

УДК 541.64 : 531.1

## АБСОЛЮТНЫЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*A. Ф. Ревзин*

Элементарные стадии цепной радикальной реакции полимеризации в большинстве случаев сводятся к следующим:



Реакция (1) — инициирование, т. е. образование радикалов из неактивных молекул мономера  $M$ . Реакция (2) — развитие реакционной цепи, приводящее к росту полимерного радикала. Реакция (3) приводит к образованию конечного продукта реакции — неактивного полимера и к обрыву реакционной цепи.

Из кинетического рассмотрения схемы полимеризации (1) следует, что при длинных реакционных цепях зависимость стационарной скорости реакции  $V_{cr}$  от элементарных констант выражается уравнением (4):

$$V_{cr} = I^{1/2} \frac{k_p}{k_0^{1/2}} [M] \quad (4)$$

Таким образом, величину  $k_p/k_0^{1/2}$  можно определить из скорости реакции, если известна скорость инициирования  $I$ . Методы измерения скоростей инициирования подробно изложены в монографии<sup>1</sup>.  $k_p/k_0^{1/2}$  можно определить также<sup>2</sup> из зависимости длины полимерной цепи от скорости полимеризации по уравнению (5):

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_o}{k_p^2} \cdot \frac{V_{cr}}{[M]^2} \quad (5)$$

где  $P_n$  — среднечисленная степень полимеризации, определяемая обычно из вязкости растворов полимера, а  $k_M$  — константа скорости передачи цепи через мономер. Шульц с сотрудниками<sup>3</sup> предложили уравнения, позволяющие вычислить величину  $k_p/k_0^{1/2}$  непосредственно из средневязкостной степени полимеризации  $P_n$ . Величину  $k_p/k_0^{1/2}$  можно определить также, измеряя интенсивность светоусасения в реакционном сосуде в ходе полимеризации<sup>4</sup>.

Тем не менее, на основании одного только уравнения (4) или (5) нельзя определить раздельно абсолютные значения констант  $k_p$  и  $k_o$ . Еще одно уравнение, связывающее эти величины, основано на кинетических измерениях времени жизни радикалов в условиях нестационарной скорости реакции.

Существует несколько методов измерения нестационарной кинетики. При фотохимическом инициировании для определения абсолютных значений констант скорости элементарных реакций можно использовать метод прерывистого освещения (вращающегося сектора). Интересная модификация этого метода была предложена<sup>5</sup> для изучения реакций в струе, инициируемых  $\gamma$ -излучением; стеклянная трубка, служащая реактором, шла спиралью вокруг источника с  $\text{Co}^{60}$ , помещенного в свинцовый цилиндр с продольным вырезом. Интенсивное применение метода прерывистого освещения для изучения цепных реакций началось приблизительно с 1945 г.

Теория метода подробно изложена в ряде монографий<sup>1,6</sup>. Практически поступают таким образом: измеряют стационарные скорости при непрерывном освещении  $V_{\text{ст}}$  и с вращающимся сектором  $V_{\text{прер}}$  при таком интервале освещения и затемнения  $T$ , чтобы значения  $V_{\text{прер}}/V_{\text{ст}}$  ложились в интервал 0,50—0,708, а затем по графику теоретической зависимости  $V_{\text{прер}}/V_{\text{ст}}$  от  $T/\tau$  находят  $T/\tau$  и, следовательно, время жизни свободных радикалов  $\tau$ . Оно связано с константами  $k_p$  и  $k_0$  уравнением

$$\frac{k_p}{k_0} = \frac{\tau V_{\text{ст}}}{[M]} . \quad (6)$$

Метод прерывистого освещения не требует специальной чувствительной методики и прост в осуществлении, хотя точность его по сравнению с другими методами невелика.

В работе<sup>7</sup> использовали модифицированную методику вращающегося сектора в сочетании с дилатометрической регистрацией стационарной скорости. Эти измерения проводят при малых степенях превращения и, по мнению авторов, они дают лучшее совпадение теоретических кривых с экспериментальными точками, чем в обычном методе вращающегося сектора.

Метод начальной нестационарной кинетики основан на определении времени жизни радикалов по времени установления стационарного состояния. В современном виде теория этого метода была предложена Бёрнетом<sup>8</sup>. На рисунке приведена экспериментальная кривая кинетики полимеризации стирола, на которой хорошо виден начальный нестационарный участок. Отсекаемый на оси времени продолжением последующего стационарного участка отрезок равен  $t' = \tau \ln 2$ . Если известно  $\tau$ , то  $k_p/k_0$  рассчитывают по уравнению (6).

Приведенные уравнения относятся к случаю квадратичного обрыва цепи. Как следует из уравнения (4), стационарная скорость полимеризации пропорциональна в данном случае корню квадратному из скорости инициирования, а при фотохимическом инициировании — из интенсивности падающего света. Поэтому выполнимость уравнения (4) проверяют на опыте по зависимости скорости реакции от интенсивности освещения. Отклонения от степени зависимости  $n=0,5$  показывают, что кроме бимолекулярного, имеет место также и мономолекулярный (относительно радикала, ведущего цепь) обрыв цепи (например, на примеси X)



Показано<sup>9</sup>, что в интервале  $n=0,5$ —0,6 поправки к величинам  $k_p$  и  $k_0$ , определенным в предположении, что  $n$  точно равно величине 0,50, не превышают 20%, т. е. лежат в пределах обычной точности определения кинетических констант. Предложены методы определения таких поправок.

Для регистрации кинетической кривой в начальной нестационарной стадии были предложены разные методы, которые фактически основаны на измерении повышения температуры в реакционном сосуде вследствие экзотермичности реакции за период времени, когда можно пренебречь отдачей тепла от реакционного сосуда к терmostатной жидкости, т. е. в так называемых псевдоадиабатических условиях. В первых работах<sup>10, 11</sup> регистрировалось изменение диэлектрической проницаемости реакционной смеси и изменение показателя преломления жидкости<sup>12</sup>. Подъем температуры регистрировался также непосредственно с помощью термопары<sup>13</sup> или термисторов<sup>14</sup>. Бенгой<sup>15</sup> разработал дилатометрический метод регистрации нестационарной кинетики.

Недавно<sup>16</sup> был разработан метод определения величины  $k_p/k_0$  по измерению светорассеяния.

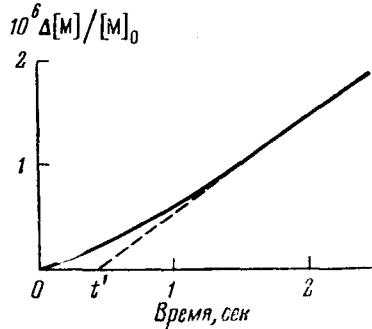
Метод начальной нестационарной кинетики в целом имеет то неоспоримое преимущество, что при малой длительности одного измерения допускает проведение на одном и том же образце большого количества (до 20) отдельных измерений, что существенно повышает их точность.

Однако точность определения величины  $\tau$  не превышает 0,1 сек., что ограничивает применение этого метода, в особенности к реакциям, где время жизни радикалов меньше 0,5—0,7 сек.

К другой группе методов измерения нестационарной кинетики относятся методы исследования реакции после прекращения фотохимического инициирования. В принципе они не отличаются от изложенных выше, но методически представляют некоторые особенности. В большинстве из них учитывается скорость спонтанной термической реакции. Для регистрации скорости реакции Бэмфорд и Дьюар<sup>17, 18</sup> предложили вискозиметрическую методику, основанную на определении среднечисленной степени полимеризации путем измерения вязкости образующегося полимера как в ходе, так и после прекращения фотохимического инициирования. Подробности метода изложены в обзоре<sup>19</sup> и монографии<sup>1</sup>. Видоизменение метода, позволяющее определять константы непосредственно из средне-вязкостной степени полимеризации, а также учитывающее наличие мономолекулярного обрыва, предложено недавно Окамурой и сотрудниками<sup>20</sup>. Вискозиметрический метод несколько трудоемок, связан с решением громоздких уравнений и обладает малой точностью. Известен также метод определения константы роста цепи путем измерения скорости эмульсионной полимеризации в определенных условиях<sup>21</sup>.

Метод фотохимического последействия<sup>22</sup> был использован и при дилатометрическом определении констант полимеризации. Бенсон и Норт<sup>23</sup> рассмотрели некоторые методические осложнения дилатометрических измерений (теплоотвод от дилатометра, нагрев реакционной смеси в результате освещения, отсутствие термического инициирования, наличие мономолекулярного обрыва цепи и т. п.).

