

УДК 541.124

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ
НА СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ РОСТА И ОБРЫВА ЦЕПЕЙ
ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский

Обсуждено обнаруженное и изученное в последние 10 лет влияние растворителя на скорость радикальной полимеризации и сополимеризации, обусловленное главным образом изменением скорости элементарной реакции роста цепей. Обобщены литературные данные по полимеризации и сополимеризации ряда мономеров в растворителях различной природы. Обращено внимание на то обстоятельство, что наибольшие эффекты наблюдаются в случае полярных мономеров, особенно для водорастворимых мономеров в водной среде. Рассмотрены причины изменения общей скорости реакции, величин k_p и констант сополимеризации для различных мономеров.

Библиография — 104 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1943
II. Малополярные мономеры	1944
III. Полярные мономеры	1948
IV. Совместная полимеризация	1957
V. Заключение	1964

I. ВВЕДЕНИЕ

Влияние растворителя на кинетику и механизм химических, в частности цепных, реакций изучалось в различных аспектах во многих работах, результаты которых обобщены в¹⁻³. Однако влияние растворителя на скорость реакции роста цепей при полимеризации, протекающей по радикальному механизму, до недавнего времени почти не обсуждалось. Обычно принимали, что константы скоростей реакций роста и обрыва цепей на начальных стадиях гомогенной радикальной полимеризации не зависят от природы среды*. Влияние растворителей на совместную радикальную полимеризацию было проверено экспериментально еще в 50-х годах. Установлено, что при гомогенной сополимеризации стирола и метилметакрилата в бензоле и ацетонитриле (диэлектрические проницаемости 2,28 и 38,8) константы сополимеризации имеют близкие значения. Такой же результат получен при совместной полимеризации стирола и 2,5-дихлорстирола в ряде растворителей, резко отличающихся по величине диэлектрической проницаемости⁷. Только при полимеризации и сополимеризации некоторых полярных, особенно ионизирующихся, мономеров были найдены существенные различия в реакционных способностях реагирующих частиц в зависимости от природы среды⁸.

* В данном обзоре детально не рассматривается широко известное влияние вязкости системы на константу скорости реакции обрыва полимерных цепей (k_0), наиболее существенно проявляющееся на глубоких стадиях процесса. На этих стадиях повышение вязкости полимеризационной системы вызывает также уменьшение константы скорости реакции роста цепей⁴ (k_p). Установлено влияние вязкости растворителей на k_0 и в начале реакции. Указанные вопросы широко освещены в литературе (см., например, ^{5, 6}). Показана также зависимость скорости инициирования от вязкости среды⁶.

В последние 15—20 лет исследования влияния природы среды на гомогенную радикальную полимеризацию и сополимеризацию широко развиваются в различных направлениях^{8—23}, в том числе и исследования влияния растворителя на кинетику процесса, структуру и свойства полимеров. В ряде случаев обнаружены значительные эффекты. Кроме того, найдено, что неорганические комплексообразователи (координационно-ненасыщенные соединения металлов) могут существенно изменять как скорость элементарных реакций, так и молекулярную массу и строение полимеров. Это явление было открыто и подробно исследовано в^{24—27}.

Таким образом, возникла возможность в значительной степени влиять на скорость реакции роста цепей в условиях радикальной полимеризации. При совместной радикальной полимеризации появились способы регулирования состава и распределения звеньев в макромолекуле, а также строения полимерных цепей. Возникли новые пути регулирования свойств образующихся продуктов. Ранее такие возможности в случае радикальной полимеризации не были известны; принимали, что в отличие от ионной и ионно-координационной полимеризации величины k_p определяются только природой мономера — а именно реакционной способностью мономеров и радикалов, не зависящей от природы среды.

Влияние растворителя на скорости реакций роста и обрыва цепей по величине эффекта, а часто и по механизму действия, различно для малополярных и полярных мономеров.

II. МАЛОПОЛЯРНЫЕ МОНОМЕРЫ

Отдельные наблюдения, показывающие, что влияние растворителей на начальную скорость гомогенной радикальной полимеризации не может быть сведено только к их участию в реакциях инициирования и передачи цепи, опубликованы в нескольких работах еще в 50—60-х годах^{28—32}. Предполагали, что при полимеризации в растворах образуются комплексы между полимерными радикалами и молекулами мономера или растворителя. Так, при полимеризации стирола в бромбензоле молекулы последнего кроме взаимодействия с полимерными радикалами по механизму передачи цепи, вероятно, участвуют в комплексообразовании³¹. Весьма низкие скорости полимеризации винилбензоата в массе могут быть обусловлены возникновением комплекса растущего радикала с ароматическим ядром мономера²⁹. Заметное уменьшение скорости полимеризации винилацетата в бензole также может быть обусловлено образованием комплекса между полимерными радикалами и молекулами бензола, что приводит к образованию частиц, малоактивных в реакции роста цепи.

Вероятно, впервые влияние природы растворителя на общую скорость радикальной полимеризации стирола экспериментально четко установлено в работах^{11—13}. Несколько позже определены величины k_p и k_o при полимеризации метилметакрилата в ряде растворителей¹⁶. Однако влияние среды на скорость радикальной полимеризации малополярных мономеров невелико: общая скорость реакции изменяется максимум в 1,5—2 раза.

Полимеризация стирола изучена в большом числе органических веществ различных классов (ароматические и карбонильные соединения, эфиры, галогеналкилы), и установлена зависимость общей скорости реакции от природы растворителя^{11—13}. Наблюденный эффект рассмотрен на основе учета межмолекулярного взаимодействия между полимерными радикалами и молекулами мономера и растворителя.

Сродство к электрону типичных полимерных радикалов практически не отличается от сродства к электрону, характерного, например, для

ТАБЛИЦА I

Величина « τ -соотношения» при полимеризации стирола
в растворителях различных классов при 50° С¹³

Растворитель	τ_S/τ_M	Растворитель	τ_S/τ_M
Мезитилен	1,62	Тетрагидропирен	1,01
Метилизобутират	1,53	Анизол	0,97
Диметоксистан	1,52	Бромбензол	0,93
Этилацетат	1,44	Диметилформамид	0,91
Этилбензол	1,28	Хлороформ	0,90
Толуол	1,28	Пиридин	0,87
Бутанон	1,22	Диоксан	0,87
Тетрагидрофуран	1,09	1,2-Дихлорэтан	0,85
Бензол	1,04	Метиленхлорид	0,83

тетрацианэтилена, хлоранила, которые с обычно применяемыми в виниловой полимеризации растворителями образуют комплексы с переносом заряда. Принимается поэтому, что при полимеризации в растворах возникают донорно-акцепторные комплексы полимерных радикалов с молекулами как мономера, так и растворителя. Концентрация частиц комплекса в реакционной системе пропорциональна произведению концентрации мономера и растворителя, а также времени жизни соответствующих комплексов, которое зависит от электронной структуры частиц. Влияние растворителя на скорость полимеризации можно выразить при помощи одного параметра, а именно « τ -соотношения» — отношения времен жизни донорно-акцепторного комплекса между полимерным радикалом и молекулой растворителя (τ_s) и комплекса между полимерным радикалом и молекулой мономера (τ_m). Из экспериментальных данных были определены значения « τ -соотношения» для 18 растворителей различных классов (табл. 1).

Растворитель является инертным при $\tau_m = \tau_s$. Если $\tau_m > \tau_s$, то скорость полимеризации выше, чем в инертном разбавителе; соответственно при $\tau_m < \tau_s$ — ниже. При полимеризации в массе « τ -соотношение» равно единице. В зависимости от природы растворителя « τ -соотношение», а следовательно, и общая скорость полимеризации стирола изменяются максимум в два раза.

В³³ величины k_p и k_o при полимеризации стирола в нескольких растворителях были определены обычными методами (k_p^2/k_o из измерения скорости полимеризации и молекулярных масс полимеров, k_p/k_o — методом вращающегося сектора). Из табл. 2 видно, что эти величины несколько меньше, чем при полимеризации стирола в массе, и понижаются с повышением концентрации растворителя. Экспериментально показано³³, что k_o изменяется обратно пропорционально вязкости раствора. Влияние природы растворителя на k_p объяснено образованием комплексов растущих радикалов с растворителем. Стабильность и реакционная способность таких комплексов определяет изменение величины k_p в растворе по сравнению с полимеризацией в массе.

Влияние концентрации растворителя в реакционной системе на общую скорость реакции наблюдалось также при полимеризации стирола в ацетоне в гомогенных условиях³⁴. Скорость реакции (R_p) в этом случае пропорциональна концентрации инициатора (In) в степени 0,45; однако зависимость R_p от концентрации мономера резко отличается от линейной (рис. 1). Как и в¹¹⁻¹³, для объяснения наблюдаемого эффекта предполагается возникновение комплекса между растущими полимер-

ТАБЛИЦА 2

Фотополимеризация стирола в растворах при 25° С в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты³³

Растворитель	$\eta_{\text{смеси, спз}}$	k_p , л/моль·сек	$k_0 \cdot 10^{-7}$, л/моль·сек
Бромбензол (50%)	11,1	35±7	1,9±0,4
Бромбензол (20%)	10,5	29±8	1,6±0,3
Диэтилмалонат (20%)	10,8	35±5	1,9±0,3
Диэтилфталат (50%)	12,1	29±7	1,5±0,4
Диэтилфталат (20%)	26,1	20±5	0,8±0,2
Динонилфталат (60%)	15,2	23±8	1,1±0,2
Динонилфталат (60%)	58,2	27±4	0,31±0,04

ТАБЛИЦА 3

Полимеризация винилбензоата при 30° С в различных растворителях⁴⁶

Растворитель	k_p , л/моль/сек	$k_0 \cdot 10^{-8}$, л/моль·сек
Анизол	106	2,53
Бензол	185	4,02
Фторбензол	245	5,22
Хлорбензол	168	3,83
Этилбензоат	69	2,57
Бензонитрил	33	2,99
Этилацетат	267	4,51

