Rev.* – 2017. – V.119. – P.10212-10290.
341. Евсеев А. В., Марков М. А. Послойное изготовление деталей из жидких фотополимеризующихся композиций излучением ХеСl лазера // *Квантовая электроника*. – 1994. – Т. 21. – С. 475-498.
342. Evseev A. V., Kamayev S. V., Markov M. A., Nikitin A. N., Novikov M. M., Panchenko V.Ya., Yakunin V. P. Rapid object manufacturing from liquid photo-sensitive compounds induced by pulsed and CW laser beam", in 5th International Conference on Industrial Lasers and Laser Applications'95 (Eds.: Vladislav Ya. Panchenko, Vladimir S. Golubev) // *SPIE*. – 1994. –V. 2713. – P.370-380.
343. Евсеев А. В., Камаев С. В., Коцюба Е. В., Марков М. А., **Никитин А. Н.**, Новиков М. М., Панченко В. Я. Лазерные технологии быстрого прототипирования и прямой фабрикации трехмерных объектов. Из монографии “Лазерные технологии обработки материалов современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок” (под ред. В. Я. Панченко). Москва: Физматлит. – 2009. – С. 333-400.
344. Penzel E., Ballard N., Asua J. M. Polyacrylates. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. – 2018.
345. Kaszás G., Földes-Berezsnich T., Tüdös F. Kinetics of radical polymerization – XXXIX Investigation of the polymerizations of butyl acrylate and methyl acrylate in solution // *Eur. Polym. J.* – 1983. – V.19. – P.469-473.
346. Madruga E. L., Fernández-García M. A kinetic study of free - radical copolymerization of butyl acrylate with methyl methacrylate in solution // *Macromol. Chem. Phys.* – 1996. – V.197. – P.3743-3755.
347. Czajlik I., Földes-Berezsnich T., Tüdös F., Vértes E. Kinetics of copolymerization – II. Kinetic investigation of the polymerization of methyl acrylate in solution // *Eur. Polym. J.* – 1981. – V.17. – P.131-135.

348. Fehérváei A., Földes-Berezsnich T., Tüdös F., Vértes E. Kinetics of free radical polymerization – XXXI. Solvent effect on the polymerization rate of ethyl acrylate // Eur. Polym. J. – 1988. – V.16. – P.185-189.
349. McKenna T. F., Villanueva A., Santos A. M. Effect of solvent on the rate constants in solution polymerization. Part I. Butyl acrylate // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. – 1999. – V.37. – P.571-588.
350. Subranmanyam B., Baruah S. D., Rahman M., Baruan J. N., Dass N. N. Kinetic studies on the *n*-alkyl acrylate polymerization // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. – 1992. – V.30. – P.2531-2549.
351. Королев Г. В., Перепелицина Е. О. Кинетические аномалии в радикальной полимеризации высших алкилакрилатов и их количественная интерпретация в рамках модели ассоциатов-“заготовок” // Докл. А. Н., Сер. хим. – 2000. – Т. 371. – С. 488-492.
352. Королев Г. В., Перепелицина Е. О. Кинетические аномалии в радикальной полимеризации высших алкил(мет)акрилатов и их количественная интерпретация в рамках модели ассоциатов-“заготовок” // Высокомолек. соед. А. – 2001. – Т. 43. – С. 774-783.
353. Couvreur L., Piteau G., Casignolles P., Tonge M., Coutin B., Charleux B., Vairon J.-P. Pulsed-laser radical polymerization and propagation kinetic parameters of some alkyl acrylates // Macromol. Symp. – 2001. – V.174. – P.197-207.
354. Willemse R. X. E., van Herk A. M., Panchenko E., Junkers T., Buback M. PLP-ESR monitoring of midchain radicals in *n*-butyl acrylate polymerization // Macromolecules. – 2005. – V.38. – P.5098-5103.
355. Quan C., Soroush M., Grady M. C., Hansen J. E., Simonsick W. J. High-temperature homopolymerization of ethyl acrylate and *n*-butyl acrylate: polymer characterization // Macromolecules. – 2005. – V.38. – P.7619-7628.
356. Heatley F., Lovell P. A., Yamashita T. Chain transfer to polymer in free-radical solution polymerization of 2-ethylhexyl acrylate studied by NMR spectroscopy // Macromolecules. – 2001. – V.34. – P.7636-7641.
357. Plessis C., Arzamendi G., Leiza J. R., Schoonbrood H. A. S., Charmot D., Asua J. M. Seeded semibatch emulsion polymerization of *n*-butyl acrylate. Kinetics and structural properties // Macromolecules. – 2000. – V.33. – P.5041-5047.

358. Plessis C., Arzamendi G., Alberdi J. M., van Herk A. M., Leiza J. R., Asua J. M. Evidence of branching in poly(butyl acrylate) produced in pulsed-laser polymerization experiments // *Macromol. Rapid Commun.* – 2003. – V.24. – P.173-177.

359. Plessis C., Arzamendi G., Leiza J. R., Schoonbrood H. A. S., Charmot D., Asua J. M. A decrease in effective acrylate propagation rate constants caused by intramolecular chain transfer // *Macromolecules.* – 2000. – V.33. – P.4-7.

360. Nikitin A. N., Hutchinson R. A. Effect of intramolecular transfer to polymer on stationary free radical polymerization of alkyl acrylates, 2. Improved consideration of termination // *Makromol. Theory Simul.* – 2006. – V.15. – P.128-136.

361. Nikitin A. N., Hutchinson R. A. The effect of intramolecular transfer to polymer on stationary free radical polymerization of alkyl acrylates // *Macromolecules.* – 2005. – V.38. – P.1581-1590.

362. Clay P.A, Gilbert R.G. Molecular weight distributions in free-radical polymerizations. 1. Model development and implications for data interpretation // *Macromolecules.* – 1995. – V.28. – P.552-569.

363. Maeder S., Gilbert R. G. Measurement of transfer constant for butyl acrylate free-radical polymerization // *Macromolecules.* – 1998. – V.31. – P.4410-4418.

364. Moad G.; Moad C. L. Use of chain length distributions in determining chain transfer constants and termination mechanisms // *Macromolecules.* – 1996. – V.29. – P.7727-7723.

365. Nikitin A. N., Hutchinson R. A., Buback M., Hesse P. Determination of intramolecular chain transfer and midchain radical propagation rate coefficients for butyl acrylate by pulsed laser polymerization // *Macromolecules.* – 2007. – V.40. – P.8631-8641.

366. Никитин А. Н., Евсеев А. В., “Исследование радикальной полимеризации”, монография “Современные лазерно-информационные технологии”, Под редакцией В. Я. Панченко и Ф. В. Лебедева, М: Интерконтакт Наука. – 2015. – С.345-357.

367. Nikitin A. N., Castignolles P., Charleux B., Vairon. J.-P. Determination of propagation rate coefficient of acrylates by pulsed-laser polymerization in the presence of intramolecular chain transfer to polymer // *Macromol. Rapid Commun.* – 2003. – V.24. – P.173-177.

368. C. Plessis // Ph. D. Thesis. Donostia-San Sebastián, Spain: The University of the Basque Country. – 2000.

369. Castignolles P. Cinétique de la polymerisation radicalaire des acrylates par polymerization

par LASER pulse et chromatographie d'exclusion stérique multi-détection (PLP-SEC). Analyse critique // Ph. D. Thesis, Paris, France: Université P. et M. Curie. – 2003.

370. Nikitin A. N., Hutchinson R. A., Kalfas G. A., Richards J. R., Bruni C. The effect of intramolecular transfer to polymer on stationary free-radical polymerization of alkyl acrylates, 3. – Consideration of solution polymerization up to high conversions // *Macromol. Theory Simul.* – 2009. – V.18. – P.247-258.

371. Hesse P. Radical polymerization kinetics in aqueous solution and in systems with secondary and tertiary radicals studied by novel pulsed-laser techniques // Ph. D. Thesis, Cuviller Verlag, Göttingen. – 2008.

372. Nikitin A. N., Hutchinson R. A., Wang W., Kalfas G. A., Richards J. R., Bruni C. The effect of intramolecular transfer to polymer on stationary free-radical polymerization of alkyl acrylates, 5. – Consideration of solution polymerization up to high temperatures // *Macromol. React. Eng.* – 2010. – V.4. – P.691-706.

373. Fernández-García M., Fernández-Sanz M., Madruga E. L. A kinetic study of butyl acrylate free radical polymerization in benzene solution // *Macromol. Chem. Phys.* – 2000. – V.201. – P.1840-1845.