Нами<sup>24</sup> разработан метод определения величины  $k/k_0$  из нестационарной кинетики фотохимического последействия путем измерения подъема температуры за период псевдоадиабатичности. Когда в системе идет медленная фо-



Начальная нестационарная кинетика полимеризации стирола<sup>11</sup>

новая реакция, которая может быть термической реакцией или специально создаваться путем постоянного слабого освещения, то при выключении освещения (основного инициирования) после достижения стационарной скорости количество прореагировавшего вещества  $\Delta M_{\text{зат}}$  при затухании реакции выражается уравнением

$$\Delta M_{\text{зат}} = k_p n_0 [M] (t - \vartheta) + \frac{k_p}{k_0} [M] \ln \left( \frac{1 - q^{-2k_0 n_0 (t - \vartheta)}}{1 - q} \right) \quad (8)$$

где  $n_0$  — стационарная концентрация радикалов в результате фоновой реакции,  $\vartheta$  — момент выключения освещения, а  $q = (V_{\text{ст}} - V_0)/(V_{\text{ст}} + V_0)$ , причем  $V_{\text{ст}}$  и  $V_0$  — стационарные скорости фотоинициированной и фоновой реакций.

Если реакционный сосуд, в котором протекает фоновая реакция, привести в термическое равновесие с термостатом, то при последующем включении и выключении освещения (основного инициирования) адабатический подъем температуры будет определяться вторым членом правой части уравнения (8). Все количество вещества, превратившегося за счет затухания фотоинициированной реакции, мы получим при  $t \rightarrow \infty$ :

$$\Delta M = - \frac{k_p}{k_0} [M] \ln \frac{2V_0}{V_{\text{ст}} + V_0} \quad (9)$$

Это уравнение позволяет определять  $k_p/k_0$ .

Как видно, в методе фотохимического последействия, в отличие от метода начальной нестационарной кинетики, регистрируется не время нестационарности, а количество превращенного вещества, пропорциональное подъему температуры. Эта величина определяется в большинстве случаев с большей точностью, чем время нестационарности. Независимое определение  $V_0$  и  $V_{\text{ст}}$  дилатометрическим методом также повышает точность определения  $k_p/k_0$ .

Метод позволяет проводить измерения и в том случае, если чисто термическая реакция в системе не идет.

Выражение, идентичное (9), получено Бейтманом и Джи<sup>25</sup> для количества поглощенного кислорода при затухании фотоинициированной реакции окисления.

Большая часть методов определения констант скорости элементарных стадий радикальной полимеризации связана с применением сложных высокочувствительных приборов, стоящих на пределе того, что может дать измерительная техника на современном этапе ее развития. Методы, связанные с более простым дилатометрическим способом измерения дают менее уверенные результаты. Почти все методы включают точное фиксирование начала или конца фотохимической реакции. Это обстоятельство накладывает дополнительное ограничение на круг объектов, для которых могут быть проведены измерения констант. Эту трудность, по-видимому, можно будет обойти, применяя предложенный недавно<sup>26</sup> метод впрыскивания раствора быстро разлагающегося инициатора в мономер при хорошем перемешивании.

Данные по определению констант скорости радикальной полимеризации до 1958 г. собраны и критически рассмотрены Багдасарьяном в его монографии<sup>1</sup>. В настоящей статье будут рассмотрены в основном работы, появившиеся за последние 5 лет (до марта 1964 г.), для общности в необходимых случаях включены и более ранние данные.

В некоторых случаях определялась только суммарная скорость полимеризации, и получить из них сведения хотя бы о величине  $k_p/k_0^{1/2}$

можно только путем дополнительного расчета; если известны термический инициатор и его концентрация, а главное — скорость распада и эффективность инициирования, определенные независимым путем, то можно рассчитать скорость инициирования и величину  $k_p/k_0^{1/2}$ . Кинетическое поведение ряда мономеров при полимеризации не соответствует кинетической схеме реакций (1) — (3), и если не предложена новая надежная схема, то расчет констант для таких мономеров не представляется возможным. Ниже приводятся данные по отдельным мономерам.

**Стирол.** Анализ наиболее надежных данных приводит<sup>1</sup> к следующим величинам для констант\* полимеризации стирола

$$k_p/k_0^{1/2} = 380 \exp(-6500 RT) \quad (10)$$

$$k_p = 9,35 \cdot 10^6 \exp(-7250 RT) \quad (11)$$

$$k_0 = 7,1 \cdot 10^8 \exp(-1500 RT). \quad (12)$$

Полученные в последние годы из длины полимерных цепей<sup>20, 27, 28, 29</sup> значения  $k_p/k_0^{1/2}$  почти не отличаются от вычисленных по уравнению (10). Хенрики-Оливье и Оливье<sup>29</sup> на основании своих измерений и литературных данных пришли к выражению

$$k_p/k_0^{1/2} = 135 \exp(-5700/RT), \quad (13)$$

которое практически совпадает с (10). Кроме того, в этих работах уделяется внимание роли первичных радикалов, образующихся при распаде инициатора, в обрыве цепи. Показано<sup>20, 27</sup>, что при малых концентрациях обычных инициаторов (динитрил азоизомасляной кислоты, перекись бензоила) по отношению к мономеру реакцией рекомбинации первичных радикалов с полимерными радикалами можно пренебречь, но для такого инициатора, как фенилазотрифенилметан, дающего малоактивные устойчивые трифенилметильные радикалы, необходимо учитывать обрыв первичными радикалами даже при малой концентрации инициатора  $10^{-4}$  моль/л<sup>28</sup>. Велико также участие первичных радикалов в обрыве цепи при инициировании полимеризации стирола термическим разложением полимерных перекисей двухосновных органических кислот<sup>30</sup>.

Определенное Бёрнетом и Лером<sup>21</sup> методом эмульсионной полимеризации значение  $k_p$  при  $40^\circ$  всего на 14% ниже величины, следующей из уравнения (11).

**Метилметакрилат.** На основании тщательного критического анализа многочисленных экспериментальных данных Багдасарьян<sup>1</sup> рассчитал следующие уравнения для констант полимеризации метилметакрилата:

$$k_p/k_0^{1/2} = 95 \exp(-4500/RT) \quad (14)$$

$$k_p/k_0 = 1,35 \cdot 10^{-2} \exp(-4300/RT) \quad (15)$$

За последнее время появилось довольно большое количество работ, посвященных кинетике полимеризации метилметакрилата, причем проводилось изучение не только начальной стадии полимеризации, но и кинетики при больших глубинах превращения, а также в растворителях с различной вязкостью. Эти данные будут обсуждены несколько позднее. Результаты определения кинетических констант при очень малых превращениях сопоставлены в табл. 1 с величинами, вытекающими из уравнений (14) и (15).

\* Величины всех констант приведены в единицах моль/л · сек.

ТАБЛИЦА 1

Величины  $k_p$  и  $k_0$  для метилметакрилата

Температура, °C	$k_p/k_0^{1/2}$		$k_{p2}/k_0 \cdot 10^6$	
	по уравнению (14)	определенная в работах	по уравнению (15)	определенная в работах
22,5	0,049	0,058 <sup>3</sup>	0,93	0,87 <sup>33</sup>
30	0,056		1,12	4,0 <sup>34</sup>
30				1,4 <sup>*</sup> <sup>34</sup>
30				1,43 <sup>*35</sup>
32	0,052	0,044 <sup>32</sup>	1,18	1,9 <sup>32</sup>
40	0,072	0,096 <sup>*34</sup>	1,41	2,3 <sup>*</sup> <sup>34</sup>
60	0,11	0,128 <sup>27</sup>		
60		0,144 <sup>**37</sup>		
70	0,135	0,13** <sup>27</sup>		
70		0,15 <sup>*27</sup>		

\* В растворе этилацетата

\*\* В растворе толуола

Шульц, Хенрики-Оливье<sup>3</sup> нашли, что при полимеризации метилметакрилата в растворе бензола при 30—80° выполняется уравнение

$$k_p/k_0^{1/2} = 53 \exp(-4200/RT) \quad (16)$$

Как видно из приведенных данных, результаты последних работ хорошо согласуются с уравнениями (14) и (15); отклонения от них определяются точностью измерения. Величины  $k_p/k_0^{1/2}$  в работах<sup>27</sup> и<sup>34</sup> определялись вискозиметрически по зависимости молекулярного веса от характеристической вязкости для нефракционированных полимеров, а в<sup>3</sup> этот метод был дополнен инициированием с помощью инициатора, меченого С<sup>14</sup>, и определением молекулярного веса отдельных фракций осмотическим методом. В<sup>33</sup> скорость инициирования определялась с помощью С<sup>14</sup>, а в<sup>32</sup> по скорости взаимодействия радикалов из инициатора 1,1'-азо-бис-циклогексанкарбонитрила с дифенилпикрилгидразилом в растворе хлороформа. Отношение  $k_p/k_0^{1/2}$  определялось по начальной нестационарной кинетике с помощью термопары<sup>32, 33</sup> и по фотохимическому последействию дилатометрически<sup>34, 35</sup>.