ными радикалами и молекулами ацетона. Образование комплексов между свободными радикалами и различными органическими соединениями установлено экспериментально в³⁵. Методами газожидкостной хроматографии и спектрофотометрии были определены константы стабильности комплексов свободного радикала трет-бутилмезитилнитроксила с раз-

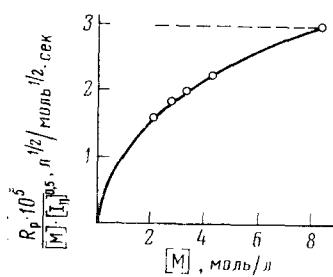


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость удельной скорости полимеризации стирола ($R_p/[M] \cdot [In]^{0.5}$) от концентрации мономера в реакционной смеси ($[In]/[M] = 0,71 \cdot 10^{-2}$); пунктир — идеальное поведение

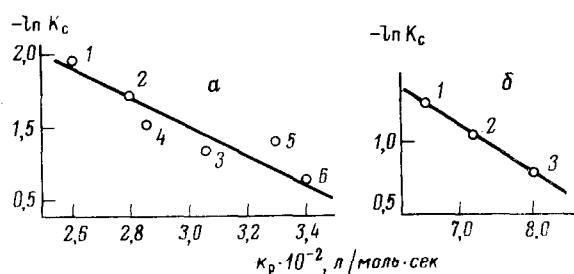


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины k_p для полимеризации метилметакрилата в различных растворителях при 25° С (а) и 60° С (б) от величины константы стабильности комплекса трет-бутилмезитилнитроксидного радикала с этими растворителями; а: 1 — бензол; 2 — хлорбензол; 3 — бромбензол; 4 — анизол; 5 — бенzonитрил; 6 — метилбензоат; б: 1 — 1-фтор-, 2 — 1-хлор-, 3 — 1-бромнафталин

личными органическими субстратами (мономерами и растворителями), а также величины свободной энергии образования этих комплексов. Установлено, что растворители, образующие наиболее стабильные комплексы, оказывают наибольшее влияние на величину k_p при полимеризации метилметакрилата (рис. 2). Образование комплексов между стабильным радикалом (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) и эфирами метакриловой кислоты установлено также в³⁶ методами ЯМР и ЭПР.

Гипотеза, предложенная в¹¹⁻¹³, была подтверждена в работе¹⁶, в которой изучена фотополимеризация метилметакрилата во фтор-, хлор- и бромбензоле, анизоле и бензонитриле. Скорость полимеризации во всех

этих растворителях несколько больше, чем в бензоле. Величины k_p , хотя и лежат в пределах точности определения, но все же, по мнению авторов¹⁶, закономерно возрастают в ряду: бензол < фторбензол < хлорбензол < анизол < бромбензол < бензонитрил. Величины k_0 изменяются обратно пропорционально вязкости растворителя.

В серии работ³⁷⁻⁴⁰ изучена полимеризация метилметакрилата в растворах в галогенпроизводных бензола и нафталина. Скорость полимеризации в монозамещенных ароматических углеводородах больше скорости полимеризации в бензоле и увеличивается в зависимости от природы галогена в ряду: фтор- < хлор- < бром- < иодбензол, т. е. возрастает с уменьшением электроотрицательности заместителя. В одинаковых условиях общая скорость реакции в бензоле составляет 0,19 вес. %/мин, в иодбензоле — 0,35 вес. %/мин. Дигалогенпроизводные бензола вызывают увеличение общей скорости полимеризации метилметакрилата в несколько большей степени, чем монозамещенные, причем 1,2-изомер более эффективен, чем 1,3- или 3,4-изомеры. Природа заместителя в этом случае влияет так же, как и в случае монопроизводных бензола. Три- и тетрабромбензолы не влияют на скорость полимеризации.

В работах³⁷⁻³⁹ авторы полагали, что основной причиной, обусловливающей влияние растворителя, является изменение скорости инициирования. Однако определение абсолютных значений констант скоростей элементарных реакций роста и обрыва цепей, а также скорости инициирования при полимеризации метилметакрилата в растворе в галогенпроизводных нафталина, выполненное в⁴⁰, показало, что скорость инициирования практически остается постоянной и эффект обусловлен малым изменением k_p и k_0 . Величина k_0 изменяется обратно пропорционально вязкости раствора; изменение же величины k_p вызвано, вероятно, образованием комплекса с растворителем. Как и в¹⁶, найдено³⁷⁻⁴⁰, что общий эффект растворителя на величину k_p весьма невелик. В работе⁴¹ на основании результатов, полученных при полимеризации метилметакрилата в галогенированных ароматических растворителях в присутствии ингибитора, сделан вывод, что растворитель влияет в основном на величину k_0 .

Небольшое увеличение общей скорости полимеризации, обусловленное возрастанием величины $k_p/k_0^{1/2}$, наблюдается также при полимеризации метилметакрилата в ароматических растворителях⁴². Скорость реакции возрастает в ряду: толуол < *n*-хлортолуол < бензол < бромбензол.

При полимеризации метилметакрилата в эфирных растворителях⁴³ также наблюдается изменение общей скорости реакции в зависимости от природы растворителя. И в этом случае основное влияние оказывает изменение k_0 , связанное с различной вязкостью раствора; некоторое влияние оказывает, однако, и изменение k_p , достигающее 20—25 %. Аналогичные результаты получены при изучении полимеризации бензилметакрилата в эфирных растворителях, отличающихся по вязкости⁴⁴, а также полимеризации тетрагидрофурфурилметакрилата⁴⁵ и фенилметакрилата⁴⁶ в различных средах. Величина k_p для бензилметакрилата несколько увеличивается с возрастанием вязкости раствора (на 30—35 %).

Значительно большие эффекты наблюдаются при полимеризации винилбензоата⁴⁶ в различных ароматических растворителях (табл. 3). Изменение величины k_p в этой системе, вероятно, обусловлено образованием π-комплексов между молекулами растворителя и растущим радикалом, которое приводит к существенному изменению реакционной способности радикалов. Величины k_0 обратно пропорциональны вязкости реакционной системы.

Общая скорость гомогенной полимеризации циклогексил- и циклододецилакрилата увеличивается в ряду растворителей: бензол < тетрагидрофуран < диоксан⁴⁷. Так, при 60° С (концентрация динитрила азоизомасляной кислоты 0,01 моль/л, концентрация мономера 0,8 моль/л) общая скорость полимеризации ($R_p \cdot 10^5$, моль/л·сек) циклододецилакрилата равна 15,1 в бензole, 21,3 в тетрагидрофуране и 60,0 в диоксане. В аналогичных условиях общая скорость полимеризации циклогексилакрилата составляет 9,87, 11,6 и 22,1. Изменение общей скорости процесса обусловлено, по мнению авторов⁴⁷, различной степенью поляризации карбонильной группы акрилатного мономера в изученных растворителях. Ранее было найдено⁴⁸, что поляризация карбонильной группы ($\text{C}^+=\text{O}^-$) метилметакрилата повышает реакционную способность этого мономера при его сополимеризации со стиролом. Методом ИК-спектроскопии установлено⁴⁷, что циклогексил- и циклододецилакрилаты поляризованы в растворах в диоксане и в тетрагидрофуране в большей степени, чем в бензольных растворах. Поэтому изменение общей скорости полимеризации в данном случае связано, вероятно, с изменением величины k_p .

Влияние растворителя на скорость полимеризации установлено также и для гомогенной полимеризации хлористого винила⁴⁹. Величина $k_p/k_0^{1/2}$ при полимеризации в дихлорэтане (50° С) равна 0,68, а в бензole — 0,19.

III. ПОЛЯРНЫЕ МОНОМЕРЫ

Значительно большее влияние природы среды обнаружено при полимеризации виниловых мономеров, содержащих гетероатомы с неподеленной парой электронов, а также способных участвовать в образовании водородных связей*.

Еще в начале 60-х годов было показано⁵⁰⁻⁵³, что скорость полимеризации ряда мономеров в массе связана с наличием или отсутствием в них межмолекулярных водородных связей. Так, скорости полимеризации *o*-изомеров этокси- и метоксифенилметакриламида, этоксифенилакриламида, хлорфенилметакриламида, бифенилметакриламида и карбоксифенилметакриламида превышают скорости полимеризации *m*- и особенно *n*-изомеров. Это обусловлено тем, что *o*-изомеры этих соединений находятся в виде неассоциированных молекул, тогда как *m*- и *n*-изомеры образуют ассоциаты за счет водородных связей. Наличие ассоциированных структур в *m*- и *n*-соединениях установлено авторами⁵⁰⁻⁵³ методом ИК-спектроскопии. Следует отметить, что в случае толилметакриламида, где все изомеры способны образовывать ассоциаты за счет Н-связей, скорости полимеризации изомеров не отличаются между собой⁵¹.

Можно полагать, что добавление к мономеру, находящемуся в ассоциированной форме, полярных растворителей, способных вызывать разрыв межмолекулярных водородных связей и таким образом препятствовать образованию ассоциатов молекул мономера, приведет к изменению скорости полимеризации этого мономера.

Весьма значительное влияние растворителя на общую скорость полимеризации и константу скорости роста цепи установлено для акриламида и метакриламида^{21, 54}. Полимеризацию изучали в воде, диметил-

* Результаты некоторых работ по влиянию растворителя на радикальную полимеризацию полярных мономеров — акриловых кислот, винилпиридинов, N-винилпирролидона, а также на их совместную полимеризацию с другими виниловыми мономерами изложены в недавно появившейся монографии⁸ и поэтому в данном обзоре подробно не рассматриваются.