374. Boschmann D., Vana P. Z-RAFT star polymerizations of acrylates: star coupling via intermolecular chain transfer to polymer // *Macromolecules.* – 2007. – V.40. – P.2683-2693.

375. Lena J.-B., Goroncy A. K., Thevarajah J. J., Maniego A. R., Russell G. T., Castignolles P., Gaborieau M. Effect of transfer agent, temperature and initial monomer concentration on branching in poly(acrylic acid): A study by ^{13}C NMR spectroscopy and capillary electrophoresis // *Polymer.* – 2017. – V.114. – P.209-220.

376. Lena J.-B., Deschamps M., Sciortino N. F., Masters S. L., Squire M. A., Russell G. T. Effects of chain transfer agent and temperature on branching and β -scission in radical polymerization of 2-ethylhexyl acrylate // *Macromol. Chem. Phys.* – 2018. – V.219. – N.9. – P. 1700579.

377. Hamzehlou S., Ballard N., Reyes Y., Aguirre A., Asua J. M., Leiza J. R. Analyzing the discrepancies in the activation energies of the backbiting and β -scission reactions in the radical polymerization of *n*-butyl acrylate // *Polym. Chem.* – 2016. – V.7. – P.2069-2077.

378. Junkers T., Barner-Kowollik C. The role of mid - chain radicals in acrylate free radical polymerization: Branching and scission // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2008. – V.46. – P.7585-7605.

379. Chiefari J., Jeffery J., Mayadunne R. T. A., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Chain transfer to polymer: A convenient route to macromonomers // *Macromolecules.*– 1999. – V.32. – P.7700-7702.
380. Grady M. C., Simonsick W. J., Hutchinson R. A. Studies of higher temperature polymerization of *n*-butyl methacrylate and *n*-butyl acrylate // *Macromol. Symp.* – 2002. – V.182. – P.149-168.
381. Hirano T., Yamada B. Macromonomer formation by sterically hindered radical polymerization of methyl acrylate trimer at high temperature // *Polymer.* – 2003. – V.44. – P.347-354.
382. Peck A. N. F., Hutchinson R. A. Secondary reactions in the high-temperature free radical polymerization of butyl acrylate // *Macromolecules.* – 2004. – V.37. – P.5944-5951.
383. Busch M., Müller M. Simulating acrylate polymerization reactions: toward improved mechanistic understanding and reliable parameter estimates // *Macromol. Symp.* – 2004. – V.206. – P.399-418.
384. Rantow F. S., Soroush M., Grady M. C., Kalfas G. A., Spontaneous polymerization and chain microstructure evolution in high-temperature solution polymerization of *n*-butyl acrylate // *Polymer.* – 2006. – V.47. – P.1423-1435.
385. Junkers T., Koo S. P. S., Davis T. P., Stenzel M. H., Barner-Kowollik C. Mapping poly(butyl acrylate) product distributions by mass spectrometry in a wide temperature range: suppression of midchain radical side reactions // *Macromolecules.*– 2007. – V.40. – P.8906-8912.
386. Yamada B., Oku F., Harada T. Substituted propenyl end groups as reactive intermediates in radical polymerization // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*– 2003. – V.41. – P.645-634.
387. Harada T., Zetterlund P. B., Yamada B. Preparation of macromonomers by copolymerization of methyl acrylate dimer involving β fragmentation // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*– 2004. – V.42. – P.597-607.
- 388.** Wang W., **Nikitin A. N.**, Hutchinson R. A. Consideration of macromonomer reactions in *n*-butyl acrylate free radical polymerization // *Macromol. Rapid Commun.* – 2009. – V.30. – P.2022-2027.
389. Zorn A.-M., Junkers T., Barner-Kowollik C. Synthesis of a macromonomer library from high-temperature acrylate polymerization // *Macromol. Rapid Commun.* – 2009. – V.30. – P.2028-2035.

390. Junkers T., Barner-Kowollik C. Optimum reaction conditions for the synthesis of macromonomers via the high-temperature polymerization of acrylates // *Macromol. Theory Simul.* – 2009. – V.18. – P.421-433.
391. Zorn A.-M., Junkers T., Barner-Kowollik C. A detailed investigation of the free radical copolymerization behavior of *n*-butyl acrylate macromonomers // *Macromolecules.* – 2011. – V.44. – P.6691-6700.
392. Heidarzadeh N., Hutchinson R. A., "Maximizing macromonomer content produced by starved-feed high temperature acrylate/methacrylate semi-batch polymerization". *Polym. Chem.* – 2020, – V.11. – P.2137-2146.
393. Buback M., Junkers T. Termination kinetics of tert-butyl methacrylate and of *n*-butyl methacrylate free-radical bulk homopolymerizations // *Macromol. Chem. Phys.* – 2006. – V.207. – P.1640-1650.
394. Ballard N., Veloso A., Asua J. M. Mid-chain radical migration in the radical polymerization of *n*-butyl acrylate // *Polymers.* – 2018. – V.10. – 765-780
395. Vir A. B., Marien Y. W., van Steenberge P. H. M., Barner-Kowollik C., Reyniers M.-F., Marin G. B., D'hooge D. R. From *n*-butyl acrylate Arrhenius parameters for backbiting and tertiary propagation to β -scission via stepwise pulsed laser polymerization // *Polym. Chem.* – 2019. – V. 10. – P. 4116-4125.
396. Fukuda T., Ma Y. D., Inagaki H. Free-radical copolymerization. 3. Determination of rate constants of propagation and termination for styrene/methyl methacrylate system. A critical test of terminal-model kinetics // *Macromolecules.* – 1985. – V.18. – P.17-26.
- 397. Nikitin A. N.,** Hutchinson R. A. Effect of intramolecular transfer to polymer on stationary free radical polymerization of alkyl acrylates, 4 - Consideration of penultimate effect // *Macromol. Rapid Commun.*– 2009. – V.30. – P.1981-1988.
398. Hinkelmann F., Olaj O. F., Schnöl-Bitai I., Zifferer G. A linearization procedure for determining radical reactivity ratios in restricted penultimate copolymerization systems, 2 // *Macromol. Rapid Commun.*– 2008. – V.29. – P.695-712.
399. Buback M. Propagation kinetics in radical polymerization studied via pulsed laser techniques // *Macromol. Symp.*– 2009. – V.275-276. – P.90-101.
400. McCord E. F., Shaw W. H., Hutchinson R. A. Short-chain branching structures in ethylene copolymers prepared by high-pressure free-radical polymerization: an NMR analysis // *Macromolecules.* – 1997. – V.30. – P.246-256.

401. Tanaka K., Yamada B., Fellows C. M., Gilbert R. G., Davis T. P., Yee L. H., Smith G. B., Rees M. T. L., Russell G. T. Pulsed - laser polymerization - gel permeation chromatographic determination of the propagation - rate coefficient for the methyl acrylate dimer: A sterically hindered monomer // J. Pol. Sci: Part A: Pol. Chem. – 2001. – V.39. – P.3902-3915.

402. Wenn B., Junkers T. Kilohertz pulsed-laser-polymerization: simultaneous determination of backbiting, secondary, and tertiary radical propagation rate coefficients for *tert* -butyl acrylate // Macromol. Rapid Commun.– 2016. – V.37. – P.781-787.

403. Vir A. B., Marien Y. W., Van Steenberge P. H. M., BarnerKowollik C., Reyniers M. F., Marin G. B.; D’Hooge D. R. Access to the β -scission rate coefficient in acrylate radical polymerization by careful scanning of pulse laser frequencies at elevated temperature // React. Chem. Eng. – 2018. – V.3. – P.807–815.

404. Marien Y. W., Van Steenberge P. H. M., Kockler K. B., Barner-Kowollik C., Reyniers M. F., Marin G. B., D’Hooge D. R. Estimating the photodissociation quantum yield from PLP-SEC peak heights // Polym. Chem. – 2017. – V.8. – P.3124–3128.

405. Marien Y. W., Edeleva M., Van Steenberge P. H. M., D’hooge D. R. Exploiting the pulsed laser polymerization-size exclusion chromatography technique to retrieve kinetic parameters in radical polymerization: state-of-the-art and future challenges // In Adv. in Chem. Engineer. – 2020. – V.56. – P.59–95.

406. Marien Y. W., Van Steenberge P. H. M., Kockler K. B., BarnerKowollik C., Reyniers M.-F., D’hooge D. R., Marin G. B. An alternative method to estimate the bulk backbiting rate coefficient in acrylate radical polymerization // Polym. Chem. – 2016, – V.7, – P.6521-6528.

407. Nikitin A. N., Hutchinson R. A., Buback M., Hesse P. A novel approach for investigation of chain transfer events by pulsed laser polymerization // Macromol. Chem. Phys. – 2011. – V.212. – P.699-707.