В работе<sup>3</sup> было определено также отношение констант скоростей обрыва по реакции диспропорционирования  $k_{дис}$  и рекомбинации радикалов  $k_{рек}$

$$\lg(k_{дис}/k_{рек}) = 2,89 - 1000/T, \quad (17)$$

что дает для разницы энергий активации  $E_{дис} - E_{рек} = 4,6$  ккал/моль. Из уравнения (17) при 60°  $k_{дис}/k_{рек} = 0,78$ , что хотя и отличается от принятой<sup>1</sup> величины 0,67, но при расчете изменяет значение  $k_p/k_0^{1/2}$  только на 4—5%. Определение по количеству радиоактивных осколков инициатора в полимере дало  $k_{дис}/k_{рек} = 1,35$  при 60°<sup>36</sup>.

Норт с сотрудниками<sup>37</sup> изучали реакцию полимеризации метилметакрилата при температурах от —60 до —20° в растворе этилацетата. Реакция инициировалась этилсеребром, по скорости распада которого рассчитывалась скорость инициирования. Кинетика полимеризации описывается уравнением  $V = 1,7 \exp(-5100/RT) [MMA]^{1/2} [AgC_2H_5]^{1/2}$ . Экстраполяция уравнения (17)

показывает, что в области таких низких температур обрыв идет в основном путем рекомбинации радикалов. Определенные при этом предположении из длины полимерных цепей величины  $k_p/k_0^{1/2}$  в два с половиной раза выше, чем следует из уравнения (14). Авторы предполагают, что этилсеребро образует комплекс с метилметакрилатом. Реакция инициируется при обратимом распаде этого комплекса на металлическое серебро и свободный радикал.

Аткинсон и Коттон<sup>22</sup> изучали полимеризацию метилметакрилата в водном растворе и определили при 25°  $k_p = 75 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$  [уравнения (14) и (15) дают  $k_p = 252$ ],  $k_0 = 1,8 \cdot 10^4$ . В то время как  $k_p$  не сильно отличается от обычной, скорость обрыва в воде на 3 порядка меньше, чем в органических системах.

*Этилметакрилат.* В интервале 35—100° при полимеризации в «массе» с инициатором динитрилом азоизомасляной кислоты вискозиметрическим методом найдено<sup>38</sup>  $k_p/k_0^{1/2} = 77,6 \exp(-4220/RT)$ . Степень полимеризации определялась по зависимости характеристической вязкости для фракционированных полимеров:

*n-Пропилметакрилат.* Методом вращающегося сектора<sup>39</sup> при 30° определено  $k_p/k_0 = 0,070$ ;  $k_p = 467$ ;  $k_0 = 4,5 \cdot 10^7$ . Скорость инициирования определялась по расходу дифенилпикрилгидразила,

*n-Бутилметакрилат.*  $k_p/k_0^{1/2} = 0,116$  при 30°<sup>39</sup> и 0,196 при 60°<sup>40</sup>. Последняя величина определена без учета  $k_{\text{дис}}/k_{\text{рек}}$ , но отличается от рассчитанной из скорости распада инициатора только на 15—30%. По этим двум точкам  $k_p/k_0^{1/2} = 50 \exp(-3500/RT)$ .

При 30° в «массе»  $k_p/k_0 = 3,62 \cdot 10^{-5}$ <sup>39</sup>, а в растворе этилацетата  $9,1 \cdot 10^{-5}$ <sup>35</sup>. Учитывая величину  $k_p/k_0^{1/2}$ , имеем  $k_p = 147—362$ ,  $k_0 = 1,0 \cdot 10^7—1,6 \cdot 10^7$ .

*Изобутилметакрилат.* В<sup>38</sup> получено  $k_p/k_0^{1/2} = 55,3 \exp(-4000/RT)$ . Найденная при 60°<sup>40</sup> величина  $k_p/k_0^{1/2} = 0,180$ , что всего на 14% меньше определенной в<sup>38</sup> тем же методом. В растворе этилацетата при 30°  $k_p/k_0 = 9,1 \cdot 10^{-5}$ <sup>35</sup>, что в соединении с приведенными данными дает  $k_p = 109$ ,  $k_0 = 1,2 \cdot 10^7$  при 30°.

*Трет-бутилметакрилат.* Грант и Грасси<sup>41</sup> для полимеризации в «массе» в растворе бензола при 20—90° нашли  $k_p/k_0^{1/2} = 0,0955$  при 25°,  $E_p = 1/2E_0 = -3,85 \text{ ккал/моль}$ . Значение  $k_p/k_0^{1/2}$  определялось вискозиметрически из длины полимерных цепей; было принято, что  $\dot{k}_{\text{рек}} = 0$ . Методом вращающегося сектора определено  $k_p/k_0 = 6,5 \cdot 10^{-3} \exp(-3300/RT)$ ; таким образом,  $E_p = -4,4 \text{ ккал/моль}$ ,  $E_0 = 1,1 \text{ ккал/моль}$ ; при 30°  $k_p = 410$ ,  $k_0 = 1,4 \cdot 10^7$ .

Сравнение данных для бутилметакрилатов показывает, что метод вращающегося сектора дает величину  $k_p$  в 2—4 раза выше, чем дилатометрический метод Бенсона и Норта<sup>34</sup>. Предпочесть какие-либо данные затруднительно, тем более, что  $k_p/k_0^{1/2}$  и  $k_p/k_0$  вращающимся сектором определялись в «массе», а  $k_p/k_0$  дилатометрическим методом в менее вязком растворе этилацетата.

*Нонилметакрилат.* В<sup>38</sup> найдено (строение нонильной группы не указано)  $k_p/k_0^{1/2} = 24,3 \exp(-2590/RT)$ .

Для 3,5,5-триметилгексилметакрилата в растворе этилацетата при 30° найдено<sup>35</sup>  $k_p/k_0 = 1,8 \cdot 10^{-4}$ . Если считать, что в обоих случаях изучалось одно и то же вещество и пренебречь разницей в вязкости, то расчет дает  $k_p = 620$ ,  $k_0 = 3,45 \cdot 10^6$  при 30°. По-видимому, величина  $k_p$  завышена в несколько раз.

*Цетилметакрилат.* Вискозиметрическим методом (по аналогии с другими метакрилатами принималось  $k_{\text{рек}} = 0$ ) в интервале температур 50—80° получено<sup>42</sup> выражение  $k_p/k_0^{1/2} = 42,3 \exp(-2500/RT)$ , которое при экстраполяции к 30° дает  $k_p/k_0^{1/2} = 0,69$ . Добо и Фризе<sup>43</sup> на основании грубых оценок пришли к значению для  $k_0 = 3 \cdot 10^6$  при 24°; отсюда  $k_p = 98$  при 30°.

На примере полимеризации алкилметакрилатов подробно изучено влияние вязкости на величину констант скорости полимеризации, отмеченное еще

Бенгоу и Мелвиллом<sup>44</sup> при изучении полимеризации винилацетата при больших степенях превращения. Норт с сотрудниками<sup>34,35</sup> изучали этот эффект, проводя полимеризацию при малой глубине превращения в растворителях с разной вязкостью. Они нашли, что для метилметакрилата<sup>34,35</sup> величина  $k_0/k_p$  обратно пропорциональна вязкости во всем изученном интервале вязкости  $\eta = 0,42 - 1000 \text{ cpl}$ , причем нижняя величина меньше вязкости мономера. Величина  $k_0/k_p$  для бутилметакрилатов пропорциональна  $\eta^{-0,8}$ , а для нонильтметакрилата  $\eta^{-0,7}$ <sup>35</sup>. В дальнейшем мы, так же как и ряд других авторов, будем считать, следуя выводам работ<sup>32,33,39</sup>, что константа роста цепи для алкилметакрилатов не зависит ни от вязкости, ни от длины боковой цепи (поэтому при анализе иногда удобнее пользоваться обратной величиной  $k_0/k_p$  вместо обычного отношения  $k_p/k_0$ ). Зависимость же константы скорости обрыва от длины боковой цепи или растворителя, очевидно, определяется изменением скорости диффузии полимерных радикалов, а не полярными или стерическими эффектами, как это предполагалось в работах<sup>27,38</sup>.