ТАБЛИЦА 4
Полимеризация акриламида в различных растворителях^{22, 54}

Растворитель	$k_p/k_0^{1/2}$, $\lambda^{1/2}/\text{моль}^{1/2}\cdot\text{сек}^{1/2}$, (40° С)	E_p , ккал/моль	$A_p \cdot 10^{-7}$, $\lambda/\text{моль}\cdot\text{сек}$	E_e , ккал/моль	$A_0 \cdot 10^{-8}$, $\lambda/\text{моль}\cdot\text{сек}$
Вода (рН 7)	4,1	2,7	1,0	2,7	780
Вода (рН 13)	3,6	3,6	2,2	1,0	9,7
Формамид	1,0	5,0	4,4	0,8	7,2
ДМСО	0,32	5,4	3,0	0	2,5
Тетрагидрофуран	0,05				

сульфоксиде (ДМСО) и тетрагидрофуране (ТГФ) под действием динитрила азоизомасляной кислоты. Акриламид в воде и в ДМСО полимеризуется в гомогенных условиях, полимеризация акриламида в ТГФ, а также метакриламида во всех изученных растворителях протекает гетерогенно. Однако во всех случаях в разбавленных растворах в начале процесса реакция протекает с постоянной скоростью, пропорциональной концентрации мономера в первой степени и квадратному корню из концентрации инициатора. Общая скорость полимеризации акриламида и метакриламида существенно уменьшается в ряду: вода < ДМСО < < ТГФ. В такой же последовательности уменьшаются средние молекулярные массы полимеров акриламида. В еще большей степени понижаются измеренные для акриламида величины $k_p/k_0^{1/2}$, так как скорости инициирования изменяются в обратном порядке. Так, при 40° С величина $k_p/k_0^{1/2}$ в воде равна 3,3, в ДМСО — 0,35, а в ТГФ — всего 0,05.

При полимеризации акриламида в смесях вода — метанол наблюдается значительное возрастание общей скорости реакции и молекулярной массы полимера с повышением содержания воды в растворителе^{55, 56}. Аналогичное влияние воды обнаружено также при полимеризации акриламида в смесях воды с ДМСО⁵⁷.

Более детально изучена фотополимеризация акриламида (сенсибилизированная динитрилом азоизомасляной кислоты) в воде при pH 7 и 13, формамиде и ДМСО^{21, 22, 58}. Раздельно определены величины k_p и k_0 и соответствующие энергии активации (табл. 4). Установлено, что по сравнению с k_p для полимеризации в воде при pH 7 величина k_p при 20° С уменьшается в 2 раза в воде при pH 13, в 12 раз в формамиде и в 35 раз в ДМСО. Уменьшение k_p обусловлено увеличением энергии активации этой реакции: предэкспоненты практически одинаковы или незначительно изменяются в обратной последовательности. Величины k_0 , энергии активации и предэкспоненты для этой реакции (A_0) во всех изученных растворителях одинаковы, за исключением воды при pH 7. В этом случае получены более высокие значения как для E_0 , так и для A_0 . Последняя величина больше, чем для других растворителей, на два порядка, так что в итоге k_0 несколько выше, несмотря на большую величину энергии активации (2,7 ккал/моль по сравнению с 0—1 ккал/моль).

Наблюданное влияние растворителя на кинетические параметры полимеризации, по-видимому, можно объяснить межмолекулярным взаимодействием молекул акриламида друг с другом (в мономерной и полимерной формах), а также с молекулами растворителя. На различную степень такого взаимодействия указывают значения теплот растворения и полимеризации акриламида в некоторых растворителях^{22, 59} (табл. 5), а также результаты криоскопических измерений, которые показали, что

ТАБЛИЦА 5

Теплоты растворения и полимеризации акриламида и метакриламида в различных растворителях^{22, 59}

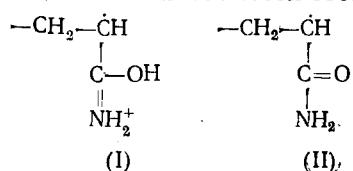
Растворитель	ΔH , ккал/моль			Растворитель	ΔH , ккал/моль		
	растворе- ния	полими- зации	полими- зации		растворе- ния	полими- зации	полими- зации
	акриламид	метакрил- амид	метакрил- амид		акриламид	метакрил- амид	метакрил- амид
Вода (рН 7)	-2,9	19,5	13,4	Хлороформ	—	—	10,2
Вода (рН 13)	-2,75	—	—	Ацетон	—	16,9	9,4
Формамид	-2,5	—	—	Бензол	—	14,4	8,4
ДМСО	-1,1	—	—	<i>n</i> -Гексан	—	13,8	—

степень ассоциации молекул акриламида в ДМСО составляет 1,30, в формамиде — 1,15; в водном растворе (при рН 7 и 13) акриламид практически не ассоциирован. Теплота полимеризации акриламида также зависит от природы растворителя. Наибольшей теплотой полимеризации характеризуется реакция в водном растворе, ее величина существенно меньше в органических средах. Зависимость теплоты полимеризации от природы растворителя указывает на то, что молекулы мономера ассоциированы в большей степени, чем полимерные радикалы и молекулы полимера⁵⁹.

Такое межмолекулярное взаимодействие приводит к тому, что уровни энергии начального и конечного состояний в реакции роста полимерных цепей зависят от природы растворителя. Поэтому при полимеризации в водных растворах энергия активации реакции роста цепей наименьшая, а теплота реакции — наибольшая. В формамиде и ДМСО, где молекулы мономера взаимодействуют между собой за счет водородных связей, величина энергии активации реакции роста существенно выше, так как в эту величину входит энергия, необходимая для разрыва межмолекулярных водородных связей.

Поскольку теплота полимеризации метакриламида в различных растворителях изменяется так же, как и для акриламида⁵⁹, уменьшение скорости полимеризации этого мономера в ряду: вода > ДМСО > ТГФ обусловлено, по-видимому, теми же причинами.

В водном растворе наблюдается наиболее сильная сольватация акриламида молекулами растворителя. В предельном случае возможна химическая реакция между акриламидом и протонами, образующимися при диссоциации воды, поскольку акриламид обладает слабыми основными свойствами. В большей степени эта реакция будет протекать с радикалом акриламида, поскольку наличие неспаренного электрона, вероятно, приводит к повышению основности радикала по сравнению с нейтральной молекулой, увеличивая тем самым константу равновесия реакции протонирования. Присоединение протона к атому кислорода⁶⁰ акриламидного радикала (I) и появление вследствие этого положительного заряда у атома азота приводят к локализации неспаренного электрона и к повышению реакционной способности этого радикала:



В непротонированном радикале (II) возможно сопряжение неспаренного электрона с двойной связью $C=O$; в радикале (I) такое сопряжение отсутствует. Положительный заряд у атома азота оттягивает на себя π -электроны двойной связи $C=N$, что препятствует сопряжению неспаренного электрона с этой двойной связью.

Представления о более высокой реакционной способности акриламидного радикала в воде вследствие присоединения к нему протона и об участии этого радикала в той или иной степени в реакциях роста и обрыва цепей подтверждаются следующими экспериментальными данными: 1) повышением констант скоростей реакций роста и обрыва цепей при полимеризации акриламида в водном растворе с уменьшением pH среды от 13 до 1⁶¹; 2) увеличением значений k_0 для реакций в воде при pH 7 по сравнению с величинами k_0 при полимеризации в воде при pH 13, формамиде и ДМСО. Величина энергии активации реакции обрыва полимерных цепей в воде при pH 7 на 1,7—2,7 ккал/моль больше, чем в других растворителях. Указанное различие обусловлено, вероятно, затратой энергии на преодоление отталкивания заряженных полимерных радикалов.

Более высокие скорости роста цепей при полимеризации акриламида в водном растворе по сравнению с полимеризацией в формамиде и ДМСО обусловлены как более благоприятными условиями сольватации в воде, так и определенной ролью иона водорода, образующегося при диссоциации воды и взаимодействующего с амидной группой растущей цепи. Оба эти фактора взаимосвязаны и, несомненно, симбатно влияют на скорость полимеризации акриламида. Роль второго фактора, естественно, возрастает при увеличении концентрации H^+ .

С наличием водородных ионов и, вероятно, протонированных радикалов акриламида (I) связано образование нерастворимого полиакриламида в нейтральных и особенно кислых концентрированных водных растворах⁶². В пользу такого предположения свидетельствуют следующие факты: 1) при полимеризации в щелочной среде в концентрированных водных растворах образуется полностью растворимый полимер; 2) полимеризация акриламида в нейтральных и кислых концентрированных водных растворах в присутствии β,β',β'' -нитрилтипропионамида, являющегося более сильным, чем акриламид, акцептором протонов, не сопровождается сшиванием полимерных цепей; 3) в аprotонном растворителе (ДМСО) в концентрированных растворах на глубоких стадиях превращения получаются растворимые полимеры.

Довольно большое количество работ^{63—67} посвящено исследованию влияния природы растворителя на полимеризацию акриловой и метакриловой кислот*. Акриловая кислота полимеризуется в массе под действием γ -излучения с очень высокой скоростью с образованием высокомолекулярных стереорегулярных полимеров (молекулярная масса до $3 \cdot 10^7$). Энергия активации этого процесса в интервале температур от 20 до 70° С составляет всего 2,7 ккал/моль. Растворители, способные образовывать водородные связи с мономером (вода, метанол, уксусная кислота и диоксан), существенно не изменяют скорость полимеризации акриловой кислоты при добавлении их в количестве 20—25 %. Ни один из этих растворителей (за исключением воды) не влияет на синдиотактичность поликариловой кислоты. С другой стороны, малые количества хлороформа (5—10 %) и углеводородных растворителей (n -гексан, то-

* Полимеризация ионогенных мономеров, в частности акриловой и метакриловой кислот, в водных растворах при различных значениях pH, а также в диоксане в присутствии комплексообразователей детально рассмотрена в монографии⁸.

луол) заметно уменьшают общую скорость полимеризации и синдиотактичность полимера.