408. Heuts J. P. A., Davis T. P., Russell G. T. Comparison of the Mayo and chain length distribution procedures for the measurement of chain transfer constants // Macromolecules. – 1999. – V.32. – P.6019-6030.

409. Marien Y. W., Edeleva M., van Steenberge P. H. M., D’hooge D. R. Chapter Three - Exploiting the pulsed laser polymerization-size exclusion chromatography technique to retrieve kinetic parameters in radical polymerization: State-of-the-art and future challenges // Advances in Chemical Engineering, Book series. – 2020. – V. 56. – P. 59-95.

410. Bevington J. C., Melville H. W., Taylor R. P. The termination reaction in radical polymerizations. Polymerizations of methyl methacrylate and styrene at 25° // J. Polym. Sci. – 1954. – V.12. – P.449-459.
411. Bamford C. H., Dyson R. W., Eastmond G. C. Studies in network formation // J. Polym. Sci. Part C. – 1967. – V.16. – P.2425-2434.
412. Gibian M. J., Corley R. C. Organic radical-radical reactions. Disproportionation vs. combination. – 1973. – V.73. – P.441-464.
413. Alfassi Z. B. Chemical Kinetics of Small Organic Radicals, ed. Z. B. Alfassi, Boca Raton: CRS Press. – 1988. – V.1. – Chapter 6.
414. Eastmond G. C. Comprehensive chemical kinetics, eds. Bamford C. H., Tipper C. F. H., Amsterdam: Elsevier. – 1976. – V.14. – P.61.
415. Moad G., Solomon D. H. The Chemistry of free radical polymerization. Oxford: Elsevier. – 1995.
416. Zammit M. D., Davis T. P., Haddleton D. M., Suddaby K. G. Evaluation of the mode of termination for a thermally initiated free-radical polymerization via matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry polymerization // Macromolecules. – 1997. – V.30. – P.1915-1920.
417. Buback M., Günzler F., Russell G.T, Vana P., Determination of the mode of termination in radical polymerization via mass spectrometry polymerization // Macromolecules. – 2009. – V.42. – P.652-662.
- 418. Nikitin A. N.**, Hutchinson R. A., Hesse P. Determination of the mode of radical termination from pulsed laser polymerization experiments in the presence of retardation and chain transfer to agent // Macromol. Chem. Phys. – 2013. – V.214. – P.2670-2682.
419. Nakamura Y., Yamago S. Termination mechanism in the radical polymerization of methyl methacrylate and styrene determined by the reaction of structurally well-defined polymer end radicals // Macromolecules. – 2015. – V.48. – P.6450-6456.
420. Bizilj S., Kelly D. P., Serelis A. K., Solomon D. H., White K. E. The self-reactions of 1-methoxycarbonyl-1-methylethyl and higher ester radicals: combination vs disproportionation and oligomeric products from secondary reactions // Aust. J. Chem. – 1985. – V.38. – P.1657-1673.
421. Bamford C. H., Dyson R. W., Eastmond G. C. Network formation IV. The nature of the termination reaction in free-radical polymerization // Polymer – 1969. – V.10. – P.885-899.

422. Ayrey G., Haynes A. C. Radiochemical studies of free radical vinyl polymerizations—IV. Polymerizations of esters of methacrylic acid // *Europ. Polym. J.*— 1973. — V.9. — P.1029-1039.
423. Moad G., Rizzardo E., Solomon D. H., Beckwith A. L. J. Absolute rate constants for radical-monomer reactions // *Polym. Bull.* — 1992. — V.29. — P.647-652.
424. Gridnev A. A., Ittel S. D. Dependence of free-radical propagation rate constants on the degree of polymerization // *Macromolecules.* — 1996. — V.29. — P.5864-5874.
425. Heuts J. P. A., Sudarko, Gilbert R. G. First-principles prediction and interpretation of propagation and transfer rate coefficients // *Macromol. Symp.* — 1996. — V.111. — P.147-157.
426. Heuts J. P. A., Gilbert R. G., Radom L., A priori prediction of propagation rate coefficients in free-radical polymerizations: propagation of ethylene // *Macromolecules.* — 1995. — V.28. — P.8771-8781.
427. **Nikitin A. N.**, Dušička E., Lacík I. Hutchinson R. A Chain-length dependence of propagation rate coefficient for methyl acrylate polymerization at 25 °C investigated by PLP-SEC method // *Polym. Chem.* — 2022. — V.13. — P.3052-3062
428. Hutchinson R. A., Aronson M. T., Richard J. R. Analysis of pulsed-laser-generated molecular weight distributions for the determination of propagation rate coefficients // *Macromolecules.*— 1993. — V.26. — P. 6410–6415.
429. Beuermann S., Paquet D. A., McMinn J. H., Hutchinson R. A. Determination of free-radical propagation rate coefficients of butyl, 2-ethylhexyl, and dodecyl acrylates by pulsed-laser polymerization // *Macromolecules.* — 1996. — V.29. — P.4206-4215.
430. Van Herk A. M. Pulsed initiation polymerization applied to acrylate monomers: sources of experimental failure // *Macromol. Rapid Commun.*— 2001. — V.22. — P.687-689.
431. Drawe P., Buback M. The PLP-SEC method: perspectives and limitations // *Macromol. Theory Simul.* — 2016. — V.25. — P. 74-84.
432. Рощин Д. Е., Патлажан С. А., Берлин А. А., Моделирование свободно-радикальной полимеризации при периодическом фотоинициировании // *Высокомогл. соединения. Серия Б.* — 2022. — Т. 64. — С. 71-80.
433. Shi Y., Yu M., Liu J., Yan F., Luo Z.-H., Zhou Y.-N. Quantitative Structure–Property Relationship Model for Predicting the Propagation Rate Coefficient in Free-Radical Polymerization // *Macromolecules.* — 2022. — V. 55. — P. 9397-9410.

434. Van de Reydt E., Marom N., Saunderson J., Boley M., Junkers T. A Predictive machine-learning model for propagation rate coefficients in radical polymerization // *Polym. Chem.* – 2023. – V.14. – P. 1622–1629.
435. Russell G. T. Modeling of polymerization kinetics and processes—from voting to toting // *Chem. Internat.* – 2017. – V. 39. – P. 20-23.
436. Mahjub A., Makki H. Monte Carlo simulation of solution polymerization of butyl acrylate over a wide range of temperatures // *Comp. Mat. Sci.* – 2022. – V. 205. – P. 111230
437. Buback M. Free-radical propagation rate coefficients // *Can. J. Chem. Eng.* – 2023. – V. 101. – P. 5087-5098
438. Buback M., Hutchinson R. A., Lacik I. Radical polymerization kinetics of water-soluble monomers // *Prog. Polym. Sci.* – 2023. – V. 128. – P. 101645
439. Bygott E.G., Hutchinson R. A, The Use of High-Temperature Semi-Batch Radical Polymerization to Synthesize Acrylate Based Macromonomers and Structured Copolymer // *Macromol. Chem. Phys.* – 2024. – V. 225. – P. 230321
440. Иржак В. И. Методы вычисления критической конверсии при формировании сетчатых полимеров // *Успехи химии.* – 2004. – Т. 73. – P. 275-291.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Решение уравнений (1.1) при иницировании полимеризации произвольной последовательностью импульсов излучения

Система уравнений (1.1а)-(1.1б) для концентраций растущих радикалов $[R_i]$ является бесконечной системой нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка. Методами математической индукции и производящих функций [7-8] далее получено точное решение этой системы при иницировании полимеризации произвольной последовательностью импульсов излучения.

Пусть в момент времени $t=0$ в результате облучения одним импульсом в среде создается концентрация радикалов $[R_0]_{t=0} = \rho_1$. Используем в качестве производящей функцию

$$F_Z^{(1)} = \sum_{i=0}^{\infty} Z^i [R_i^{(1)}]. \quad (\text{пА.1})$$

Верхние индексы в скобке для этой производящей функции, концентраций радикалов и других величин означают, что система рассматривается после 1-го импульса. $F_1^{(1)}$ является суммарной концентрацией радикалов в полимеризующейся среде.

