

## Кинетика бимолекулярной гибели радикалов в различных полимерных матрицах *Голдак О.С., Киця А.Р., Хованец Г.И., Хавунко О.Ю.*

аспирант

Институт физико–органической химии и углекислоты им. Л. М. Литвиненка НАНУ,

Львов, Украина

*oleksandr\_holdak@ukr.net*

Из трех факторов, определяющих кинетику полимеризации, скорости инициирования, роста и обрыва цепи, последний фактор является наиболее чувствительным к изменению фазового состояния полимеризующейся системы [1]. Связано это с возможностью диффузионного торможения бимолекулярного обрыва цепи. Однако роль и значение диффузионного торможения бимолекулярного обрыва цепи на различных стадиях полимеризации вплоть до предельных конверсий остается невыясненной, а их экспериментальные и теоретические оценки часто противоречивы [2].

Поэтому основной задачей нашего исследования было определение активационных параметров процесса бимолекулярного обрыва цепи в линейных и сшитых полимерных матрицах.

Для решения поставленной задачи методом ЭПР–спектроскопии исследована кинетика бимолекулярной гибели радикалов в трех полимерных матрицах на основе бифункционального диметакрилата ТГМ–3 (триэтиленгликольдиметакрилат), монофункционального глицидилметакрилата ГМА (2,3–эпоксипропилметакрилат), а также их эквимолярной смеси 1 : 1 в широком диапазоне температур (20 ÷ 70 °С).

На основании полученных данных рассчитаны энергия активации и предэкспоненциальный множитель процесса бимолекулярного обрыва цепи.

Используя уравнения Смолуховского и Эйнштейна, а также фрактальную зависимость конформационного радиуса макрорадикала от степени его полимеризации, проведен теоретический анализ бимолекулярной гибели радикалов в полимерных матрицах и получено уравнение для константы скорости бимолекулярной гибели радикалов в диффузионном режиме:

$$k_t = \frac{8\pi a^3 N_A}{N^{2/5}} \frac{kT}{h} \exp\left\{\frac{\Delta S^*}{R}\right\} \exp\left\{-\frac{E_A}{RT}\right\},$$

где  $a$  – длина звена цепи,  $N$  – длина цепи,  $\Delta S^*$  и  $E_A$  – энтропия и энергия активации соответственно.

Основываясь на полученных результатах, а также принимая  $N^{2/5} = 16$  и  $a = 1,86 \times 10^{-10}$  м (как это принято для полистирола), нами рассчитаны  $\Delta S^*/R$  для исследованных полимерных матриц при 323 К. Они составляют 18,0, 21,4 и 27,8 для ТГМ–3, ТГМ–3 : ГМА и ГМА соответственно.

Полученные численные значения энтропии активации не противоречат их физическому смыслу, а поэтому мы считаем, что приведенное уравнение можно использовать для анализа бимолекулярного обрыва цепи в различных реакционных зонах в процессах полимеризации до глубоких конверсий.

### Литература

1. Medvedevskikh Yu. G., Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Turovsky A. A., Zaikov G. E. Stationary and Non–Stationary Kinetics of Photoinitiated Polymerization (*New Concepts in Polymer Science*) – 2004. – 307 pages. – Brill Ed., Copyright 2004 by Koninklijke Brill NV, Leiden, the Netherlands, ISBN 90–6764–415–3.
2. Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers // *Progr. Polymer Science*. – 2001. – v. 26. – p. 605 – 665.