Поскольку величины  $k_0/k_p$  приведены в<sup>34,35</sup> при малой вязкости, а  $k_p/k_0^{1/2}$  определялись в массе<sup>38</sup>, то рассчитанные выше на основании этих данных индивидуальные константы дают лишь представление о порядке величины, но не могут претендовать на точность. Интересно было бы сопоставить константы, полученные при одной и той же вязкости. Для этого нужно знать вязкость каждого мономера, однако таких сведений нам найти не удалось, за исключением того, что в<sup>42</sup> приведена вязкость при 70° для метилметакрилата (0,34 cpl) и цетилметакрилата (3,18 cpl). Расчет на основании некоторых довольно произвольных допущений<sup>45</sup> дает величины, приведенные в табл. 2, где можно усмотреть

ТАБЛИЦА 2

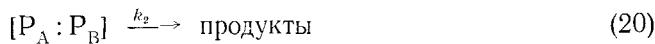
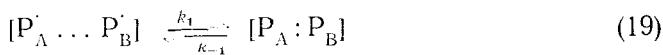
Константы скорости полимеризации алкилметакрилатов в зависимости от вязкости при 30° (приближенный расчет)

Метакрилат	Вязкость мономера, cpl (оценка)	$k_p$		$k_0 \cdot 10^{-2}$	
		при $\eta = 0,42 \text{ cpl}$	«в массе»	при $\eta = 0,42 \text{ cpl}$	«в массе»
Метил-	0,42	270	270	2,5	2,5
<i>n</i> -Пропил-	0,96	220	—	2,1	—
<i>n</i> -Бутил-	1,23	62	93	0,68	0,065
<i>i</i> -Бутил-	1,23	51	—	0,56	—
Нонил-	2,58	170	130	0,010	0,014

некоторые тенденции. Очевидно, что обсуждение влияния строения на скорость обрыва в том случае, когда для одних веществ он определяется диффузией, а для других лежит в кинетической области, может привести к неправильным представлениям. Что касается величины констант, то из табл. 2 следует, что при постоянной вязкости уменьшение константы скорости обрыва с увеличением размера эфирной группы происходит неравномерно: при увеличении числа углеродных атомов от одного до четырех константа скорости обрыва уменьшается в 4—5 раз, а до девяти еще в 50—60 раз. Если для группы средней величины (бутил) изменение вязкости существенно влияет на скорость обрыва, то для такой объемистой группы, как нонильная, вязкость окружающей среды уже не имеет значения.

Этертон и Норт<sup>46</sup> показали, что в случае сополимеризации метилметакрилата с винилацетатом при 30 и 60° обрыв также определяется диффузией полимерных радикалов.

По Норту<sup>34, 35</sup>, диффузионный обрыв протекает в три стадии. Первая стадия является поступательной диффузией двух макрорадикалов в такое положение, что какие-то сегменты каждой цепи приходят в со-прикосновение. Во второй стадии происходит перегруппировка, или сегментальная диффузия, таким образом, что концы двух радикалов становятся достаточно близкими друг к другу, чтобы произошла третья стадия — химическое взаимодействие. Этую схему можно записать следующим образом:



В работе<sup>34</sup> показано, что первая стадия не является лимитирующей. В<sup>35</sup> предложена модель полимерного радикала, в которой конец цепи рассматривается как цилиндр с осью, совпадающей с основной цепью С—С полимерной цепи, и радиусом, определяемым размером боковых групп. Из зависимости скорости реакций от величины алкильных групп показано, что модель соответствует экспериментальным данным. Исходя из схемы (18) — (20), Гёртинг<sup>47</sup> вывел уравнения, связывающие скорости отдельных стадий со скоростью и степенью полимеризации, а также со скоростью инициирования  $I$  и рассчитал для метилметакрилата из экспериментальных данных работы<sup>46</sup> величины  $k_{-1}/k_2\eta = 0,16$  нз,  $I\eta/k_1 = 9,16 \cdot 10^{-18}$  моль<sup>2</sup>/нз.

Рассмотрение таких «сверхэлементарных» стадий стало возможным только благодаря развитию кинетического эксперимента и демонстрирует, сколь тонкие эффекты химического взаимодействия могут быть раскрыты с помощью современных методов.

*Глицидилметакрилат.*  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-\underset{\substack{\parallel \\ \text{O}}}{\text{C}}-\underset{\substack{| \\ \text{CH}_3}}{\text{C}}-\text{CH}_2$ . Для полимеризации

в «массе» в интервале 40—80° определялась<sup>48</sup> длина полимерных цепей; величина  $k_p/k_0^{1/2}$  рассчитывалась также по скорости распада инициаторов. Найдено, что  $k_{\text{дис}}/k_{\text{рек}} = 2,7$ , а  $k_p/k_0^{1/2} = 52,6 \exp(-3800/RT)$ , что дает при 30°  $k_p/k_0^{1/2} = 0,095$ . Эти же авторы<sup>48</sup> на основании допущений, что  $k_p/k_0$  пропорционально  $k_p/k_0^{1/2}$  и что  $E_0 = 400$  ккал/моль, из сравнения с величиной  $k_p/k_0$  для метилметакрилата рассчитали для глицидилметакрилата  $k_p = 4,13 \cdot 10^5 \exp(-4000/RT)$ ,  $k_0 = 6,17 \cdot 10^7 \exp(-400/RT)$ . Из данных Арбузовой и Ефремовой<sup>49</sup> по полимеризации в «массе» при 70° с инициатором перекисью бензоила следует, что скорость полимеризации приблизительно пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. Принимая константу скорости распада перекиси бензоила  $9,60 \cdot 10^{-6}$  сек<sup>-1</sup> и эффективность инициирования 0,8<sup>1</sup>, можно рассчитать  $k_p/k_0^{1/2} = 0,242$ .

*Бензилметакрилат.* Расчет этим же методом по данным Майера<sup>50</sup> дает  $k_p/k_0^{1/2} = 0,0338$  при 60° и 0,0362 при 70°.

*Метилакрилат.* Данные последних одновременно опубликованных работ, в которых константы определялись методом врачающегося сектора<sup>51</sup> и дилатометрически<sup>52</sup>, мало отличаются друг от друга. Согласно<sup>51</sup>  $k_p = 1,45 \cdot 10^6 \exp(-4700/RT)$ ;  $k_0 = 3,55 \cdot 10^6$ <sup>51</sup> и  $6,5 \cdot 10^6$ <sup>52</sup>. В<sup>51</sup> принималось, что  $k_{\text{рек}} \approx 0$ , в<sup>52</sup> скорость инициирования определялась по скорости расхода дифенилпикрилгид-

разила. Следует отметить, что, по-видимому, определения с дифенилпикрилгидразилом дают несколько завышенные значения  $k_p/k_0^{1/2}$ <sup>41</sup>.

*Бутилакрилат.* В двух последних работах Мелвилла и сотрудников<sup>13,53</sup> по начальной нестационарной кинетике с помощью термопары была определена величина  $k_p/k_0 = 6,2 \cdot 10^{-5}$  при  $25^\circ$ . Бенсон и Норт<sup>34</sup> дилатометрическим методом нашли при  $30^\circ$   $k_p/k_0 = 12,5 \cdot 10^{-4}$  в «массе» (этот результат совпадает с самым ранним определением для бутилакрилата<sup>54</sup>) и  $8,33 \cdot 10^{-4}$  в растворе этилацетата. Определив скорость инициирования в отдельных опытах по скорости расходования дифенилпикрилгидразила, Бенгоу и Мелвилл<sup>53</sup> нашли  $k_p = 2100$ ,  $k_0 = 3,3 \cdot 10^8$  при  $25^\circ$ . Эти цифры больше соответственно в 4 и 400 раз, чем принятые<sup>1</sup> на основании величин  $k_p/k_0^{1/2}$ , определенных другими методами. Для энергии активации найдено  $E_p - \frac{1}{2} E_0 = 3,8$  ккал./моль.

Предпочесть какие-либо данные для бутилакрилата трудно.

*Метил- $\alpha$ -цианакрилат.* Для радикальной полимеризации с динитрилом азоизомасляной кислоты при  $60^\circ$  найдено<sup>55</sup>  $k_p/k_0^{1/2} = 0,145$ ; при расчете принималась 100%-ная эффективность инициирования.

*Хлористый винил.* В дополнение к прежним<sup>1</sup> противоречивым результатам Бенгоу и др.<sup>7</sup> определили  $k_p/k_0 = 7,1 \cdot 10^{-7}$  при  $25^\circ$ , что в 10 раз меньше величины, найденной Бёрнетом и Райтом<sup>56</sup> методом врачающегося сектора.

*Винилацетат.* Результаты работ последних лет<sup>15,57,58,59</sup> хорошо совпадают с уравнениями, принятыми ранее<sup>1</sup>:  $k_p = 1,13 \cdot 10^6 \exp(-4200/RT)$ ,  $k_0 = 3,12 \cdot 10^7$ .

Скорость полимеризации винилацетата сложным образом изменяется с ростом глубины превращения<sup>44,60</sup> и растет с увеличением вязкости растворителя<sup>46</sup>. Установлено<sup>60</sup>, что при полимеризации в «массе» скорость диффузии макрорадикалов начинает оказывать существенное влияние на величину  $k_0$  начиная с 2% превращения, тогда как  $k_p$  остается неизменной до 50% превращения.

*Винилбензоат.* Для полимеризации в «массе» определено  $k_p/k_0^{1/2} = 0,0255$  при  $60^\circ$ <sup>61</sup> и 0,14 при  $79,6^\circ$ <sup>62</sup>.

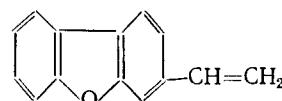
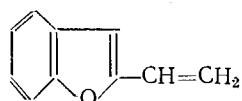
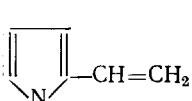
Данные работы<sup>61</sup> заслуживают большего доверия, так как молекулярные веса определялись в ней осмометрическим методом, а длина полимерной цепи с помощью инициатора, меченого С<sup>14</sup>. В<sup>62</sup> молекулярный вес определялся из вязкости растворов полученных полимеров по формуле для фракционированных полимеров без соответствующих поправок.