Так как для $[R_i^{(1)}]$ также справедливы кинетические уравнения (1.1), то, дифференцируя (пА.1), получаем

$$\frac{dF_Z^{(1)}}{dt} = Zk_p[M]^{(1)} F_Z^{(1)} - k_p[M]^{(1)} F_Z^{(1)} - k_t F_Z^{(1)} F_1^{(1)}. \quad (\text{пА.2})$$

Интегрируя (пА.2) при $Z=1$ и начальном условии $F_1^{(1)}|_{t=0} = \rho_1$ находим, что

$$F_1^{(1)} = \frac{\rho_1}{1 + k_t \rho_1 t} = \frac{\rho_1}{1 + V_1 t}. \quad (\text{пА.3})$$

Также интегрируя соотношение (1.1г), которое имеет вид

$$\frac{d[M]^{(1)}}{dt} = -k_p[M]^{(1)} \sum_{j=0}^{\infty} [R_j^{(1)}] = k_p[M]^{(1)} F_1^{(1)}, \quad (\text{пА.4})$$

для начального условия $[M]^{(1)}|_{t=0} = [M_0^{(1)}]$ (начальная концентрация мономера) с учетом (пА.3), получаем

$$[M^{(1)}] = \frac{[M_0^{(1)}]}{(1 + V_1 t)^{\gamma}}, \quad (\text{пА.5})$$

где $\gamma = k_p / k_t$. Тогда интегрируя (пА.2) при начальном условии $F_Z^{(1)}|_{t=0} = \rho_1$ с учетом (пА.3) и (пА.5), имеем

$$F_Z^{(1)} = \frac{\rho_1}{(1+V_1 t)} \exp(Zg_1(t)) \exp(-g_1(t)) , \quad (\text{пА.6})$$

где

$$g_1(\lambda) = \frac{k_p [M_0^{(1)}]}{(1-\gamma)V_1} \left[(1+V_1 \lambda)^{1-\gamma} - 1 \right]. \quad (\text{пА.7})$$

Воспользовавшись разложением

$$\exp(Zg_1(t)) = \sum_{k=0}^{\infty} Z^k \frac{(g_1(t))^k}{k!} , \quad (\text{пА.8})$$

имеем

$$F_Z^{(1)} = \frac{\rho_1}{(1+V_1 t)} \exp(-g_1(t)) \sum_{k=0}^{\infty} Z^k \frac{(g_1(t))^k}{k!} . \quad (\text{пА.9})$$

Сравнивая выражения (пА.1) и (пА.9), получаем

$$[R_i^{(1)}] = \frac{\rho_1}{(1+V_1 t)} \chi_i(g_1(t)) , \quad (\text{пА.10})$$

где

$$\chi_r(p) = \frac{p^r \exp(-p)}{r!} . \quad (\text{пА.11})$$

Для концентраций неактивных полимеров получаем

$$\begin{aligned} [P_i^{(1)}] = & 0.5k_{tc}\rho_1^2 \int_0^t (1+V_1 p)^{-2} \frac{(2g_1(p))^i \exp(-2g_1(p))}{i!} dp + \\ & + k_{td}\rho_1^2 \int_0^t (1+V_1 p)^{-2} \frac{(g_1(p))^i \exp(-g_1(p))}{i!} dp . \end{aligned} \quad (\text{пА.12})$$

Рассмотрим далее случай инициирования полимеризации двумя импульсами лазерного излучения. Пусть через промежуток времени t_1 после первого импульса в среде создаются инициирующие радикалы с концентрацией ρ_2 . Сместим начало отсчета времени к моменту появления этих радикалов. Тогда начальные концентрации радикалов $[R_i]$ определяются выражением

$$[R_i^{(2)}]_{t=0} = \rho_2 \delta_{0,i} + \frac{\rho_1}{(1+V_1 t_1)} \chi_i(g_1(t_1)) . \quad (\text{пА.13})$$

Также для начальных концентраций мономера и неактивных полимеров имеем

$$[M^{(2)}] \Big|_{t=0} = [M_0^{(2)}] = \frac{[M_0^{(1)}]}{(1+V_1 t_1)^\gamma}, \quad (\text{пА.14})$$

$$[P_i^{(2)}] \Big|_{t=0} = 0.5k_{tc}\rho_1^2 \int_0^{t_1} (1+V_1 p)^{-2} \frac{(2g_1(p))^i \exp(-2g_1(p))}{i!} dp + \\ + k_{td}\rho_1^2 \int_0^{t_1} (1+V_1 p)^{-2} \frac{(g_1(p))^i \exp(-g_1(p))}{i!} dp. \quad (\text{пА.15})$$

Точное решение системы уравнений (1.1) методом производящих функции после инициирования полимеризации двумя лазерными импульсами при начальных условиях (пА.13)-(пА.15) находится так же, как получено решение (пА.10)-(пА.12) для полимеризации после одного импульса излучения. Это решение имеет вид:

$$[R_i^{(2)}] = \frac{1}{(1+V_2 t)} \sum_{j=1}^2 S_j^{(2)} \chi_i(G_j^{(2)} + g_2(t)), \quad (\text{пА.16})$$

$$[P_i^{(2)}] = \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{n=1}^2 \sum_{j,m=1}^n S_j^{(n)} S_m^{(n)} \int_0^{t_n} \frac{\chi_i(G_j^{(n)} + G_m^{(n)} + 2g_n(p))}{(1+V_n p)^2} dp + \\ \frac{k_{td}}{k_t} \sum_{n=1}^2 V_n \sum_{j=1}^n S_j^n \int_0^{t_n} \frac{\chi_i(G_j^n + g_n(p))}{(1+V_n p)^2} dp, \quad (\text{пА.17})$$

где

$$g_r(\lambda) = \frac{k_p[M_0^{(r)}]}{(1-\gamma)V_r} \left[(1+V_r \lambda)^{1-\gamma} - 1 \right]; \quad (\text{пА.18})$$

$$S_j^k = \rho_k, \quad \text{если } j=1 \\ \rho_{k-j+1} \prod_{r=1}^{j-1} (1+V_{k-r} t_{k-r})^{-1}, \quad \text{если } 1 < j \leq k \quad (\text{пА.19})$$

$$G_r^{(p)} = 0, \quad \text{если } r=1 \\ = \sum_{j=1}^{r-1} g_{p-j}(t_{p-j}), \quad \text{если } 1 < r \leq p; \quad (\text{пА.20})$$

$$V_r = k_t \sum_{k=1}^r S_k^{(r)} = k_t \rho_r + V_{r-1} (1+V_{r-1} t_{r-1})^{-1}, \quad V_1 = k_t \rho_1, \quad r=1,2; \quad (\text{пА.21})$$

$$[M_0^{(r)}] = \frac{[M_0^{(r-1)}]}{(1+V_{r-1} t_{r-1})^\gamma}. \quad (\text{пА.22})$$

Допустим, что выражения (1.2) верны для случая полимеризации после (N-1) лазерных импульсов; докажем, что они верны и для случая полимеризации после N лазерного импульса, создающего в среде иницирующие радикалы с концентрацией ρ_N через промежуток времени

t_{N-1} после (N-1)-го импульса. Сместим начало отсчета времени к моменту появления этих радикалов. Начальные концентрации радикалов $[R_i]$ определяются выражением

$$[R_i^{(N)}]_{t=0} = \rho_N \delta_{0,i} + [R_i^{(N-1)}]_{t=t_{N-1}} = \rho_N \delta_{0,i} + \frac{1}{(1+V_{N-1}t_{N-1})} \sum_{j=1}^{N-1} S_j^{(N-1)} \chi_i(G_j^{(N-1)} + g_{N-1}(t_{N-1})) . \quad (\text{пА.23})$$

Так как

$$G_j^{(N)} = G_{j-1}^{(N-1)} + g_{N-1}(t_{N-1}), \quad (\text{пА.24})$$

$$S_j^N = S_{j-1}^{N-1} (1+V_{N-1}t_{N-1})^{-1} , \quad (\text{пА.25})$$

получаем

$$[R_i^{(N)}]_{t=0} = \rho_N \delta_{0,i} + \sum_{j=1}^{N-1} S_{j+1}^{(N)} \chi_i(G_{j+1}^{(N)}) = \rho_N \delta_{0,i} + \sum_{k=2}^N S_k^{(N)} \chi_i(G_k^{(N)}) . \quad (\text{пА.26})$$

Также для начальных концентраций мономера и неактивных полимеров имеем

$$[M^{(N)}]_{t=0} = [M_0^{(N)}] = \frac{[M_0^{(N-1)}]}{(1+V_{N-1}t_{N-1})^\gamma} , \quad (\text{пА.27})$$

$$[P_i^{(N)}]_{t=0} = \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{j,m=1}^n S_j^n S_m^n \int_0^{t_n} \frac{\chi_i(G_j^n + G_m^n + 2g_n(p))}{(1+V_n p)^2} dp + \frac{k_{td}}{k_t} \sum_{n=0}^{N-1} V_n \sum_{j=0}^n S_j^n \int_0^{t_n} \frac{\chi_i(G_j^n + g_n(p))}{(1+V_n p)^2} dp . \quad (\text{пА.28})$$

Запишем производящую функцию в виде

$$F_Z^{(N)} = \sum_{i=0}^{\infty} Z^i [R_i^{(N)}] . \quad (\text{пА.29})$$

$F_1^{(N)}$ является суммарной концентрацией радикалов в полимеризующейся среде после N лазерных импульсов.