Для объяснения этих результатов авторы^{63–67} предположили, что акриловая кислота помимо димерных циклических агрегатов (характерных для карбоновых кислот) образует линейную высокомолекулярную агрегатную структуру, расположение винильных групп в которой благоприятствует очень быстрому росту цепи и образованию синдиотактического полимера. Добавление воды, метанола и диоксана приводит к связыванию линейных агрегатов акриловой кислоты между собой. В противоположность этому бензол, толуол, *n*-гексан и хлороформ разрушают линейные агрегаты. Такое изменение структуры агрегатов мономерных молекул в изученных растворителях и обуславливает различные кинетические характеристики полимеризации акриловой кислоты в этих растворителях. Равновесным переходом от циклических димеров к линейным ассоциатам при повышении температуры объясняется также наблюдаемое в⁶⁵ резкое увеличение скорости полимеризации акриловой кислоты в *n*-гексане при изменении температуры от 20 до 40° С.

Однако для объяснения полученных в^{63–67} результатов, по-видимому, нет необходимости привлекать представления об образовании высокомолекулярных агрегатов в растворах акриловой кислоты, тем более, что по данным^{23, 68}, полученным с помощью криоскопического метода, акриловая кислота в воде и формамиде находится в виде отдельных молекул, а в растворе в ДМСО ассоциирована лишь на ~10%. Было показано⁶⁹, что реакционная способность димеризованной акриловой кислоты ниже, чем недимеризованной. Поэтому различие в скоростях полимеризации этого мономера, наблюдаемое в различных растворителях, может быть обусловлено тем, что в массе акриловая кислота находится в виде димеров, которые в той или иной мере разрушаются на отдельные молекулы вследствие образования водородных связей с молекулами растворителя в растворах в воде и других полярных растворителях и мало изменяются в углеводородных средах. В неполярных растворителях, в частности в *n*-гексане, повышение температуры способствует диссоциации димеров кислоты, что и приводит к сильной температурной зависимости скорости полимеризации в *n*-гексане.

При рассмотрении результатов работ^{63–67} следует, кроме того, учитывать фазовое состояние реакционной системы, зависящее от природы и количества растворителя. Действительно, если при полимеризации акриловой кислоты в разбавленных растворах в воде, метаноле и диоксане реакция протекает в гомогенной системе, то при использовании в качестве растворителя уксусной кислоты, толуола, *n*-гексана и хлороформа, а также при полимеризации в массе образующийся полимер выделяется в виде новой фазы, что значительно осложняет кинетическую картину процесса.

Более детально влияние природы растворителя на полимеризацию акриловой кислоты и ее производных — метакриловой и α -фторакриловой кислот — изучено в^{23, 68, 70–72}. Исследовали гомогенную полимеризацию в воде, формамиде и ДМСО. Общая скорость полимеризации наибольшая в воде и уменьшается при переходе к формамиду и далее к ДМСО. Реакция во всех случаях протекает со скоростью, пропорциональной концентрации мономера в первой степени и квадратному корню из концентрации инициатора. Как видно из данных табл. 6, увеличение общей скорости процесса сопровождается ростом величины k_p вследствие уменьшения энергии активации этой реакции. Вместе с тем полученные данные указывают на существенное различие в поведении акри-

ТАБЛИЦА

Параметры, характеризующие реакции роста и обрыва цепей при полимеризации акриловой (АК), фторакриловой (ФАК) и метакриловой (МАК) кислот в различных растворителях^{71, 72}

Мономер	k_p , л/моль·сек (20° С)	E_p , ккал/моль	$A_p \cdot 10^{-7}$, л/моль·сек	$k_0 \cdot 10^{-8}$, л/моль·сек (20° С)	E_0 , ккал/моль	$A_0 \cdot 10^{-8}$, л/моль·сек
Вода						
АК	27 200	3,1	0,60	1,8	0	1,8
МАК	4 100	4,3	0,67	0,12	0,2	0,16
ФАК	2 600	4,5	0,60	0,87	0,6	2,0
Формамид						
АК	4200	5,6	6,2	1,0	0	1,0
ФАК	2200	4,9	0,75	0,74	0,4	1,5
ДМСО						
АК	500	8,0	47	0,2	0	0,2
МАК	150	7,3	4,1	0,09	1,0	0,48
ФАК	850	5,2	0,66	0,49	0,4	1,0

ловой кислоты и ее α -производных. Если при полимеризации акриловой кислоты наблюдается резкая зависимость общей скорости реакции и величины k_p от природы растворителя, то в случае метакриловой и особенно фторакриловой кислот в влияние природы среды выражено в значительно меньшей степени. Так, величина k_p для акриловой кислоты при переходе от воды к ДМСО уменьшается в 50 раз, для метакриловой кислоты — в 25 раз, а для фторакриловой кислоты — всего в 3 раза.

Из криоскопических данных⁶⁸ следует, что наблюдаемое влияние растворителя на скорость реакции роста цепей акриловых кислот не может быть связано лишь с различной степенью ассоциации мономерных молекул в изученных растворителях, как это предполагалось для акриламида²². Действительно, хотя акриловая кислота и димеризована частично в растворе в ДМСО, однако содержание димеров не превышает 10%, и поэтому их вклад, вероятно, не может быть определяющим. В водном растворе акриловая кислота, а также фторакриловая кислота в растворах в воде и в ДМСО находятся в виде отдельных молекул.

Как и в случае акриламида, теплоты растворения и полимеризации акриловой и фторакриловой кислот изменяются в зависимости от природы среды (табл. 7). Теплоты растворения акриловой и фторакриловой кислот в ДМСО и формамиде изменяются одинаково для обоих мономеров: растворение в воде сопровождается поглощением тепла; при переходе к формамиду и ДМСО теплота растворения увеличивается. Однако теплоты полимеризации для этих мономеров в зависимости от природы растворителя изменяются по-разному. Если в случае акриловой кислоты теплота полимеризации в воде существенно больше, чем в ДМСО (18,5 и 14,1 ккал/моль соответственно), то теплота полимеризации фторакриловой кислоты в этих растворителях практически одинакова (~ 13 ккал/моль).

Наблюданное различие в теплотах полимеризации акриловой кислоты в изученных растворителях может быть обусловлено неодинаковым конформационным состоянием молекул полимера в этих средах. Вода является лучшим растворителем для полиакриловой кислоты, чем ДМСО. Поэтому полимерные цепи в воде находятся в виде более рыхлых клубков, чем в ДМСО. Это способствует лучшему проникновению растворителя в полимерный клубок в водном растворе. Такое различие

ТАБЛИЦА 7

Теплоты растворения и полимеризации акриловой (АК) и фторакриловой (ФАК) кислот в различных растворителях⁷²

Мономер	ΔH , ккал/моль		Мономер	ΔH , ккал/моль		Мономер	ΔH , ккал/моль	
	растворе- ния	полимери- зации		растворе- ния	полимери- зации		растворе- ния	полимери- зации
Вода			Формамид			ДМСО		
АК	-0,2	18,5	АК	0,6	—	АК	3,0	14,1
ФАК	-2,3	13,3	ФАК	-1,1	—	ФАК	0,3	13,0

состояний полимерных молекул в воде и в ДМСО приводит к значительно большей энергии сольватации молекул полиакриловой кислоты в водном растворе по сравнению с раствором в ДМСО, чем и обусловлено различие в теплотах полимеризации (поскольку энергии сольватации — теплоты растворения — мономера и его насыщенного аналога практически одинаковы^{73, 74}).

Большая плотность полимерного клубка в случае полиакриловой кислоты в ДМСО по сравнению с водными растворами приводит к меньшей скорости реакции бимолекулярного обрыва полимерных цепей в ДМСО по сравнению с водой (табл. 6). Введение атома фтора в полимерную цепь сопровождается увеличением жесткости цепей, в результате чего влияние растворителя на конформационное состояние макромолекул, а следовательно, и на теплоту полимеризации в случае фторакриловой кислоты оказывается в значительно меньшей степени, чем для акриловой кислоты.

При полимеризации акриловой и фторакриловой кислот, как и в случае акриламида²², уменьшение энергии активации реакции роста цепей сопровождается возрастанием теплоты полимеризации, т. е. качественно соблюдается правило Поляни — Семенова. Для однотипных реакций справедливо равенство⁷⁵: $\Delta E = -\alpha \Delta(\Delta H)$, где величина α для обычных радикальных реакций равна $\sim 0,25$. Из сравнения величин ΔH и E_p для полимеризации акриловой и фторакриловой кислот в воде следует, что величина $\alpha = 0,26$. Однако для полимеризации акриловой и фторакриловой кислот в ДМСО значение α превышает 1,0. Величина $\alpha > 1,0$ получается также при сравнении результатов для акриловой кислоты в воде и в ДМСО.

Несоблюдение правила Поляни — Семенова может свидетельствовать о различной природе реагирующих частиц в изученных растворителях. На это же указывают данные о компенсационном эффекте, наблюдавшемся при полимеризации акриловой кислоты в различных растворителях (см. табл. 6). Наличие компенсационного эффекта в жидкофазных радикальных реакциях может быть обусловлено² специфическими взаимодействиями радикалов со средой (в частности, образованием π -комплексов).

В^{11–13} предполагается, что свободные радикалы способны образовывать π -комpleксы с растворителями, обладающими электронодонорными свойствами. Образование такого рода комплексов, как показано в⁷⁶, приводит к уменьшению плотности неспаренного электрона в радикале, что вызывает понижение реакционной способности последнего. Применяемые в работе^{68, 70–72} растворители в изученных условиях являются донорами электронов, причем электронодонорная способность увеличивается в ряду: вода < формамид < ДМСО. Поэтому с наибольшей вероятностью комплекс между полимерным радикалом и растворителем

образуется в растворе в ДМСО. Это приводит к наименьшей реакционной способности полимерного радикала в ДМСО. Вероятность образования комплекса между радикалом и формамидом и особенно водой ниже; следовательно, реакционная способность радикала в этих средах уменьшается в меньшей степени, чем в ДМСО, что и приводит к наблюдаемой экспериментально зависимости величины k_p от природы растворителя.