*$\alpha$ -Винилнафталин.* Из зависимости скорости полимеризации в «массе» при  $50-70^\circ$  от концентрации динитрила азоизомасляной кислоты с учетом скорости его распада найдено<sup>63</sup>  $k_p/k_0^{1/2} = 3,92 \cdot 10^2 \exp(-6150/RT)$ . Очень велика константа передачи цепи через мономер,  $k_M = 0,03$ . Дело в том, что нафталин, вообще гораздо более охотно реагирующий с радикалами, чем бензол, дополнительно активирован винильной группой.

*Метилизопропенилкетон*  $\text{CH}_3-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}=\text{CH}_2$ . Для полимеризации в «массе»

и растворе толуола с перекисью бензоила при  $80^\circ$  из длины полимерных цепей найдено<sup>64</sup>  $k_p/k_0^{1/2} = 0,0278$ .

*2-Винилфуран, 2-винилбензилфуран, 2-винилдibenзилфуран.*



Расчет по графикам, приведенным в работе Андреевой и Котона<sup>65</sup> в предположении, что выполняется уравнение (4) (экспериментально зависимость скорости от концентрации мономера и инициатора — перекиси бензоила не определялась), дает для полимеризации в «массе» и растворе при 80—100° величины  $k_p/k_0^{1/2}$  = 0,001—0,0025 для 2-винилфурана, 0,004—0,008 для 2-винилбензилфурана и 0,006—0,021 для 2-винилдигензилфурана.

**2-Винилпиридин.** Для скорости полимеризации с динитрилом азоизомасляной кислоты при 50—90° получено<sup>66</sup> уравнение  $V = 1 \cdot 10^9 \exp(-2400/RT)$  сек<sup>-1</sup>. Расчет скорости инициирования при обычных предположениях дает  $k_p/k_0^{1/2} = 0,088$  при 50° и 0,281 при 90°,  $E_p - \frac{1}{2} E_0 = 5,2$  ккал/моль; экстраполируя к 25°, получаем  $k_p/k_0^{1/2} = 7,4 \cdot 10^{-3}$ . Такой расчет дает величину, отличающуюся от других винилпиридинов при 25° только в 3—4 раза.

**4-Винилпиридин.** Оньон<sup>67</sup> получил вискозиметрическим методом при 25°  $k_p = 12$ ,  $k_0 = 3 \cdot 10^6$ ,  $k_M = 8 \cdot 10^{-3}$ . В работе<sup>68</sup> для полимеризации в «массе» и в растворе этилового спирта методом адиабатического подъема температуры найдено  $k_p/k_0 = 1,9 \cdot 10^{-5}$ . Различие с данными Оньона ( $0,4 \cdot 10^{-5}$ ) объясняется, по-видимому, малой точностью вискозиметрического метода в определении величин  $k_p$  и  $k_0$ .

**2-Метил-5-винилпиридин.** Полимеризацию проводили<sup>69</sup> в растворе бензола при 60—80° с динитрилом азоизомасляной кислоты и перекисью бензоила. Скорость пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. Расчет из графиков дает величины  $k_p/k_0^{1/2}$ , несколько отличающиеся для каждого инициатора: 0,031 и 0,042 при 80°, 0,020 и 0,034 при 60°, экстраполяция к 25° приводит к величинам 0,008 и 0,021. В<sup>68</sup> определено при 25°  $k_p = 47$ ,  $k_0 = 3,5 \cdot 10^6$ ,  $k_M = 3,9 \cdot 10^{-3}$ . Длина полимерных цепей в определениях  $k_p/k_0^{1/2}$  и  $k_M$  вычислялась из вязкости по формуле, пересчитанной для нефракционированного пслимера с учетом обрыва при передаче цепи.

**N-Винилуретан**<sup>70</sup>. Степень полимеризации при 60° с динитрилом азоизомасляной кислоты определялась осмометрическим методом. Если принять  $k_{\text{рек}} = 0$ , то эффективность инициирования  $\gamma = 0,59$ , а  $k_p/k_0^{1/2} = 0,52$  (при предположении, что  $k_{\text{рек}} > 0$  величина  $\gamma$  увеличивается; однако для этого инициатора очень редко находили  $\gamma > 0,6$ ).

**Акрилонитрил.** Ранние данные<sup>1</sup> чрезвычайно противоречивы. Величина  $k_p$  при 60° колеблется в пределах 425—1960, а  $k_0 = 1,2 \cdot 10^7$ — $7,8 \cdot 10^8$ . Долгое время считалось<sup>71</sup>, что обрыв происходит путем диспропорционирования полимерных радикалов. Однако Бейлей и Джэнкинс<sup>72</sup> методом меченых атомов показали, что цепи обрываются при рекомбинации радикалов. Бенгоу<sup>7</sup> определил при 25° комбинированным методом в растворе диметилформамида  $k_p/k_0 = 3,4 \cdot 10^{-6}$ , а методом термопары в «массе»<sup>73</sup> при степени превращения меньше 0,1%, когда полимер еще не выпадает из раствора в мономере,  $k_p = 52$ ,  $k_0 = 5,0 \cdot 10^6$ . С этими данными удовлетворительно совпадают наши<sup>68</sup> результаты в растворе диметилформамида:  $k_p = 2,35 \cdot 10^6 \exp(-6400/RT)$ ,  $k_0 = 1,8 \cdot 10^6$ ,  $E_p \approx 0$ .

Полимеризация акрилонитрила в диметилформамиде изучалась также методом врачающегося сектора при инициировании  $\gamma$ -лучами<sup>74</sup>. Скорость реакции зависит от интенсивности излучения в степени 0,60. В интервале 0—60° соблюдается аррениусовская зависимость; определены  $E_p = 3,88$ ,  $E_0 = 3,70$  ккал/моль. Результаты при 60°  $k_p = 660$ ,  $k_0 = 8,65 \cdot 10^7$  в пределах ошибок эксперимента согласуются с прежними данными.

Из сравнения скорости элементарных стадий полимеризации азотсодержащих мономеров и стирола при 25° (табл. 3) видно, что влияние свободной электронной пары азота одинаково как при непосредствен-

ном сопряжении с двойной связью  $C=C$  в акрилонитриле, так и при передаче этого влияния через систему сопряженных ароматических связей в винилпиридинах. Разница на порядок в величине скорости обрыва цепи указывает на резкое отличие свойств полистирольного радикала от полиакрилонитрильного и поливинилпиридильных радикалов. Возможно, что большая подвижность полистирольного радикала обуславливает более быструю сегментальную диффузию по сравнению с относительно жесткими радикалами полиакрилонитрила и поливинилпиридинов.

ТАБЛИЦА 3

	Акрилонитрил	4-Винилпиридин	2-Метил-5-винилпиридин	Стирол
$k_p$	51		47	44
$k_0$	$1,8 \cdot 10^6$		$3,5 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^7$
$\frac{k_n}{k_0}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$

*Амид метакриловой кислоты.* Для фотополимеризации в водном растворе, инициируемой  $H_2O_2$ , при  $10-40^\circ$  методом вращающегося сектора найдено<sup>75</sup>  $k_p = 4 \cdot 10^5 \exp(-3700/RT)$ ,  $k_0 = 1,3 \cdot 10^{10} \exp(-4000/RT)$ . Для расчета скорости инициирования квантовый выход по аналогии с реакцией для акриламида принимался равным 0,87.

*Эфиры винилфосфиновой кислоты*  $CH_2=CH-PO(OR)_2$  полимеризовались<sup>76</sup> при  $50^\circ$  с 2 мол. % бензойной кислоты. Из кинетических кривых рассчитаны величины  $k_p/k_0^{1/2}$  для разных эфиров: метиловый 0,23, этиловый 0,14, *n*-пропиловый 0,23, *i*-пропиловый 0,12, *n*-бутиловый 0,36, *i*-бутиловый 0,22, *i*-амиловый 0,34.

*Этилен.* Кинетику радикальной полимеризации этилена под действием соответствующих инициаторов под давлением в жидкой фазе или в растворе начали изучать только в последние годы. Для полимеризации в «массе» при давлении 40 атм под действием фотохимического разложения диметилового эфира азоизомасляной кислоты при  $0^\circ$  вискозиметрическим методом оценено<sup>77</sup> значение  $k_p/k_0^{1/2} = 5,2 \cdot 10^{-4}$ . Предполагалось, что  $k_{disc} = 0$ . Эффективность инициирования оказалась равной всего 0,05. При полимеризации в растворе *трет*-бутилового спирта<sup>78</sup> под действием перекиси диэтилдикарбоната при  $60^\circ$  (давление  $\sim 50$  атм)  $k_p/k_0^{1/2} = 0,0182$ . Начальная скорость зависит от концентрации инициатора в степени 0,5. Независимым способом определена константа скорости распада инициатора в этилене  $k_{pac} = 5 \cdot 10^{17} \exp(-33000/RT)$ . Среднечисленный молекулярный вес определялся эбулиометрическим методом: эффективность инициирования близка к 1.