Так как для $R_i^{(N)}$ также справедливы кинетические уравнения (1.2), то, дифференцируя (пА.29), получаем

$$\frac{dF_Z^{(N)}}{dt} = Z k_p [M]^{(N)} F_Z^{(N)} - k_p [M]^{(N)} F_Z^{(N)} - k_t F_Z^{(N)} F_1^{(N)} . \quad (\text{пА.30})$$

Интегрируя (пА.30) при $Z=1$ и начальном условии $F_1^{(N)}|_{t=0} = \sum_{k=1}^N S_k^{(N)}$ (в соответствии с выражением (пА.26)) находим, что

$$F_1^{(N)} = \frac{F_1^{(N)}(0)}{1 + k_t F_1^{(N)}(0)t} = \frac{1}{k_t} \frac{V_N}{1 + V_N t}, \quad (\text{пА.31})$$

так как

$$V_N = k_t \sum_{k=1}^N S_k^{(N)} = k_t \rho_N + V_{N-1} (1 + V_{N-1} t_{N-1})^{-1}. \quad (\text{пА.32})$$

Также интегрируя соотношение (1.1г), которое имеет вид

$$\frac{d[M]^{(N)}}{dt} = -k_p [M]^{(N)} \sum_{j=0}^{\infty} [R_j^{(N)}] = k_p [M]^{(N)} F_1^{(N)} \quad (\text{пА.33})$$

при начальном условии (пА.27) с учетом (пА.31), получаем

$$[M]^{(N)} = \frac{[M_0^{(N)}]}{(1 + V_N t)^{\gamma}}. \quad (\text{пА.34})$$

Затем интегрируя (пА.30) при начальном условии с учетом (пА.31) и (пА.34), имеем

$$F_Z^{(N)} = \frac{F_Z^{(N)}(0)}{(1 + V_N t)} \exp(Zg_N(t)) \exp(-g_N(t)), \quad (\text{пА.35})$$

где

$$g_N(\lambda) = \frac{k_p [M_0^{(N)}]}{(1 - \gamma) V_N} \left[(1 + V_N \lambda)^{1-\gamma} - 1 \right] \quad (\text{пА.36})$$

$$\begin{aligned} F_Z^{(N)}(0) &= \sum_{i=0}^{\infty} Z^i R_i^{(N)}(0) = \sum_{i=0}^{\infty} Z^i \left(\rho_N \delta_{0,i} + \sum_{k=2}^N S_k^{(N)} \chi_i(G_k^{(N)}) \right) \\ &= \rho_N + \sum_{k=2}^N S_k^{(N)} \sum_{i=1}^{\infty} Z^i \chi_i(G_k^{(N)}) \quad (\text{пА.37}) \end{aligned}$$

Воспользовавшись разложением

$$\exp(Zg_N(t)) = \sum_{k=0}^{\infty} Z^k \frac{(g_N(t))^k}{k!}, \quad (\text{пА.38})$$

учитывая, что

$$\chi_i(G_k^{(N)}) = \frac{(G_k^{(N)})^i \exp(-G_k^{(N)})}{i!}, \quad (\text{пА.39})$$

$$\sum_{k,j=0}^{\infty} Z^{k+j} \frac{(G_k^{(N)})^j (g_N(t))^k}{j! k!} = \sum_{i=0}^{\infty} Z^i \frac{(G_k^{(N)} + g_N(t))^i}{i!}, \quad (\text{пА.40})$$

выражение (пА.35) перепишется в виде

$$F_Z^{(N)} = \frac{1}{(1 + V_N t)} \sum_{j=1}^N S_j^{(N)} \sum_{i=0}^{\infty} Z^i \chi_i(G_j^{(N)} + g_N(t)) \quad (\text{пА.41})$$

Сравнивая полученное выражение с (пА.29) для концентрации радикалов $[R_i^{(N)}]$ получают выражение (1.2а). С учетом (1.1в), (пА.28) и (1.2а) получается выражение (1.2б). Таким образом, методом производящих функций и методом математической индукции, показана справедливость соотношений (1.2).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Решение уравнений (1.1) для радикальной полимеризации в псевдостационарном режиме

Рассмотрим решение бесконечной системы нелинейных уравнений (1.1а) и (1.1б) первого порядка для случая инициирования импульсно-периодическим излучением в предположении, что псевдостационарный режим полимеризации в системе установлен. Решение получено методом математической индукции для случая малых конверсий мономера в полимер.

Сумму членов левой части уравнений (1.1а) и (1.1б) по длинам цепи i запишем как $\frac{d[R]}{dt}$, где $[R]$ – суммарная концентрация радикалов: $[R] = \sum_{j=0}^{\infty} [R_j]$. С другой стороны, сумма членов правой части уравнений (1.1а) и (1.1б) равна $v_{in} - k_t[R]^2$. Рассмотрим решение полученного уравнения

$$\frac{d[R]}{dt} = v_{in} - k_t[R]^2 \quad (\text{пБ.1})$$

при отсутствии непрерывной составляющей инициирования ($v_{in} = 0$) для псевдостационарного режима полимеризации в интервале времени $0 \leq t \leq t_d$ (t_d – период излучения) при начальном условии

$$[R] \Big|_{t=0} = [R_m^{ps}], \quad (\text{пБ.2})$$

где $[R_m^{ps}] = \rho \left[0.5 + \left(0.25 + (\rho t_d k_t)^{-1} \right)^{1/2} \right]$ – суммарная концентрация радикалов сразу же в момент времени после появления очередного лазерного импульса. Это решение имеет вид:

$$[R] = \frac{[R_m^{ps}]}{1 + k_t [R_m^{ps}] t}. \quad (\text{пБ.3})$$

Уравнение для $i = 0$

$$\frac{d[R_0]}{dt} = v_{in} - k_p [R_0][M] - k_t [R_0][R] \quad (\text{пБ.4})$$

для начального условия

$$[R] \Big|_{t=0} = A_0 \quad (\text{пБ.5})$$

с учетом (пБ.2) имеет следующее решение в интервале времени $0 \leq t \leq t_d$ (для малых конверсиях мономера в полимер можно считать, что $[M] = \text{const}$)

$$[R_0] = \frac{A_0 \exp(-Ut)}{1 + V_{ps} t}, \quad (\text{пБ.6})$$

где $U = k_p[M]$, $V_{ps} = k_t[R_m^{ps}]$ и A_0 – концентрация первичных радикалов непосредственно после лазерного импульса. Для псевдостационарной полимеризации можно написать:

$$[R_0] \Big|_{t=t_d} = A_0 - \rho. \quad (\text{пБ.7})$$

В соответствии с выражениями (пБ.6) и (пБ.7) имеем:

$$A_0 = \frac{\rho(1 + V_{ps} t_d)}{1 + V_{ps} t_d - \exp(-Ut_d)}. \quad (\text{пБ.8})$$

Рассмотрим теперь выражение для концентраций радикалов с длиной цепи $i=1$:

$$\frac{d[R_1]}{dt} = k_p[R_0][M] - k_p[R_1][M] - k_t[R_1][R] \quad (\text{пБ.9})$$

с начальным условием

$$[R_1] \Big|_{t=0} = A_1, \quad (\text{пБ.10})$$

где A_1 – концентрация радикалов с длиной цепи 1 непосредственно после лазерного импульса.