Образование комплексов между молекулами растворителя и полимерными радикалами должно отражаться также и на энергетике реакции роста цепей. В переходном состоянии для осуществления реакции роста, по-видимому, необходимо разрушить комплекс между радикалом и растворителем, на что требуется дополнительная энергия, которая будет входить в энергию активации реакции роста цепей. Так как в наибольшей степени образование комплекса радикал — растворитель происходит в ДМСО, то и величина E_a при полимеризации в этом случае будет наибольшей.

Вероятность образования комплексов между растворителем и полимерным радикалом, по-видимому, уменьшается с уменьшением реакционной способности радикала. Поэтому при полимеризации метакриловой и особенно фторакриловой кислот, полимерные радикалы которых обладают более низкой реакционной способностью, чем радикалы полиакриловой кислоты, влияние природы среды выражено в значительно меньшей степени, чем в случае акриловой кислоты.

Таким образом, различное влияние природы растворителя на полимеризацию акриловой, метакриловой и фторакриловой кислот приводит к тому, что первоначально более активный радикал, образующийся из акриловой кислоты (активность этого радикала характеризуется величиной k_p в воде, где вероятность образования комплекса с растворителем мала), становится менее активным по сравнению с радикалами фторакриловой и метакриловой кислот в ДМСО — растворителе, способном образовывать комплекс с этим радикалом.

Полимеризация метакриловой кислоты в различных растворителях изучена также в⁷⁷. Реакцию проводили под действием динитрила азотизомасляной кислоты при 60° С.

Авторы показали, что добавление воды к органическим растворителям (этанол, этанолдиоксан, ДМСО) приводит к существенному увеличению общей скорости полимеризации и молекулярной массы полимеров. Особенно следует отметить тот факт, что скорость реакции практически не зависит от диэлектрической проницаемости реакционной смеси, а определяется содержанием в ней воды. Вероятно, и в этом случае наблюдавшиеся эффекты можно объяснить различной степенью комплексообразования полимерных радикалов с молекулами растворителя.

Полимеризация метакриловой кислоты в метаноле и пиридине характеризуется одинаковыми значениями величин k_p и k_0 (табл. 8); при полимеризации в диметилформамиде указанные величины существенно ниже⁷⁷. Наблюданное изменение констант скоростей реакций роста и обрыва цепей авторы⁷⁷ связывают с полярным эффектом, изменяющимся в различных растворителях. Можно, однако, полагать, что и в этом случае существенное влияние оказывает различная степень ассоциации

ТАБЛИЦА 8
Полимеризация метакриловой кислоты
в различных растворителях⁷⁷ при 10° С

Растворитель	k_p , л/моль·сек	$k_0 \cdot 10^{-7}$, л/моль·сек
Метанол	517	3,7
Пиридин	527	2,3
Диметилформамид	28	0,44

молекул кислоты в изученных растворителях. В метаноле и пиридине вследствие образования водородных связей между молекулами кислоты и растворителя степень димеризации метакриловой кислоты значительно ниже, чем в диметилформамиде, на что указывают спектроскопические данные⁷⁷. Реакционная способность димеризованной метакриловой кислоты, как и в случае акриловой кислоты⁶⁸, ниже, чем у недимеризованной.

Определенное влияние на полимеризацию акриловых кислот в растворителях различной полярности может оказывать также и изменение степени ионизации кислоты. В работах Кабанова с сотр.⁸ совершенно определено показано, что реакционная способность ионизированной кислоты значительно меньше, чем неионизированной.

С учетом различной степени димеризации и ионизации можно объяснить результаты, наблюдаемые при полимеризации 1-бутадиенкарбоновой кислоты в различных электронодонорных растворителях⁷⁸. Скорость полимеризации этого мономера под действием динитрила азоизомасляной кислоты увеличивается в ряду: диметилформамид < тетрагидрофуран < метилэтилкетон < ацетонитрил < бензол.

Среди полярных мономеров, для которых определены величины констант скоростей элементарных реакций роста и обрыва цепей в различных растворителях, следует упомянуть также *N*-винилпирролидон. Еще в⁷⁹ было показано, что скорость его радиационной полимеризации существенно зависит от природы растворителя. Общая скорость реакции заметно увеличивается при переходе от метанола к этанолу, изопропанолу и трет-бутилаланолу. Еще большее увеличение скорости радиационной полимеризации наблюдалось при добавлении к метанолу воды. Так, при добавлении 25, 50 и 75% воды общая скорость реакции возрастила от 0,5—0,8 вес.%/мин до 1,7, 3,5 и 5,75 вес.%/мин соответственно. Если возрастание скорости реакции в различных спиртах можно объяснить повышением скорости инициирования вследствие изменения радиационно-химического вывода инициирования (G_{ii}), то для водно-метанольных растворов изменение G_{ii} , если оно и наблюдается, не может объяснить столь резкого изменения общей скорости полимеризации.

При исследовании гомогенной полимеризации *N*-винилпирролидона в различных растворителях установлено, что реакция под действием динитрила азоизомасляной кислоты протекает в растворе в метаноле с большей скоростью, чем в тетрагидрофуре или дихлорэтане⁸⁰. Как следует из табл. 9, увеличение общей скорости процесса в метаноле практически полностью обусловлено большей величиной k_p . Изменение k_p в свою очередь связано с изменением E_p : при практически одинаковом предэкспоненциальном множителе A_p ($3,16 \cdot 10^8$ и $3,4 \cdot 10^8$ л/моль·сек в метаноле и тетрагидрофуре соответственно) E_p при полимеризации в метаноле на 0,5 ккал/моль меньше, чем в тетрагидрофуре (7,6 и 8,1 ккал/моль соответственно).

Гомогенная полимеризация *N*-винилпирролидона в массе⁸¹ и особенно в водном растворе⁷⁰ характеризуется еще большим, чем в метаноле, возрастанием общей скорости процесса (величины $k_p/k_0^{1/2}$) по сравнению с полимеризацией в тетрагидрофуре и дихлорэтане (табл. 9). И в этом случае изменение общей скорости полимеризации сопровождается изменением k_p . По своему влиянию на величину k_p при полимеризации *N*-винилпирролидона растворители можно расположить в следующий ряд: тетрагидрофур, дихлорэтан < метанол < *N*-винилпирролидон < вода. Видно, что увеличение полярности растворителя приводит к возрастанию величины k_p ; это может быть связано с влиянием растворителя на распределение электронной плотности в пирро-

ТАБЛИЦА 9

Полимеризация *N*-винилпирролидона в различных растворителях⁷⁰ при 26° С

Растворитель	$k_p/k_0^{1/2}$, (л/моль·сек) $^{1/2}$	k_p , 1/моль·сек
Тетрагидрофуран	0,08	400
Дихлорэтан	0,08	400
Метиловый спирт	0,17	870
<i>N</i> -Винилпирролидон	0,15	1200
Вода	1,40	>3500

ТАБЛИЦА 10

Константы скоростей реакций роста при совместной полимеризации акриловой (M_1) и фторакриловой (M_2) кислот при 50° С

Константа	Вода	ДМСО
r_1	0,5	0,5
r_2	1,5	0,7
k_{11} , л/моль·сек	47 600	1790
k_{22} , л/моль·сек	5 350	1950
k_{12} , л/моль·сек	95 200	3580
k_{21} , л/моль·сек	3 570	2790

лидоновом кольце, а следовательно, на реакционную способность мономера и образующегося из него радикала. Нельзя также исключить влияния комплексообразования между полимерными радикалами и растворителем, изменяющегося в зависимости от природы растворителя.

IV. СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Изменение реакционной способности мономеров в различных растворителях должно приводить к изменению скорости процесса и состава сополимеров при сополимеризации. Ниже рассмотрены результаты исследований влияния среды на сополимеризацию с участием акриловой и метакриловой кислот, а также их амидов, поскольку влияние природы растворителя на реакционную способность этих мономеров выражено наиболее существенно.

Большое количество работ посвящено сополимеризации метакриловой и акриловой кислот с некоторыми виниловыми мономерами в растворителях различной природы. Известно, что как акриловая, так и метакриловая кислоты в массе находятся в виде димеров, которые по реакционной способности отличаются от недимеризованных молекул мономера⁶⁹. Однако в ряде растворителей вследствие специфических взаимодействий между молекулами кислоты и растворителя эти димеры могут разрушаться. Кроме того, следует учитывать, что степень ионизации молекул кислот может изменяться в зависимости от полярности растворителя, что также должно отразиться на реакционной способности кислот. Поэтому состав сополимеров исследуемых кислот с другими мономерами обычно зависит от природы растворителя.

При сополимеризации метакриловой кислоты с метилметакрилатом или стиролом добавление к смеси мономеров диметилформамида или этилового спирта приводит к уменьшению содержания звеньев кислоты в сополимере⁸², причем диметилформамид влияет на изменение состава сополимеров в значительно большей степени, чем этанол (рис. 3). Уменьшение реакционной способности метакриловой кислоты обусловлено образованием комплекса с растворителем за счет водородных связей —Н...О—С, на что указывает появление резко выраженного максимума на кривой зависимости вязкости растворов кислоты в диметилформамиде или в этаноле, а также спектроскопические данные. Для смесей метилметакрилата с диметилформамидом наблюдается линейная зависимость вязкости от состава смеси. Добавление воды к системе метилметакрилат — метакриловая кислота также приводит к снижению количества звеньев кислоты в сополимере⁸³.