Лайта<sup>79,80</sup> методом вращающегося сектора при  $83^\circ$  нашел в растворе бензола  $k_p = 470$ ,  $k_0 = 1,05 \cdot 10^9$ ; обрыв происходит путем диспропорционирования радикалов. В системе происходит также монорадикальный обрыв на инициаторе с константой скорости 185. Скорость инициирования при фотораспаде азометана определялась методом ингибиции, а также из среднечисленного молекулярного веса полимера. Полимеризация при высоких давлениях (750—2500 атм) изучалась<sup>81</sup> в растворе пропана при  $129^\circ$  с инициатором *ди-трет*-бутилперекисью. Скорость полимеризации приблизительно пропорциональна давлению и корню квадратному из концентрации инициатора.

В предположении, что скорость распада инициатора не зависит от давления и эффективность инициирования равна 1, определена величина  $k_p/k_0^{1/2} = 0,22$  при 750 атм и 0,73 при 2500 атм.

Рабель и Юберрейтер<sup>82</sup> изучали полимеризацию этилена в «массе» при фотораспаде того же инициатора при  $-20^\circ$ . В предположении, что обрыв цепей происходит путем диспропорционирования, из зависимости средневязкостной степени полимеризации от скорости реакции по методу, предложенном Шульцом и др.<sup>3</sup>, рассчитана величина  $k_p/k_0^{1/2} = 8,7 \cdot 10^{-4}$ . Методом врачающегося сектора определено  $k_p/k_0 = 4,1 \cdot 10^{-8}$ . Эти величины дают  $k_p = 18,6$ ,  $k_0 = 4,55 \cdot 10^8$ . В работах<sup>79,80,82</sup> наблюдалась значительные отклонения от степени  $n = 0,50$  для зависимости от интенсивности инициирования (до  $n = 0,76$ ), на что вводились поправки по методу, предложенному в<sup>83</sup>.

Приведенные данные по константам элементарных стадий полимеризации этилена противоречивы. Величины  $k_p/k_0^{1/2}$  из разных работ не ложатся на арениусовскую прямую. По-видимому, причины этого лежат в плохой растворимости полиэтилена в мономере, а также необходимости работы под значительным давлением, разным для разных температур, при определении констант в «массе». Величина  $k_p/k_0^{1/2}$  сильно зависит от давления при 750—2500 атм<sup>81</sup>, и не исключено, что зависимость от давления сохраняется и при 20—60 атм. Природа растворителя, применявшегося в ряде работ, также оказывает, по-видимому, влияние на величину констант.

**Изопрен.** Радикальная полимеризация изопрена, так же как и этилена<sup>78</sup> (см. выше), прекращается при низких степенях превращения  $x$  вследствие израсходования инициатора. Обработка таких явлений предельного превращения («dead end») приводит к уравнениям<sup>84</sup>

$$-\ln(1-x_\infty) = 2k_p \left( \frac{f(I)_0}{k_0 k_{\text{pac}}} \right)^{1/2}$$

и

$$\frac{\ln(1-x)}{\ln(1-x_\infty)} = 1 - e^{-\frac{k_{\text{pac}}t}{2}},$$

с помощью которых можно найти константу скорости распада инициатора  $k_{\text{pac}}$  из кинетических кривых полимеризации. Если эффективность инициирования  $f$  найдена независимым путем, то по вышеприведенным уравнениям можно определить  $k_p/k_0^{1/2}$ .

Этим методом для полимеризации изопрена<sup>85</sup> в «массе» при 60—90° определено  $k_p/k_0^{1/2} = 1 \cdot 10^4 \exp(-9800/RT)$ . Вместе с величиной  $k_p = 1,2 \cdot 10^8 \exp(-9800/RT)$ , определенной методом эмульсионной полимеризации<sup>86</sup>, имеем  $k_0 = 1,34 \cdot 10^8$ .

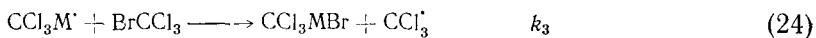
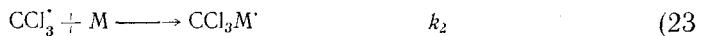
**2,3-Диметилбутадиен-1,3.** Методом эмульсионной полимеризации в интервале 5—60° найдено<sup>87</sup>  $k_p = 8,9 \cdot 10^7 \exp(-7000/RT)$ .

**Малеизый ангидрид.** Скорость свободнорадикальной полимеризации<sup>88</sup> в «массе» при  $74,5^\circ$  с перекисью бензоила прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. Из длины полимерных цепей найдено  $k_p/k_0^{1/2} = 0,0092$ .

К реакциям полимеризации близко примыкают реакции теломеризации и присоединения радикалов по двойной связи виниловых соединений. За последние годы проведен ряд кинетических исследований реакций присоединения трихлорбромметана к некоторым мономерам и различным соединениям с двойной связью. Методика определения скоростей элементарных стадий этих реакций остается в основном такой же, как

и для реакций полимеризации. Проведение фотохимических реакций с участием  $\text{CCl}_3\text{Br}$  удобно тем, что не требует введения сенсибилизатора. Под действием УФ света  $\text{CCl}_3\text{Br}$  распадается на радикалы  $\text{CCl}_3^\cdot$  и  $\text{Br}^\cdot$ .

Присоединение трихлорбромметана к виниловым соединениям (обозначим их через  $M$ ) с образованием аддукта 1:1, инициируемое светом, протекает через следующие элементарные стадии<sup>89</sup>:



Кинетический анализ схемы методом квазистационарных состояний приводит к уравнению

$$V_{ct} = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_2 I^{1/2} [M]}{k_4^{1/2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{k_6}{k_4} \left( \frac{k_2}{k_3} \right)^2 \left[ \frac{[M]}{[\text{CCl}_3\text{Br}]} \right]^2 + \frac{k_2 k_5 [M]}{k_3 k_4 [\text{CCl}_3\text{Br}]}}} \quad (28)$$

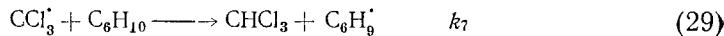
которое переходит в (4) при  $k_p = k_2$  и  $k_0 = k_4$ , если  $\alpha = [M]/[\text{CCl}_3\text{Br}]$  достаточно мало. Стационарную скорость можно также выразить через концентрацию  $\text{CCl}_3\text{Br}$ , и тогда выражение, аналогичное (29), переходит в (4) при  $k_p = k_3$ ,  $k_0 = k_6$  если  $1/\alpha$  достаточно мало. Таким образом, величины  $k_2$  и  $k_4$  определяются при работе в избытке  $\text{CCl}_3\text{Br}$ , а  $k_3$  и  $k_6$  в избытке  $M$ . Выполнимость уравнения (4) в этих случаях определяется экспериментально по линейной зависимости стационарной скорости от концентраций соответственно  $M$  или  $\text{CCl}_3\text{Br}$ , а также зависимости  $V_{ct}$  от корня квадратного из интенсивности освещения.

*Реакция  $\text{CCl}_3\text{Br}$  с циклогексеном.* Мелвилл и сотрудники<sup>90</sup> в большом избытке  $\text{CCl}_3\text{Br}$  при  $30-50^\circ$  получили следующие значения констант:  $k_2 = 4 \cdot 10^5 \exp(-3400/RT)$ ,  $k_4 = 1 \cdot 10^8$ ,  $E_4 = 0$ . Отношение  $k_2/k_4$  определялось методом врачающегося сектора, а скорость инициирования — по расходу ингибитора тетрахлор-*o*-хинона.

Эти определения были повторены в работе<sup>24</sup> при  $25^\circ$  методом адабатического подъема температуры и получена величина  $k_2/k_4 = 2,1 \cdot 10^{-5}$ . Эффективная энергия активации фотохимической реакции  $E_2 - \frac{1}{2}E_4 = 3,5$  ккал, что совпадает с данными Мелвилла. Определение скорости инициирования обычным методом введения ингибитора в фотоинициирующую реакцию может привести к ошибкам, так как тетрахлор-*o*-хинон сильно поглощает свет даже в тех малых концентрациях, которые необходимы для измерения скорости инициирования. Значение  $k_2/k_4^{1/2} = 0,87 \cdot 10^{-2}$  было определено при  $60^\circ$  из скорости расхода ингибитора в реакции, инициируемой термическим распадом динитрила азоизомасляной кислоты, и совпало с рассчитанной из скорости распада инициатора при  $f = 0,40$ . С помощью энергии активации можно рассчитать  $k_2/k_4^{1/2}$  и при других температурах. Таким образом получены величины  $k_2 = 1100$ ,

$k_4 = 0,52 \cdot 10^8$  л/моль·сек. Расхождение почти в 6 раз в величинах  $k_2/k_4^{1/2}$ , определенных в<sup>90</sup> и<sup>24</sup>, объясняется, по-видимому, некоторой неточностью в определении скорости инициирования в работе<sup>90</sup> (подробнее см.<sup>24</sup>).