С учетом (пБ.3) и (пБ.6) решение уравнения (пБ.9) имеет вид

$$[R_1] = \frac{\exp(-Ut)}{1 + V_{ps} t} (A_0 U t + A_1). \quad (\text{пБ.11})$$

Это решение и условие для псевдостационарной полимеризации

$$[R_1] \Big|_{t=t_d} = A_1 \quad (\text{пБ.12})$$

приводят к следующему выражению для A_1 :

$$A_1 = \frac{A_0 U t_d \exp(-Ut_d)}{1 + V_{ps} t_d - \exp(-Ut_d)}. \quad (\text{пБ.13})$$

Допустим, что для концентрации радикалов с длиной цепи $i-1$ получено выражение

$$[R_{i-1}] = \frac{\exp(-Ut)}{1 + V_{ps} t} \left(A_{i-1} + \sum_{j=1}^{i-1} \frac{(Ut)^j}{j!} A_{i-1-j} \right) \quad (\text{пБ.14})$$

с A_{i-1} , имеющие вид:

$$A_{i-1} = \frac{\exp(-Ut_d)}{1 + V_{ps} t_d - \exp(-Ut_d)} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{(Ut_d)^j}{j!} A_{i-1-j}. \quad (\text{пБ.15})$$

Тогда для решения уравнения

$$\frac{d[R_i]}{dt} = k_p[R_{i-1}][M] - k_p[R_i][M] - k_t[R_i][R] \quad (\text{пБ.16})$$

для начальных условий

$$[R_i] \Big|_{t=0} = A_i \quad (\text{пБ.17})$$

(где A_i – концентрация радикалов с длиной цепи i непосредственно после лазерного импульса) получается выражение

$$[R_i] = \frac{\exp(-Ut)}{1 + V_{ps}t} \left(A_i + \sum_{j=1}^i \frac{(Ut)^j}{j!} A_{i-j} \right). \quad (\text{пБ.18})$$

Условие для псевдостационарной полимеризации

$$[R_i] \Big|_{t=t_d} = A_i \quad (\text{пБ.19})$$

приводит к следующему выражению для A_i :

$$A_i = \frac{\exp(-Ut_d)}{1 + V_{ps}t_d - \exp(-Ut_d)} \sum_{j=1}^i \frac{(Ut_d)^j}{j!} A_{i-j}. \quad (\text{пБ.20})$$

Выражения (пБ.18) со значениями A_i , выраженными соотношениями (пБ.2) и (пБ.20), представляют собой искомое решение.

ПРИЛОЖЕНИЕ В. Описание 3D моделирования

В.1. Геометрия кюветы.

Рассмотренная для моделирования геометрия кюветы схематично показана на рис пВ.1. Смесь мономера и инициатора помещается в кювету, имеющую форму прямоугольного параллелепипеда. Кювета помещается в термостат; при этом три кварцевые стороны этой кюветы контактируют с охлаждающей системой термостата, который призван поддерживать смесь при определенной температуре.

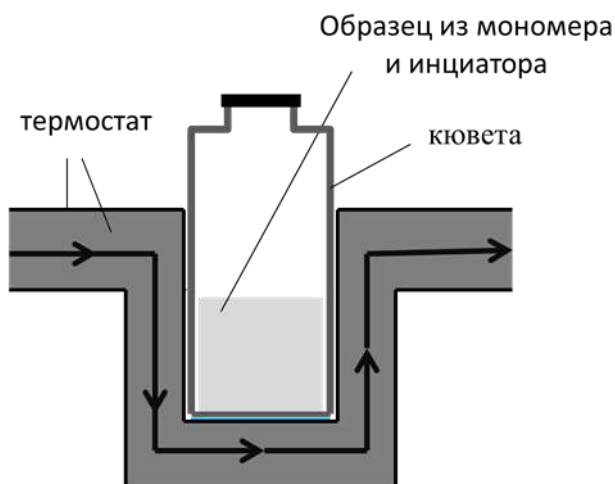


Рис. пВ.1. Схематический показ кюветы с образцом в термостате, поддерживаемым при определенной температуре.

Две другие стороны кюветы используются для облучения смеси лазерным излучением. Предполагается, что температуры воздуха над мономером, перед облучаемой стороной кюветы и за второй облучаемой стороной в начале эксперимента имеют ту же температуру, которая поддерживается термостатом. Значения a и b (как и внутренние размеры кюветы) для образца (рис.пВ.2) выбраны равными 1 см, а оптическая длина пути d варьировалась. Толщина стенки кюветы была выбрана равной 1.5 мм. Образец разбивался на элементарные кубики со стороной ω , положение каждого кубика в образце определяется тройкой чисел (r,j,k) , где $r = 1, 2, \dots, a/\omega$; $j = 1, 2, \dots, b/\omega$ и $k = 1, 2, \dots, d/\omega$; предполагается, что внутри каждого кубика температура $T(r,j,k)$, концентрации мономера $[M(r,j,k)]$ и инициатора $[I(r,j,k)]$ однородны.

ПВ.2. Моделирование иницирования

Энергия лазерного излучения, достигшего поверхности (a,b) образца равна $E_0^1 = (1-\alpha_{\text{ref}})(1-\alpha_{\text{abs}})E_0$, где E_0 – лазерная энергия (которую можно измерить), падающая на внешнюю поверхность кварцевого окна; α_{ref} и α_{abs} – коэффициенты отражения и поглощения этого окна. Таким образом, до поверхности каждого кубика с $k = 1$ достигает энергия $E_0^c = E_0^1/(r_m j_m)$, где $r_m = a/\omega$ and $j_m = b/\omega$. В соответствии с законом Ламберта-Бера для энергий, достигающих поверхности кубиков с $k > 1$, можно написать выражение:

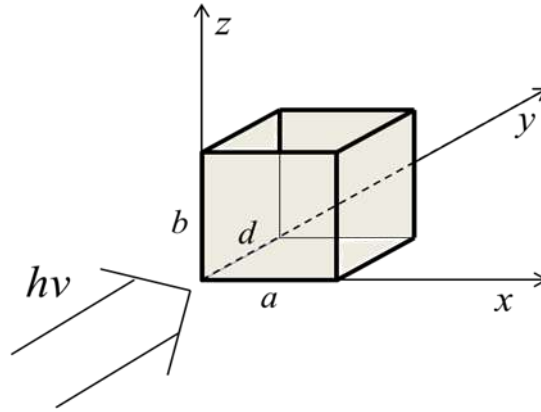


Рис. пВ.2 Совмещенный с координатной системой образец из мономера и инициатора в кювете. Лазерное излучение падает на образец по направлению y ; при $y=0$ и $y=d$ образец контактирует с кварцевыми окнами (кюветы), пропускающими лазерное излучение. При $x=0$, $x=a$ и $z=0$ образец контактирует с кварцевыми сторонами кюветы, которые поддерживаются при определенной температуре термостатом. При $z=b$ мономер контактирует с воздухом напрямую.

$$E_k = E_0^c 10^{-\omega \sum_{m=1}^{k-1} (\varepsilon_I [I(r,j,m)] + \varepsilon_M [M(r,j,m)] + \varepsilon_P ([M]_0 - [M(r,j,m)]))} \quad , \quad (\text{пВ.1})$$

где ε_I , ε_M и ε_P – коэффициенты экстинкции для инициатора, мономера и полимера, соответственно. Количество поглощенной энергии излучения в кубике (r,j,k) равно $\Delta E_k = E_{k+1} - E_k = E_k \left(1 - 10^{-\omega (\varepsilon_I [I(r,j,k)] + \varepsilon_M [M(r,j,k)] + \varepsilon_P ([M]_0 - [M(r,j,k)]))} \right)$. Часть этой энергии, поглощенная фотоинициатором, p_I , создает концентрацию первичных радикалов $\rho(r,j,k)$ в кубике (r,j,k) :

$$p_I = \frac{\varepsilon_I [I(r,j,k)]}{\varepsilon_I [M(r,j,k)] + \varepsilon_M [M(r,j,k)] + \varepsilon_P ([M]_0 - [M(r,j,k)])} \quad , \quad (\text{пВ.2})$$

$$\rho(r,j,k) = \frac{2\Phi \Delta E_k p_I}{h\nu N_A \omega^3} \quad , \quad (\text{пВ.3})$$

где Φ – квантовый выход фотоиницирования, ν – частота лазерного излучения, h – постоянная Планка, N_A – число Авогадро, множитель 2 учитывает тот факт, что каждый фотон создает два

первичных радикала. Соответственно, концентрация инициатора $[I(r,j,k)]^{(N)}$ после N-го лазерного импульса в кубике (r,j,k) определяется по соотношению:

$$[I(r,j,m)]^{(N)} = [I(r,j,m)]^{(N-1)} - \frac{\rho_N(r,j,k)}{2\Phi}, \quad (\text{пВ.4})$$

где $\rho_N(r,j,k)$ - концентрация радикалов, созданная в кубике N-ым импульсом.