Добавление к системе метакриловая кислота — стирол оснований Льюиса (тетрагидрофуран, хинолин, пиридин, ДМСО) приводит к по-

нижению реакционной способности метакриловой кислоты⁸⁴, причем наибольшее влияние оказывают пиридин и ДМСО. Активность метакриловой кислоты в их присутствии понижается, и образующиеся сополимеры обеднены метакриловой кислотой по сравнению с полимерами,

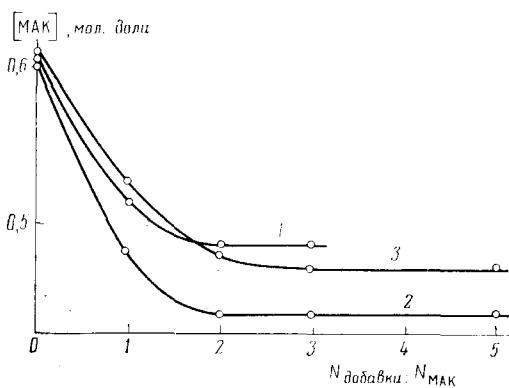
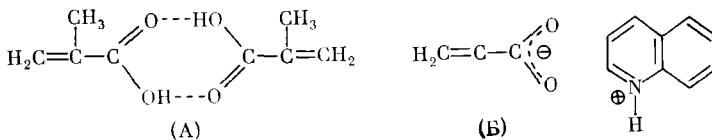


Рис. 3. Изменение содержания метакриловой кислоты (МАК) в сополимерах, образующихся в эквимолярных смесях метилметакрилата (1, 2) с метакриловой кислотой при увеличении количества этилового спирта (1) и диметилформамида (2), а также стирола (3) с МАК, при увеличении количества диметилформамида в реакционной смеси

синтезированными в отсутствие растворителя. Авторы⁸⁴ предполагают, что в присутствии электронодонорных растворителей, например хинолина, метакриловая кислота может существовать в двух формах:



Реакционная способность метакриловой кислоты при сополимеризации зависит от количественного соотношения между формами (А) и (Б), которое в свою очередь определяется природой растворителя. Чем больше кислоты находится в форме (Б), электроположительность двойной связи у которой меньше, чем у (А), тем ниже активность этого мономера в реакции сополимеризации со стиролом.

Значительное изменение констант сополимеризации акриловой кислоты со стиролом и метилметакрилатом в зависимости от природы растворителя обнаружено в ^{69, 85, 86}. Если для реакции в массе константы сополимеризации стирола с акриловой кислотой при 50°С составляют 0,25 (стирол) и 0,15 (акриловая кислота), то в растворителях, способных образовывать Н-связи с акриловой кислотой, относительная активность этого мономера уменьшается. В метилэтилкетоне, диоксане, тетрагидрофуране и диметилформамиде при практически постоянной величине константы сополимеризации для кислоты (0,13—0,15) константа сополимеризации для стирола изменяется от 0,70 (в метилэтилкетоне) до 1,03 (в диметилформамиде), что свидетельствует об уменьшении реакционной способности акриловой кислоты. Аналогичные результаты получены при сополимеризации акриловой кислоты с метилметакрилатом ^{85, 86}. Установлена корреляция между константами сополимеризации (для стирола и метилметакрилата) и константами стабильности комплексов между акриловой кислотой и растворителем. Следует отметить, что наблюдаемое изменение констант сополимеризации в изученных растворителях не связано с различной реакционной способностью диссоциированной и недиссоциированной акриловой кислоты, так как не на-

бллюдается соответствия между величинами констант сополимеризации и диэлектрической проницаемостью растворителей.

Более полный обзор работ по влиянию среды на сополимеризацию метакриловой и акриловой кислот, а также винилпиридинов с другими мономерами, опубликованных до 1973 г., дан в⁸.

Изменение реакционной способности радикалов, образующихся из акриловой и фторакриловой кислот в различных растворителях, установленное в^{23, 68, 70–72}, приводит к существенной зависимости скорости сополимеризации и состава сополимеров этих кислот от природы реакционной среды⁸⁷. Если в водном растворе добавление уже небольших количеств фторакриловой кислоты к акриловой кислоте сопровождается резким уменьшением скорости процесса, то в растворе в ДМСО наблюдается другая картина (рис. 4). В этом случае скорость реакции в зависимости от состава исходной мономерной смеси проходит через небольшой максимум при малых концентрациях фторакриловой кислоты (20 мол. %), а затем постепенно уменьшается, достигая значений, характеризующих скорости раздельной полимеризации акриловой и фторакриловой кислот.

Величины констант сополимеризации для данной пары мономеров составляют при полимеризации в воде $r_{1(AK)}=0,5$ и $r_2=1,5$, в ДМСО — $r_1=0,5$ и $r_2=0,7$. Из данных о константах сополимеризации и скорости реакций раздельного роста⁶⁸ рассчитаны константы скоростей присоединения радикала к «чужому» мономеру (табл. 10). Эти результаты показывают, что при сополимеризации в воде активности мономеров и радикалов сильно отличаются: более активным радикалом является радикал акриловой кислоты и более активным мономером — фторакриловая кислота. При полимеризации в ДМСО активности радикалов и мономеров близки. Это, по-видимому, связано с образованием комплексов между полимерными радикалами и молекулами ДМСО, как принято в⁷².

При сополимеризации метакриловой кислоты с эфирами акриловой и метакриловой кислот (метилакрилат, метилметакрилат, бутилметакрилат) в смесях диоксана с водой⁸⁸ повышение содержания воды в растворителе приводит к уменьшению константы сополимеризации для кислоты и росту константы сополимеризации для эфирного сомономера. Указанные данные свидетельствуют о более высокой реакционной способности радикала кислоты в воде и хорошо согласуются с представлениями, развитыми в⁷².

Образование водородных связей с растворителем влияет также на кинетику реакции и состав совместных полимеров акриламида с акрилонитрилом⁸⁹. В растворах в уксусной кислоте, диметилформамиде, воде и метаноле, т. е. в растворителях, образующих Н-связи с акриламидом, добавление к этому мономеру небольших количеств (до 10%) акрилонитрила существенно уменьшает скорость процесса. В диоксане и ацетонитриле падение скорости полимеризации при добавлении акрилонитрила выражено в значительно меньшей степени (рис. 5). Наибольшее количество звеньев акриламида в сополимере найдено при полимеризации в диоксане и ацетонитриле. Константа сополимеризации для акриламида мало зависит от природы растворителя (0,21—0,50), тогда как для акрилонитрила данная константа изменяется от 0,08—0,10 в ацетонитриле и диоксане до 0,50 в уксусной кислоте, 1,13 в метаноле и 1,9 в воде и диметилформамиде. Наблюдаемые эффекты, вероятно, обусловлены различной степенью ассоциации молекул акриламида в изученных растворителях.

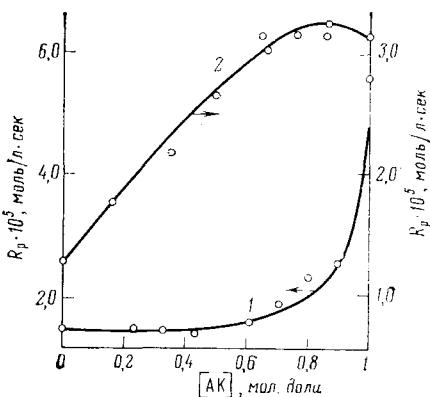


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости скорости совместной полимеризации акриловой и α -фторакриловой кислот от состава смеси мономеров при полимеризации в воде (1) (концентрация инициатора $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и в ДМСО (2) (концентрация инициатора $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) $[M_1] + [M_2] = 1$ моль/л

Рис. 5. Влияние состава исходной смеси мономеров на выход сополимеров акриламида с акрилонитрилом при их радиационной полимеризации в различных растворителях при 20°C ; $[M_1] + [M_2] = 2,5$ моль/л; 1 — диоксан, 2 — ацетонитрил, 3 — метанол, 4 — диметилформамид, 5 — вода, 6 — уксусная кислота

Рис. 6. Зависимости скорости сополимеризации акриламида со стиролом от состава исходной смеси в ДМСО (1) и ТГФ (2); $[M_1] + [M_2] = 2,0—2,7$ моль/л; концентрация инициатора $(5,3—6,5) \cdot 10^{-3}$ моль/л; 40°C

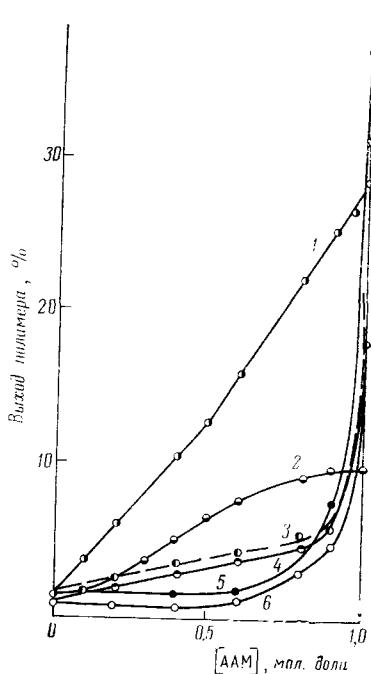


Рис. 5

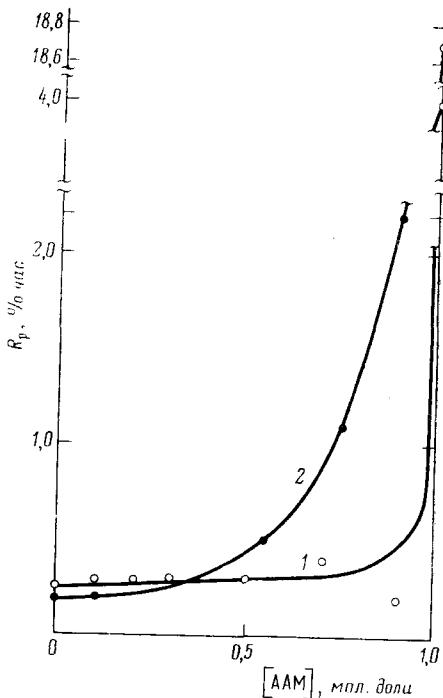


Рис. 6

Сополимеризация акриламида со стиролом в большом числе растворителей различной природы посвящена работа⁹⁰. В качестве растворителей были выбраны соединения, влияющие на структуру акриламида вследствие образования Н-связей, в результате диполь-дипольного взаимодействия или за счет действия обоих этих факторов. Об изменении структуры акриламида судили по сдвигу полос поглощения в ИК-спектре, характеризующих NH_2 - или $\text{C}=\text{O}$ -группы. Как образование Н-связей между мономером и растворителем, так и полярное взаимодействие