Было показано<sup>91</sup>, что при реакции  $\text{CCl}_3\text{Br}$  с циклогексеном происходит не только присоединение радикала  $\text{CCl}_3\cdot$  по двойной связи, но и отрыв  $\alpha$ -атома водорода



Отношение  $k_2/k_7$  было недавно определено<sup>92</sup> для ряда углеводородов. Для циклогексена  $k_2/k_7 = 1,20$  при  $78^\circ$  и  $1,85$  при  $40^\circ$ . По этим двум точкам  $E_2 - E_7 = -2,5$  ккал/моль, следовательно  $E_7 = 6,0$  ккал/моль. Экстраполяция к  $25^\circ$  дает  $k_2/k_7 = 2,28$ , т. е.  $k_7 = 483$  л/моль·сек.\*

В избытке циклогексена Мелвилл и сотрудники<sup>93</sup> нашли  $k_3 = 63,8$ ,  $E_3 = 4,5$  ккал/моль,  $k_7 = 4 \cdot 10^7$ , а также  $k_5 = 5,7 \cdot 10^8$ . Энергия активации реакций обрыва  $E_6 = E_5 \approx 0$ .

Реакция  $\text{CCl}_3\text{Br}$  с 1-гептеном изучалась<sup>24</sup> при разных соотношениях реагентов в интервале температур  $15-40^\circ$ . Скорость инициирования в избытке  $\text{CCl}_3\text{Br}$  принята такой же, как и в реакции с циклогексеном, а в избытке 1-гептена рассчитывалась при  $60^\circ$  из скорости термического распада инициаторов. Методом адиабатического подъема температуры определено  $k_2 = 2,3 \cdot 10^9 \exp(-7000/RT)$ ,  $k_3 = 2,48 \cdot 10^8 \exp(-8500/RT)$ ,  $k_4 = 1,38 \cdot 10^8$ ,  $k_6 = 1,03 \cdot 10^6$  л/моль·сек;  $E_4 = E_6 \approx 0$ .

Любопытно, что аномально низкое и трудно объяснимое<sup>95</sup> значение константы присоединения к циклогексену обнаружено как для радикала  $\text{CH}_3$  так и для радикала  $\text{CCl}_3\cdot$ . В то же время скорость отрыва водорода от циклогексена, по-видимому, вполне «нормальна»: экстраполируя  $k_2$  для циклогексена к  $77,8^\circ$  и используя величину  $k_2/k_7 = 1,20$  при этой температуре<sup>92</sup>, получаем для циклогексена  $k_7 = 2200$ ; делая такие же вычисления, получаем для 1-гептена  $k_7 = 2400$ . Как видно, разница в скоростях отрыва водорода  $k_7$  радикалом  $\text{CCl}_3\cdot$  от циклогексена и 1-гептена несущественна и подтверждает найденное на других радикалах явление, что реакционность вторичных атомов водорода во всех олефинах и циклоолефинах примерно одинакова.

Для реакции  $\text{CCl}_3\text{Br}$  с *n*-бутилвинилловым эфиrom найдено<sup>94</sup>  $k_2 = 3,16 \cdot 10^{10} \exp(-7700/RT)$ , а для реакции  $\text{CCl}_3\text{Br}$  с винилфениловым эфиrom  $k_2 = 2,0 \cdot 10^4$  при  $25^\circ$  (значение  $k_4$  принималось равным  $1,0 \cdot 10^8$ ).

Для присоединения  $\text{CCl}_3\cdot$  к металлилацетату сообщалась<sup>92</sup> величина  $k_2 = 3240$  л/моль·сек при  $30^\circ$ ; энергия активации этой реакции  $7,74$  ккал/моль.

Для присоединения к винилацетату в той же лаборатории методом врачающегося сектора найдено<sup>95</sup>  $k_2 = 1120$  при  $30^\circ$ ,  $E_2 = 6,1$  ккал/моль; в более поздней работе Бенгоу и Томсон<sup>96</sup>, определяя скорость инициирования по скорости расхода дифенилпикрилгидразила или по величине периода индукции в разных растворах нашли при  $25^\circ$   $k_2 = 795-2410$  в зависимости от метода определения  $I$ . Такие низкие значения для винилацетата являются еще более удивительными, чем для циклогексена, поскольку скорость присоединения  $\text{CCl}_3\cdot$  к другим быстро полимеризующимся мономерам (стирол, метилметакрилат) приблизительно на порядок больше. Термополимеризация трихлорбромметана с большим избытком

\* В статье<sup>24</sup> приведены несколько отличные цифры для  $k_2$  и  $k_7$ , так как экспериментально определяемая величина  $k_2$  ошибочно принималась в<sup>24</sup> за сумму констант скоростей реакций (23) и (29). На это обстоятельство наше внимание обратил А. Н. Праведников.

винилацетата<sup>97</sup> приводит к образованию теломеров, содержащих одну группу  $\text{CCl}_3$  на разное количество звеньев мономера. Из своих данных авторы<sup>97</sup> приходят к выводу, что определенная Мелвиллом и сотрудниками<sup>93</sup> величина константы скорости отрыва радикалом  $\text{CH}_3$ .

$\cdot\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$  атома Br от  $\text{CCl}_3\text{Br}$   $k = 2740$  при  $30^\circ$  явно занижена. В то же время для других веществ разного строения, в том числе и активных мономеров (см. ниже) эта величина лежит в пределах 13—400, т. е. у винилацетата величина  $k_3$  на порядок больше, чем у других веществ.

Робб с сотрудниками исследовали механизм и кинетику фотохимической теломеризации трихлорбромметана со стиролом<sup>98, 99</sup> и метилметакрилатом<sup>100</sup>. Скорость инициирования определялась по продолжительности индукционного периода в присутствии дифенилпикрилгидразила, а время жизни свободных радикалов методом врачающегося сектора. Скорость реакции пропорциональна корню квадратному из интенсивности освещения.

Для димерных и тримерных телорадикалов найдены следующие константы скорости при  $30^\circ$ <sup>99</sup>:

	$k_3$	$k_p$	$k_0$
$[(\text{C}_8\text{H}_7)_2\text{CCl}_3]'$	$4,4 \cdot 10^2$	56,8	$5 \cdot 10^8$
$[(\text{C}_8\text{H}_7)_3\text{CCl}_3]'$	$4,3 \cdot 10^2$	1,56	$1,6 \cdot 10^8$

(здесь обозначения констант имеют их обычный смысл:  $k_3$  — отрыв радикалом брома от  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ,  $k_p$  — присоединение к молекуле мономера,  $k_0$  — рекомбинация радикалов). При числе мономерных звеньев в цепи теломера  $\geq 4$  величина  $k_p$  снова возрастает до обычной при полимеризации стирола.

В реакции метилметакрилата с трихлорбромметаном<sup>100</sup> константы скорости для теломерных радикалов  $[(\text{MMA})_n\text{CCl}_3]$  составляют следующие величины при  $30^\circ$ :

$n$	$k_3$	$k_p$
3	13,3	160
4	8,34	37,9
5	330	281

Константа скорости обрыва  $k_0 = 1,6 \cdot 10^7$  не зависит от величины  $n$ .