ПВ.3. Моделирование изменения температуры

Выделение теплоты $Q_{\Delta t}(r,j,k)$ в кубике (r,j,k) в течение времени Δt приводит к увеличению температуры $\Delta T(r,j,k)$ в соответствии с выражением:

$$\Delta T(r,j,k) = \frac{Q_{\Delta t}(r,j,k)}{C_p \mu_T \omega^3}, \quad (\text{пВ.5})$$

где C_p – теплоемкость мономера, μ_T – плотность мономера, выраженная в зависимости от температуры в виде

$$\mu_T = \mu_0 - \mu_1 T - \mu_2 T^2 - \mu_3 T^3. \quad (\text{пВ.6})$$

Часть энергии лазерного излучения, поглощенная инициатором и мономером, может выделяться в виде теплоты:

$$Q_1(r,j,k) = \alpha_I p_I \Delta E_k, \quad (\text{пВ.7})$$

$$Q_2(r,j,k) = \alpha_M p_M \Delta E_k = \frac{\alpha_M \varepsilon_M [M(r,j,k)]}{\varepsilon_I [I(r,j,k)] + \varepsilon_M [M(r,j,k)] + \varepsilon_p ([M]_0 - [M(r,j,k)])} \Delta E_k, \quad (\text{пВ.8})$$

где p_M часть энергии ΔE_k , поглощенная мономером, α_I и α_M – части энергий $p_I \Delta E_k$ и $p_M \Delta E_k$, которые превращаются в теплоты $Q_1(r,j,k)$ и $Q_2(r,j,k)$ через безызлучательные релаксации.

Основной вклад в $Q_{\Delta t}(r,j,k)$ вносит теплота, выделяемая в результате полимеризации:

$$Q_3(r,j,k) = \Delta[M(r,j,k)]_{\Delta t} (-\Delta H_p) \omega^3, \quad (\text{пВ.9})$$

где $(-\Delta H_p)$ – теплота полимеризации, $\Delta[M(r,j,k)]_{\Delta t}$ – конверсия мономера, выделяемая в течении Δt в кубике (r,j,k) . Для вычисления $\Delta[M(r,j,k)]_{\Delta t}$ после N-го импульса получено следующее выражение [106]:

$$\Delta[M(r,j,k)]_{\Delta t}^{(N)} = \frac{k_p(r,j,k)[M(r,j,k)]_N}{k_t(r,j,k)} \ln \left(1 + \frac{[R_m(r,j,k)]_N k_t(r,j,k) \Delta t}{1 + (n-1)[R_m(r,j,k)]_N k_t(r,j,k) \Delta t} \right). \quad (\text{пВ.10})$$

Здесь $[M(r, j, k)]_N$ и $[R_m(r, j, k)]_N$ - концентрации мономера и радикалов в кубике (r, j, k) непосредственно после N -го лазерного импульса. Период облучения разделяется на n_d интервалов Δt ($n = 1, 2, \dots, n_d$; $n_d = t_d/\Delta t$), и n используется для нумерации интервалов. Константы роста ($k_p(r, j, k)$) и обрыва ($k_t(r, j, k)$) рассматриваются отдельно для каждого кубика для того, чтобы учесть их зависимость от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k_p(r, j, k) = k_p^0 \exp\left(-\frac{E_a^{k_p}}{R_c T(r, j, k)}\right), \quad (\text{пВ.11})$$

$$k_t(r, j, k) = k_t^0 \exp\left(-\frac{E_a^{k_t}}{R_c T(r, j, k)}\right), \quad (\text{пВ.12})$$

где R_c – универсальная газовая константа; k_p^0 и k_t^0 - предэкспоненциальные множители, а $E_a^{k_p}$ и $E_a^{k_t}$ - энергии активации констант.

Таким образом, выделяемая в кубике теплота $Q_{\Delta t}(i, j, k)$ определяется в виде суммы вкладов (пВ.7)-(пВ.9). Кроме того учитывается перенос теплоты в соответствии законом Фурье:

$$\vec{q} = -\lambda \text{grad}(T), \quad (\text{пВ.13})$$

где $\vec{q}$ - вектор плотности теплового потока, λ - коэффициент теплопроводности и

$\text{grad}(T) = \frac{\partial T}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial T}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial T}{\partial z} \vec{k}$. Для расчета переноса теплоты ($Q_{2 \rightarrow 1}$) между кубиками разных

сред (1 и 2) использовалось следующее соотношение:

$$Q_{2 \rightarrow 1} = (T_2 - T_1) \frac{2\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \omega \Delta t, \quad (\text{пВ.14})$$

где λ_1 and λ_2 - коэффициенты теплопроводности сред 1 и 2, соответственно.

**ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Подход для численного расчета ММР при иницировании
радикальной полимеризации произвольной последовательностью лазерных импульсов с
учетом зависимости констант скоростей реакций от длины цепи**

Пусть в фотополимерной композиции, состоящей из мономера с одной двойной связью, инициатора и ингибитора, лазерное излучение создает концентрацию радикалов ρ_1 в момент времени $t = 0$. Для случая малых конверсий мономера в полимер временная динамика концентраций радикалов $[R^{(1)}]$ и ингибитора $[Z]$ описывается соотношениями

$$\frac{d[R^{(1)}]}{dt} = -k_{tc}^{\psi(t),\psi(t)}[R^{(1)}]^2 - k_{td}^{\psi(t),\psi(t)}[R^{(1)}]^2 - k_Z^{\psi(t)}[R^{(1)}][Z], \quad (\text{пГ.1а})$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = -k_Z^{\psi(t)}[R^{(1)}][Z], \quad (\text{пГ.1б})$$

где k_Z^L , $k_{tc}^{L,L}$ и $k_{td}^{L,L}$ - зависящие от длины цепи L радикалов константы скорости ингибирования, обрыва цепи по механизмам рекомбинации и диспропорционирования, соответственно. Зависимости $[R^{(1)}] = [R^{(1)}(t)]$ и $[Z] = [Z(t)]$ находятся в результате численного решения нелинейных уравнений (пГ.1) первого порядка для начальных условий

$$[Z]_{t=0}^{(1)} = [Z_0], \quad (\text{пГ.2а})$$

$$[R^{(1)}]_{t=0}^{(1)} = \rho_1, \quad (\text{пГ.2б})$$

где $[Z_0]$ – начальная концентрация ингибитора, а (1) означает, что концентрация радикалов и начальные условия рассматриваются для первого лазерного импульса.

Концентрация радикалов, оборвавших свой рост за время dt , равна $d[R^{(1)}] = d[R^{(1)}]_Z + d[R^{(1)}]_c + d[R^{(1)}]_d$, где $d[R^{(1)}]_Z$, $d[R^{(1)}]_c$ и $d[R^{(1)}]_d$ - концентрации радикалов, которые оборвались в результате ингибирования, обрыва цепи путем рекомбинации и диспропорционирования, соответственно. Отметим, что

$$\frac{d[R^{(1)}]_Z}{dt} = \frac{d[R^{(1)}]_Z}{dL} \frac{dL}{dt} = -k_p^L[M][P_L^{(1)}]_Z, \quad (\text{пГ.3а})$$

$$\frac{d[R^{(1)}]_d}{dt} = \frac{d[R^{(1)}]_d}{dL} \frac{dL}{dt} = -k_p^L[M][P_L^{(1)}]_d, \quad (\text{пГ.3б})$$

$$\frac{d[R^{(1)}]_c}{dt} = \frac{d[R^{(1)}]_c}{dL} \frac{dL}{dt} = -4k_p^L[M][P_L^{(1)}]_c, \quad (\text{пГ.3с})$$

где $[P_L^{(1)}]_Z$, $[P_L^{(1)}]_c$ и $[P_L^{(1)}]_d$ выражают количество неактивных макромолекул, образуемых на единицу длины цепи, то есть являются распределениями макромолекул, образованными в результате ингибирования и обрыва радикалов путем рекомбинации и диспропорционирования, соответственно. При этом в соотношениях (пГ.3) учтено, что

а) в результате прерывания роста радикалов в момент времени t из-за ингибирования и обрыва путем диспропорционирования образуются неактивные макромолекулы с длиной цепи $\psi(t)$, а обрыв радикалов путем рекомбинации приводит к образованию макромолекул с длиной цепи $2\psi(t)$ (так как имеет место воссоединение двух радикалов, имеющих длину цепи $\psi(t)$);

б) исчезновение двух радикалов приводит к появлению одной неактивной макромолекулы при обрыве цепи путем рекомбинации, когда как при ингибировании и обрыве цепей путем диспропорционирования исчезновение одного радикала приводит к образованию одной неактивной макромолекулы.