ТАБЛИЦА 11

Сополимеризация акриламида (M_1) со стиролом в различных растворителях⁹⁰
($\Delta\nu$ — сдвиг полос поглощения, см^{-1})

Растворитель	r_1	r_2	$\Delta\nu_{\text{CO}}$	$\Delta\nu_{\text{NH I}}$	$\Delta\nu_{\text{NH II}}$	$\Delta\nu_{\text{NH, сп}}$
Бензол	12,5	0,25	1	15	10	12,5
o-Дихлорбензол	12,5	0,25	3	5	5	5
Бензол—бензонитрил	4,4	1,5	8	46	45	45,5
Хлороформ	—	—	13	47	55	51
Бензонитрил	2,4	1,35	12	70	55	62,5
Диоксан	1,38	1,27	10	205	170	187,5
Диглиг	1,09	1,40	10	190	206	198
Этанол	0,30	1,44	13	205	230	217,5
Метоксизотоксистанол	0,27	1,66	22	205	230	217,5
Вода — <i>трет</i> -бутиловый спирт	0,78	2,93	28	205	230	217,5
ДМСО	0,16	2,01	17	245	235	240
ДМСО	0,43*	2,0*	—	—	—	—
Метанол	0,20	1,05	13	205	230	217,5
Пиридин- <i>N</i> -оксид	—	—	9	65	90	77,5
Тетрагидрофуран *	0,62	1,1	—	—	—	—

* Данные работы²¹.

между ними, вызывают изменение плотности электронов около двойной связи акриламида и тем самым изменение его реакционной способности. Относительно низкий дипольный момент, а также инертность молекул стирола при образовании Н-связей приводят к тому, что активность этого мономера, так же как и его радикала, практически не изменяется в различных растворителях. Из приведенных в табл. 11 данных видно, что константа сополимеризации для акриламида существенно изменяется в различных растворителях с изменением величины $\Delta\nu_{\text{NH}}$. В растворителях, в которых не наблюдается ни диполь-дипольного взаимодействия, ни образования Н-связей с акриламидом (бензол, дихлорбензол), образующийся сополимер обогащен акриламидным компонентом. В тех случаях, когда молекулы акриламида образуют с растворителем прочные Н-связи или принимают активное участие в диполь-дипольном взаимодействии, сополимеры обогащены стиролом.

Природа растворителя оказывает влияние также и на кинетику сополимеризации акриламида со стиролом²². Из рис. 6 видно, что начальная скорость реакции по сравнению со скоростью раздельной полимеризации акриламида уменьшается при добавлении 10 мол.-% стирола в ~2 раза в растворе в тетрагидрофуране и в 50—60 раз — в растворе в ДМСО. Еще большее изменение скорости полимеризации наблюдается при проведении реакции в воде. Так, добавление уже 0,01 мол.% стирола приводит к уменьшению скорости реакции в 1,5—2,5 раза, а скорость полимеризации смеси мономеров, содержащей 6 мол.% стирола, в ~100 раз меньше скорости гомополимеризации акриламида. Сополимеры во всех случаях обогащены стиролом, причем степень обогащения в ДМСО, а также в формамиде больше, чем в тетрагидрофуране. Полимер, образующийся в воде при сополимеризации 94 мол.% акриламида (ААМ) и 6 мол.% стирола, представляет собой практически чистый полистирол. Константы сополимеризации для этой пары мономеров составляют в ДМСО: $r_{1(\text{ААМ})}=0,43$ и $r_2=2,0$; в тетрагидрофуране $r_1=0,62$ и $r_2=1,1$.

В соответствии с известными закономерностями совместной radicalной полимеризации, полученные в²² результаты свидетельствуют о различной реакционной способности акриламидного радикала в изучен-

ных растворителях: наибольшей в воде и наименьшей в тетрагидрофуране, что хорошо согласуется с данными о скоростях раздельной полимеризации акриламида в указанных растворителях⁵⁴. Эти результаты могут быть объяснены, как и в²³, образованием комплексов между растворителем и полимерным радикалом.

Различие степени димеризации молекул акриламида и акриловой кислоты за счет Н-связей с растворителем обусловливает разницу констант сополимеризации данных мономеров в воде и ацетоне. При сополимеризации в ацетоне $r_{1(AAM)}=1,38$ и $r_2=0,36$; в водном растворе $r_1=0,60$ и $r_2=0,43$ ^{91, 92}. Эти величины указывают на более существенное влияние образования Н-связей между мономерными молекулами на реакционную способность акриламида, чем акриловой кислоты, так как переход от ассоциированной формы акриламида (в ацетоне) к неассоциированной (в воде) сопровождается большим повышением активности акриламидного радикала по сравнению с радикалами акриловой кислоты. К такому же выводу приводят данные⁹³ по сополимеризации акриламида с акриловой и метакриловой кислотами в растворителях различной полярности (диоксан, диоксан — этиленгликоль и хлороформ — этанол), согласно которым увеличение полярности растворителя вызывает уменьшение константы сополимеризации для акриламида.

Этим результатам противоречат данные по сополимеризации акриламида с метилметакрилатом, приведенные в⁹⁴. В этой работе показано, что добавление воды к ДМСО или хлороформу существенно увеличивает содержание звеньев акриламида в сополимере и соответственно константу сополимеризации для акриламида:

Растворитель	ДМСО	ДМСО+H ₂ O (9:1)	Хлорсформ	Хлороформ + 1% H ₂ O
r _{AMM}	0,2	1,0	1,0	3,5

Добавление воды в обоих случаях практически не влияет на константу сополимеризации для метилметакрилата. К сожалению, в работе⁹⁴ не приведены данные о фазовом состоянии реакционной системы, а также о выходах сополимеров, поэтому трудно объяснить наблюдаемое несоответствие результатов данным, полученным в^{22, 89, 90}.

Очень наглядно влияние водородных связей между мономерами и растворителями на реакционную способность мономеров показано в серии работ^{95—99}. Константы сополимеризации акриламида, метакриламида, N-метилакриламида и N-(1,1-диметил-3-оксобутил)акриламида (ди-ацетонакриламида) с метилметакрилатом или стиролом зависят от природы растворителя (диоксан, этанол и их смеси), причем в наибольшей степени этот эффект выражен в случае акриламида и метакриламида (табл. 12). При сополимеризации N,N-диметилакриламида со стиролом или метилметакрилатом величины r_1 и r_2 практически одинаковы в различных растворителях (диоксан, толуол, этанол, диметилформамид, этилацетат). Различие в поведении этих мономеров связано, по-видимому, с тем, что в то время как акриламид, метакриламид, N-метилакриламид и диацетонакриламид могут находиться в виде димеров (которые вследствие образования Н-связей с молекулами растворителя частично или полностью разрушаются, что приводит к изменению их реакционной способности и, таким образом, влияет на константы сополимеризации), молекулы N,N-диметилакриламида не димеризуются. Приведенные данные показывают также, что Н-связи между растворителем и карбонильной группой амидов практически не влияют на реакционную способность амидов.

Влиянием растворителя на межмолекулярную ассоциацию молекул мономера, очевидно, объясняются результаты, полученные при сополи-

ТАБЛИЦА 12

Сополимеризация акриламида и его производных (M_1) со стиролом (Ст) и метилметакрилатом (ММА) в различных растворителях⁹⁵⁻⁹⁹

Растворитель	Ст		ММА		Раствори- тель	Ст		ММА	
	r_1	r_2	r_1	r_2		r_1	r_2	r_1	r_2
Акриламид									
Диоксан	1,38	1,27	2,45	2,55	Диоксан	0,44	1,28	0,51	2,04
Диоксан + этанол (70:30 по объему)	0,59	1,13	0,82	2,53	Этанол	0,42	1,33	0,42	2,30
Этанол	0,30	1,44	0,44	2,60	Толуол	0,23	1,23	0,45	1,80
Диметилакриламид									
Диоксан	1,29	1,46	1,27	1,55	Диоксан	1,29	1,46	1,27	1,55
Этанол	0,54	1,27	0,43	1,68	Этанол	0,54	1,27	0,43	1,68
Метакриламид									
Диоксан	0,47	1,85	0,50	1,80	Диоксан	0,64	2,10	1,03	3,50
Этанол	0,30	1,80	0,31	2,00	Этанол	0,20	2,20	0,28	3,30
Бензол	0,49	1,77	0,57	1,68					
Этилацетат	0,49	1,70	0,46	1,70					

меризации метакриламида со стиролом в различных растворителях. Добавки к смеси мономеров этанола, диметилформамида и пиридина снижают содержание звеньев метакриламида в сополимере¹⁰⁰. Константа сополимеризации для метакриламида мало изменяется при сополимеризации в уксусной кислоте, этаноле, диметилформамиде и пиридине (0,30—0,50); в то же время константа сополимеризации для стирола увеличивается при переходе от уксусной кислоты (0,65) к другим растворителям (1,4—1,8). Авторы¹⁰⁰ принимают, что при сополимеризации в уксусной кислоте метакриламид реагирует в виде димеров, так как стереохимия и размеры амидной группы мономера и карбоксильной группы кислоты заметно отличаются друг от друга.

Действительно, составы сополимеров метакриламида со стиролом, полученных в уксусной кислоте (в области гомогенной сополимеризации) и в бензоле, не образующем Н-связей с метакриламидом и поэтому не разрушающем его димеры, одинаковы. В других растворителях вследствие образования Н-связей между молекулами метакриламида и растворителя происходит диссоциация димерных агрегатов метакриламида, что, как и в случае акриламида и акриловой и метакриловой кислот, изменяет плотность электронов на двойной связи мономера и уменьшает его реакционную способность.