Таким образом, в изученных системах наблюдается минимум реакционной способности для тримера в случае стирола и тетрамера в случае винилацетата (по данным работы<sup>97</sup>, которые были критически рассмотрены в<sup>100</sup>) и метилметакрилата. Такие же явления наблюдались при теломеризации эфиров акриловой кислоты с низшими меркаптанами<sup>101</sup>. Авторы этих работ объясняют пониженную реакционную способность тримеров и тетрамеров тем, что в силу стерических условий в них группа  $\text{CCl}_3$  (или  $\text{SH}$ ), присоединенная к первому звену, оказывается в непосредственной близости к атому C, несущему свободную валентность, и каким-то образом взаимодействует с ней. Кроме того, влияние  $\text{CCl}_3$ -группы на активность радикала снижается с ростом длины цепи теломерного радикала. На примере реакций теломеров становится особенно очевидным положение, что определяемые при полимеризации константы скорости роста и обрыва цепи относятся, строго говоря, только к реакциям достаточно больших полимерных радикалов с числом звеньев более четырех. Правда, в реакциях полимеризации разница в скоростях реакций 2- и 3-звенных и больших полимерных радикалов меньше, чем в реакциях теломеризации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
2. Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, **22**, 1181 (1948).
3. G. V. Schulz, G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Ztschr. phys. Chem., **27**, 1 (1961).
4. И. М. Бельговский, Л. К. Пахомова, Н. С. Ениколопян, в сб. Высокомол. соед., карбоцепные высокомол. соед., Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 92.
5. R. G. McIntosh, R. L. Eager, J. W. T. Spinks, Science, **131**, 992 (1960).
6. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженинс, П. Оньюн, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, ИЛ, М., 1961.
7. W. I. Bengough, S. A. McIntosh, R. A. M. Thomson, Nature, **184**, 266 (1959).
8. G. M. Burnett, Trans. Faraday Soc., **46**, 772 (1950).
9. W. I. Bengough, Trans. Faraday Soc., **58**, 716 (1962).
10. C. M. Burrell, T. G. Majury, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **A205**, 309 (1951).
11. T. G. Majury, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **A205**, 323, 496 (1951).
12. N. Grassie, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **A207**, 285 (1951).
13. W. I. Bengough, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **A225**, 330 (1954).
14. H. Miyama, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 711, 715, 720 (1956).
15. W. I. Bengough, Trans. Faraday Soc., **54**, 868 (1958).
16. И. М. Бельговский, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопян, Высокомол. соед., **6**, 871 (1964).
17. C. Bamford, M. Dewar, Nature, **158**, 380 (1946).
18. C. Bamford, M. Dewar, Proc. Roy. Soc., **A192**, 309, 329 (1948).
19. G. M. Burnett, H. W. Melville, Chem. Rev., **54**, 225 (1954).
20. T. Manabe, T. Utsumi, S. Okamura, J. Polymer Sci., **58**, 121 (1962).
21. W. Smith, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3695 (1948).
22. B. Atkinson, G. R. Cotten, Trans. Faraday Soc., **54**, 877 (1958).
23. S. W. Benson, A. M. North, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5625 (1958).
24. Х. С. Багдасарьян, А. Ф. Ревзин, Кинетика и катализ, **4**, 844 (1963).
25. L. Bateman, G. Gee, Trans. Faraday Soc., **47**, 155 (1951).
26. J. Soupek, M. Kolinsky, D. Lím, J. Polymer Sci., **C**, 1261 (1964).
27. M. R. Gopalan, M. Santappa, Makromol. Chem., **50**, 83 (1961).
28. G. S. Misra, A. Hafeez, K. S. Sharma, Там же, **51**, 123 (1962).
29. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Там же, **68**, 120, 134 (1963).
30. Н. С. Цветков, Е. С. Белецкая, Л. Н. Бондарчук, в сб. Высокомолек. соединения, карбоцепные высокомолек. соединения, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 131.
31. G. M. Burnett, R. S. Lehre, Proc. Roy. Soc., **A253**, 331 (1959).
32. W. I. Bengough, H. W. Melville, Там же, **A249**, 455 (1959).
33. P. Hayden, H. Melville, J. Polymer Sci., **43**, 201 (1960).
34. S. W. Benson, A. M. North, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1339 (1959).
35. A. M. North, G. A. Reed, J. Polymer Sci., **A1**, 1311 (1963).
36. Cr. Arey, C. G. Moore, Там же, **46**, 41 (1959).
37. C. E. Hawe, W. H. Jones, A. M. North, Там же, **58**, 335 (1962).
38. S. N. Khanna, S. R. Chatterjee, N. S. Nandi, S. R. Palit, Trans. Faraday Soc., **58**, 1827 (1962).
39. G. Burnett, P. Evans, H. Melville, Там же, **49**, 1096, 1105 (1953).
40. A. S. Nair, M. S. Muthana, Makromol. Chem., **47**, 114 (1961).
41. D. H. Grant, N. Grassie, Trans. Faraday Soc., **55**, 1042 (1959).
42. Д. Харди, К. Нитрай, Н. Федорова, Г. Ковач, Высокомол. соед., **4**, 1872 (1962).
43. J. Dobó, K. Friese, Plaste und Kautschuk, **9**, 188 (1962).
44. W. J. Bengough, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **A230**, 429 (1955).
45. А. Ф. Ревзин, Диссертация, физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1963.
46. J. N. Atherton, A. M. North, Trans. Faraday Soc., **58**, 2049 (1962).
47. A. T. Guerlin, J. Polymer Sci., **B1**, 477 (1963).
48. И. М. Коchnov, М. Ф. Сорокин, Высокомол. соед., **6**, 791 (1964).
49. И. А. Арбузова, И. Н. Ефремова, Там же, **1**, 455 (1959).
50. J. Major, Chem. průmysl, **8(33)**, 324 (1958).
51. З. А. Синицина, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, **32**, 1319 (1958).
52. Bengough W. J., A. C. K. Smith, Trans. Faraday Soc., **54**, 1553 (1958).
53. W. I. Bengough, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **A249**, 445 (1959).
54. H. W. Melville, A. F. Bickel, Trans. Faraday Soc., **45**, 1049 (1949).
55. A. J. Canale, W. E. Goode, J. B. Kinsiger, J. R. Panchak, R. L. Helso, R. K. Graham, J. Appl. Polymer Sci., **4**, 231 (1960).
56. G. Burnett, W. Wright, Proc. Roy. Soc., **A221**, 28, 41 (1954).
57. З. А. Синицина, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, **34**, 1110 (1960).

58. L. M. Guzmán, L. Delgado, Estos Anales, **55B**, 119 (1959).
59. L. M. Guzmán, L. Delgado, Anales real. soc. españ. fis. y quim., **56B**, 325 (1960).
60. L. M. Guzmán, J. M. a. G. Fatou, Anales real. soc. españ. fis. y quim., **58B**, 629 (1962).
61. A. Vrancken, G. Smets, Makromol. Chem., **30**, 197 (1959).
62. S. Banerjee, M. S. Muthana, J. Polymer Sci., **37**, 469 (1959).
63. S. Loshaek, E. Broderik, P. Bernstein, Там же, **39**, 223 (1959).
64. A. K. Chaudhuri, S. Basu, Makromol. Chem., **29**, 48 (1959).
65. И. В. Андреева, М. М. Котон, ЖФХ, **32**, 991 (1958).
66. М. М. Котон, О. К. Сурина, ДАН, **133**, 1063 (1957).
67. R. F. Oupen, Trans. Faraday Soc., **51**, 400 (1955).
68. А. Ф. Ревзин, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, **38**, 1020 (1964).
69. В. Г. Островерхов, И. С. Вакарчук, В. Г. Синявский, Высокомол. соед., **3**, 1197 (1961).
70. L. Ghosez, G. Smets, J. Polymer Sci., **37**, 445 (1959).
71. З. А. Синицина, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, **34**, 2736 (1960).
72. B. E. Bailey, A. D. Jenkins, Trans. Faraday Soc., **56**, 903 (1960).
73. W. J. Bengough, Proc. Roy. Soc., **A260**, 205 (1961).
74. N. Colebourne, E. Collinson, D. J. Currie, F. S. Dainton, Trans. Faraday Soc., **59**, 1357 (1963).
75. F. S. Dainton, W. D. Siley, Там же, **59**, 1369 (1963).
76. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Высокомол. соед. **1**, 641 (1959).
77. W. M. Padgett, E. Perry, J. Polymer Sci., **37**, 543 (1959).
78. H. N. Friedlander, Там же, **58**, 455 (1962).
79. Z. Laita, Там же, **38**, 247 (1959).
80. Z. Laita, Z. Macháček, Там же, **38**, 459 (1959).
81. R. Simcox, P. Ehrlich, J. Am. Chem. Soc., **84**, 531 (1962).
82. W. Rabel, K. Ueberreiter, Ber. Bunsenges. phys. Chem., **67**, 514, 710 (1963).
83. G. M. Burnett, W. W. Wright, Proc. Roy. Soc., **A221**, 37 (1954).
84. A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5927 (1958).
85. R. H. Gobran, M. B. Bergbaum, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **46**, 431 (1960).
86. M. Morton, P. P. Salatiello, H. Landfield, Там же, **8**, 279 (1952).
87. M. Morton, W. E. Gibbs, Там же, **A1**, 2679 (1963).
88. R. M. Joshi, Makromol. Chem., **53**, 33 (1962).
89. M. S. Kharash, O. Reinmuth, W. H. Urry, Am. Chem. Soc., **69**, 1105 (1947).
90. H. W. Melville, J. C. Robb, T. C. Tutton, Disc. Faraday Soc., **10**, 154 (1951).
91. E. C. Коуман, E. Farenhorst, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, **70**, 867 (1951).
92. E. S. Huysler, J. Org. Chem., **26**, 3261 (1961).
93. H. W. Melville, J. C. Robb, T. C. Tutton, Disc. Faraday Soc., **14**, 150, 231 (1933).
94. А. Ф. Ревзин, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, **38**, 215 (1964).
95. J. Gresser, A. Rajbenbach, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3005 (1961).
96. W. J. Bengough, R. A. M. Thomson, Trans. Faraday Soc., **57**, 1928 (1961).
97. W. J. Bengough, R. A. M. Thomson, Там же, **56**, 407 (1960).
98. J. C. Robb, D. Voofsi, Там же, **55**, 558 (1959).
99. W. J. Kirkham, J. C. Robb, Там же, **57**, 1757 (1961).
100. J. C. Robb, E. Senogles, Там же, **58**, 708 (1962).
101. G. P. Scott, C. C. Soong, W.-S. Huang, J. L. Reynolds, J. Org. Chem., **29**, 83 (1964).

Физико-химический ин-т  
им. Л. Я Карпова