Приводя в соответствие члены в правой части соотношения (пГ.1а) членам в левой части, выраженным соотношениями (пГ.3), для общего распределения после первого лазерного импульса получаются соотношения:

$$[P_L^{(1)}] = [P_L^{(1)}]_c + [P_L^{(1)}]_d + [P_L^{(1)}]_Z = \frac{k_{td}^{L,L}}{[M]k_p^L} \left([R^{(1)}(t)]^2 \right) \Big|_{t=\varphi(L)} + \frac{k_{tc}^{L/2,L/2}}{4[M]k_p^{L/2}} \left([R^{(1)}(t)]^2 \right) \Big|_{t=\varphi(L/2)} + \frac{k_Z^L}{[M]k_p^L} \left([R^{(1)}(t)][Z(t)] \right) \Big|_{t=\varphi(L)} . \quad (\text{пГ.4})$$

Пусть через время t_1 в фотополимерной композиции появляются радикалы с концентрацией ρ_2 , созданные вторым иницирующим лазерным импульсом. При этом в момент времени t_1 концентрации радикалов, созданных первым лазерным импульсом, и ингибитора равны $[R^{(1)}(t_1)] = [R^{(1)}] \Big|_{t=t_1}^{(1)}$ и $[Z(t_1)] = [Z] \Big|_{t=t_1}^{(1)}$, соответственно. Распределение неактивных макромолекул, сформированное за время t_1 и рассчитываемое по соотношению (пГ.4), обозначим как $[P_L^{(1)}]$.

Сместим начало отчета времени к моменту появления радикалов, созданных вторым импульсом. Тогда система уравнений для радикалов, созданных первым и вторым импульсами, и ингибитора имеет вид

$$\frac{d[R^{(1)}]}{dt} = -k_t^{\psi(t_1+t),\psi(t_1+t)} [R^{(1)}]^2 - k_t^{\psi(t_1+t),\psi(t)} [R^{(1)}][R^{(2)}] - k_Z^{\psi(t_1+t)} [R^{(1)}][Z], \quad (\text{пГ.5а})$$

$$\frac{d[R^{(2)}]}{dt} = -k_t^{\psi(t),\psi(t_1+t)} [R^{(2)}][R^{(1)}] - k_t^{\psi(t),\psi(t)} [R^{(2)}]^2 - k_Z^{\psi(t)} [R^{(2)}][Z] , \quad (\text{пГ.5б})$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = -k_Z^{\psi(t_1+t)}[R^{(1)}][Z] - k_Z^{\psi(t)}[R^{(2)}][Z], \quad (\text{пГ.5в})$$

где $k_t^{L_1, L_2} = k_{tc}^{L_1, L_2} + k_{td}^{L_1, L_2}$ - константа скорости обрыва цепи при взаимодействии радикалов, имеющих разные длины цепи L_1 и L_2 . В результате численного решения нелинейных уравнений (пГ.5) первого порядка для начальных условий

$$[Z]_{t=0}^{(2)} = [Z]_{t=t_1}^{(1)}, \quad (\text{пГ.6а})$$

$$[R^{(1)}]_{t=0}^{(2)} = [R^{(1)}]_{t=t_1}^{(1)}, \quad (\text{пГ.6б})$$

$$[R^{(2)}]_{t=0}^{(2)} = \rho_2, \quad (\text{пГ.6в})$$

определяются временные зависимости $[R^{(1)}] = [R^{(1)}(t)]$, $[R^{(2)}] = [R^{(2)}(t)]$ и $[Z] = [Z(t)]$.

Для членов на левой стороне соотношений (пГ.5а) и (пГ.5б) имеем

$$\frac{d[R^{(s)}]}{dt} = \frac{d[R^{(s)}]_Z}{dt} + \frac{d[R^{(s)}]_c}{dt} + \frac{d[R^{(s)}]_d}{dt}, \quad s=1, 2 \quad (\text{пГ.7})$$

Каждый из членов в соотношении (пГ.7) создает распределение неактивных макромолекул, которое выражается соответствующим членом на правой стороне соотношений (пГ.5а) и (пГ.5б) согласно следующим правилам:

- а) члены с $k_{tc}^{L_1, L_2}$, $k_{td}^{L_1, L_2}$ и k_Z^L связываются с $\frac{d[R^{(s)}]_c}{dt}$, $\frac{d[R^{(s)}]_d}{dt}$ и $\frac{d[R^{(s)}]_Z}{dt}$, соответственно;
- б) члены для $\frac{d[R^{(s)}]_d}{dt}$ и $\frac{d[R^{(s)}]_Z}{dt}$, выбранные по правилу а), соответствуют образованию макромолекул с длиной цепи, равной длине цепи $R^{(s)}$;
- в) при обрыве цепи путем рекомбинации члены с $[R^{(s)}][R^{(s')}]$ соответствуют образованию макромолекул с длиной цепи, равной сумме длин цепей $R^{(s)}$ и $R^{(s')}$;
- г) при обрыве двух радикалов путем рекомбинации образуется одна неактивная макромолекула.

В соответствии с этими правилами распределение неактивных макромолекул по длинам цепи после второго импульса определяется по соотношению

$$\begin{aligned} [P_L^{(2)}] = [P_L^{(1)}] + \frac{k_{tc}^{L/2, L/2}}{4[M]k_p^{L/2}} \left([R^{(1)}(t)]^2 \right) \Big|_{t=\varphi(L/2)-t_1} + \frac{k_{tc}^{L/2, L/2}}{4[M]k_p^{L/2}} \left([R^{(2)}(t)]^2 \right) \Big|_{t=\varphi(L/2)} \\ + \frac{1}{[M]} \left(\frac{k_{tc}^{\psi(t_1+t), \psi(t)}}{(k_p^{\psi(t)} + k_p^{\psi(t_1+t)})} [R^{(1)}(t)][R^{(2)}(t)] \right) \Big|_{\psi(t_1+t)+\psi(t)=L} + \frac{k_{td}^{L, L}}{[M]k_p^L} \left([R^{(1)}(t)]^2 \right) \Big|_{t=\varphi(L)-t_1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{[M]k_p^L} \left(k_{td}^{L, \psi(t)} [R^{(1)}(t)] [R^{(2)}(t)] \right) \Big|_{t=\varphi(L)-t_1} + \frac{1}{[M]k_p^L} \left(k_{td}^{\psi(t_1+t), L} [R^{(1)}(t)] [R^{(2)}(t)] \right) \Big|_{t=\varphi(L)} \\
& + \frac{k_{td}^{L, L}}{[M]k_p^L} \left([R^{(2)}(t)]^2 \right) \Big|_{t=\varphi(L)} + \frac{k_Z^L}{[M]k_p^L} \left([R^{(1)}(t)] [Z(t)] \right) \Big|_{t=\varphi(L)-t_1} \\
& + \frac{k_Z^L}{[M]k_p^L} \left([R^{(2)}(t)] [Z(t)] \right) \Big|_{t=\varphi(L)} .
\end{aligned} \tag{пГ.8а}$$

Полученное выражение переписывается в виде

$$\begin{aligned}
[P_L^{(2)}] &= [P_L^{(1)}] + \frac{1}{[M]k_p^L} \sum_{m=1}^2 \left(\sum_{r=1}^2 k_{td}^{\psi(Q_m^2+t), \psi(Q_r^2+t)} [R^{(3-r)}(t)] [R^{(3-m)}(t)] \right) \Big|_{t=\varphi(L)-Q_m^2} \\
& + \frac{1}{2[M]} \sum_{r,m=1}^2 \left(\frac{k_{tc}^{\psi(Q_r^2+t), \psi(Q_m^2+t)}}{k_p^{\psi(Q_r^2+t)} + k_p^{\psi(Q_m^2+t)}} [R^{(3-r)}(t)] [R^{(3-m)}(t)] \right) \Big|_{\psi(Q_r^2+t) + \psi(Q_m^2+t) = L} \\
& + \frac{k_Z^L}{[M]k_p^L} \left(\sum_{m=1}^2 [R^{(3-m)}(t)] [Z(t)] \right) \Big|_{t=\varphi(L)-Q_m^2} ,
\end{aligned} \tag{пГ.8б}$$

где Q_j^k определяется выражением (1.4в).

Пусть инициирование полимеризации в фотополимерной композиции производится произвольной последовательностью коротких лазерных N импульсов, которые создают концентрации радикалов $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{N-1}, \rho_N$, и следуют друг за другом, соответственно, через промежутки времени $t_1, t_2, \dots, t_{N-2}, t_{N-1}$. Пусть также известно распределение неактивных макромолекул $[P_L^{(N-1)}]$ в момент появления N -го лазерного импульса (через время t_{N-1} после $(N-1)$ -го импульса). Сместим начало отсчета времени в момент появления N -го импульса. Тогда решая систему нелинейных уравнений первого порядка (3.24) численными методами для начальных условий (3.35) находим временные зависимости $[R^m] = [R^m(t)]$ и $[Z] = [Z(t)]$. По этим зависимостям, используя тот же подход, приведший к выражениям (пГ.4) и (пГ.8) для распределений после первого и второго импульса, получаем выражение (3.36) для распределения неактивных макромолекул после N -го лазерного импульса.