Влияние природы растворителя при совместной полимеризации малополярных мономеров, так же как и при их раздельной полимеризации, выражено в значительно меньшей степени. Так, при сополимеризации стирола (M_1) с метилметакрилатом при 60° С в растворе в бензоле⁴⁸ значения r_i равны: $r_1=0,57$, $r_2=0,46$, а в феноле $r_1=r_2=0,35$. Небольшое изменение реакционной способности полимерных радикалов, приводящее к изменению r_1 и r_2 , наблюдается также и при сополимеризации циклододецил- или циклогексилакрилатов с акрилонитрилом в растворе в бензоле, диоксане и тетрагидрофуране. Если в качестве второго сомономера применяют не акрилонитрил, а стирол, то влияние растворителя отсутствует¹⁰¹.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное рассмотрение показывает, что в настоящее время установлено определенное влияние природы растворителя на скорости реакций роста и обрыва полимерных цепей в условиях радикальной по-

лимеризации. Если в случае малополярных мономеров роль растворителя в основном проявляется в небольшой степени, то для полярных мономеров (акриламид, акриловые кислоты, *N*-винилпирролидон) наблюдается значительное изменение величины k_p в растворителях различной природы.

Найденное изменение величин k_p , обусловленное различной реакционной способностью полимерных радикалов в различных растворителях, связано с различного рода специфическими взаимодействиями между реагирующими частицами и молекулами растворителя (донорно-акцепторное взаимодействие, образование π -комплексов Н-связей). В тех немногих работах, где изучена температурная зависимость скоростей элементарных реакций роста цепи, показано, что изменение k_p обусловлено изменением энергии активации этой реакции.

При полимеризации малополярных мономеров (в частности, стирола) основное влияние оказывает, по-видимому, относительно слабое донорно-акцепторное взаимодействие между компонентами реакционной системы. Поэтому эффект растворителя в данном случае сравнительно невелик. Особенно резкие различия, установленные при полимеризации водорастворимых мономеров, с одной стороны, в воде и, с другой стороны, в органических растворителях, вероятно, связаны как с наличием Н-связей между реагирующими частицами и молекулами растворителя, так и с образованием π -комплексов между растворителем и растворящими радикалами.

К сожалению, до настоящего времени в литературе отсутствуют прямые экспериментальные данные, позволяющие в каждом конкретном случае установить вид взаимодействия реагирующих частиц с молекулами растворителя, которое обуславливает наблюдаемое влияние растворителя. Утверждение о возникновении различного рода комплексов между компонентами реакционной смеси носит лишь предположительный характер. Образование таких комплексов экспериментально показано только в нескольких случаях. Очевидно, что дальнейшие исследования должны быть направлены на экспериментальное определение величин k_p и k_0 и их энергий активации для других мономеров в различных растворителях и их смесях, а также на выяснение детального механизма влияния растворителей.

Кроме того, вполне вероятно, что влияние растворителя на величины k_p и k_0 при радикальной полимеризации обусловлено также изменением конформации полимерных радикалов в зависимости от природы среды. Четко установлена связь между скоростями полимеризации мономерных электролитов (акриловые кислоты, β -бетаин) от конформационного состояния макромолекул. Скорости полимеризации и вязкости растворов полимеров в зависимости от pH среды и концентрации солей в растворе изменяются симбатично⁸.

Недавно была изучена полимеризация акриламида в бинарном растворителе ДМСО — вода. Установлено возрастание общей скорости реакции и молекулярных масс полимеров с повышением содержания воды в растворителе. Показано также (из данных по вязкости) увеличение эффективных размеров клубков макромолекул по мере повышения содержания воды в растворителе. Предположено, что влияние состава растворителя на скорость реакции обусловлено изменением локальной концентрации молекул мономера в клубках, содержащих полимерные радикалы¹⁰².

Существенны опубликованные в последнее время работы^{103, 104}, в которых впервые определены величины k_p и k_0 при полимеризации акриламида в бинарных растворителях. В смесях ДМСО — вода общая скоп-

рость реакции ($k_p/k_0^{1/2}$) и величина k_p резко изменяются при добавлении уже небольших количеств ДМСО и затем уменьшаются более плавно (рис. 7). Величина k_0 в зависимости от состава растворителя проходит через минимум, отвечающий максимальному значению вязкости раствора (рис. 7). В смесях воды с диоксаном и тетрагидрофураном одинакового состава величины $k_p/k_0^{1/2}$ и k_p располагаются в ряд: ДМСО < <диоксан><тетрагидрофуран, т. е. наблюдается та же последовательность.

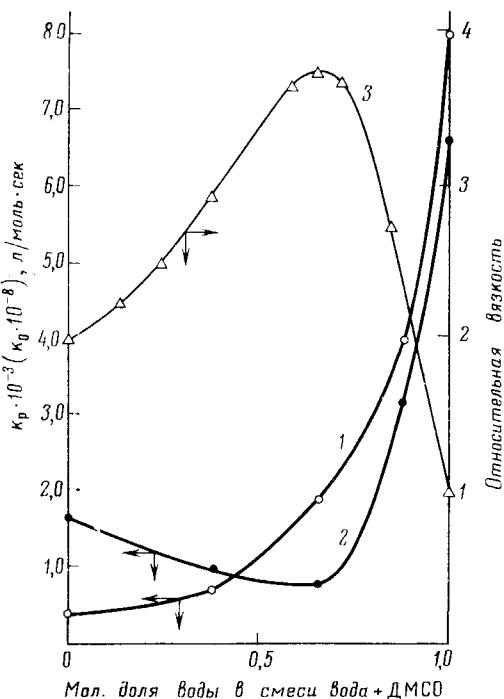


Рис. 7. Зависимость величин k_p (1) и k_0 (2) для полимеризации акриламида в смеси вода — ДМСО при 30°С, а также вязкости растворителя (3) от состава растворителя

ность, что и при полимеризации акриламида в однокомпонентных растворителях^{22, 54, 58}.

Результаты^{103, 104} рассмотрены на основе представлений о комплексообразовании между растущими радикалами и молекулами растворителя. Кроме того, показано соответствие между величинами k_p и характеристической вязкостью полимеров в изученных растворителях; высказано предположение, что влияние растворителя может быть обусловлено различными размерами клубков растущих макрорадикалов¹⁰⁴.

Таким образом, при рассмотрении причин, обуславливающих влияние растворителя на величины k_p и k_0 при radicalной полимеризации, следует учитывать по крайней мере два обстоятельства:

1. Образование различного рода комплексов реагирующих частиц друг с другом и с молекулами растворителя.

2. Состояние полимерных клубков (их размеры), содержащих макрорадикалы и зависимость этого состояния от природы реакционной среды (растворителя). При этом существенны результаты более детальных исследований, например определения концентрации мономера в клубке вблизи растущего конца полимерной цепи.

Вклад каждого из этих факторов в общий эффект в настоящее время не ясен. Вероятно, он различен для различных мономеров и растворителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, «Мир», М., 1968.
2. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Успехи химии, 36, 474 (1967).
3. С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, «Химия», М., 1967.
4. Дж. Бевингтон, Х. Мелвилл, Успехи химии, 25, 1336 (1956).
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
6. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», М., 1974.
7. Т. Алфрей, Д. Борнер, Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, М., 1953.
8. В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, Полимеризация ионизирующих мономеров, «Наука», М., 1975.
9. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, В. Н. Вахрушева, ДАН СССР, 154, 1135 (1960).
10. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ДАН СССР, 167, 124 (1966).
11. G. Henrici-Olive, S. Olive, Makromolek. Chem., 68, 219 (1963).
12. G. Henrici-Olive, Z. Phys. Chem., 47, 286 (1965).
13. G. Henrici-Olive, S. Olive, Z. Phys. Chem., 48, 35, 51 (1966).
14. В. А. Кабанов, Успехи химии, 36, 217 (1967).
15. В. А. Кабанов, В кн. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», М., 1968, стр. 25.
16. C. Bamford, S. Brumby, Makromolek. Chem., 105, 122 (1967).
17. Ю. Л. Спирин, Успехи химии, 38, 1201 (1969).
18. В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, Высокомол. соед., A13, 1324 (1971).
19. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, Н. Н. Славницкая, Н. Л. Хватова, В. Н. Кашаева, Там же, A13, 1414 (1971).
20. А. Н. Праведников, С. Н. Новиков, Там же, A13, 1324 (1971).
21. В. Ф. Громов, Канд. дисс., ФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1969.
22. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомол. соед., B12, 767 (1970).
23. Н. И. Гальперина, Канд. дисс., ФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1976.
24. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Proc. Roy. Soc., A241, 364 (1957).
25. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, J. Polym. Sci., 29, 35 (1958).
26. В. П. Зубов, Докт. дисс. МГУ им. М. В. Ломоносова, М., 1970.
27. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, в сб. Итоги науки и техники, сер. Химия и технология высокомол. соед. (ВИНИТИ), т. 9, 1977, стр. 56.
28. S. Basu, I. Sen, S. Palit, Proc. Roy. Soc., A202, 485 (1950).
29. F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 75, 613 (1953).
30. M. Papalan, M. Santappa, Makromolek. Chem., 50, 83 (1961).
31. E. White, M. Zissel, J. Polym. Sci., A1, 2189 (1963).
32. G. Santee, R. Marchessalt, H. Klark, J. Kearny, V. Stannett, Makromolek. Chem., 73, 177 (1964).
33. G. M. Burnett, G. G. Cameron, S. M. Joiner, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 69, 322 (1973).
34. S. Russo, J. Macromolec. Sci., A9, 1385 (1975).
35. G. M. Burnett, G. G. Cameron, J. Cameron, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 69, 864 (1973).
36. И. В. Голиков, Р. Б. Свитыч, О. П. Яблонский, Ж. структ. химии, 17, 474 (1976).
37. D. B. Andersen, G. M. Burnett, A. C. Gowen, J. Polym. Sci., A1, 14 1465 (1963).
38. G. M. Burnett, W. S. Dailey, J. M. Pearson, Trans. Faraday Soc., 61, 1216 (1965).
39. G. M. Burnett, G. G. Cameron, B. M. Parker, Europ. Polym. J., 5, 231 (1969).
40. G. M. Burnett, G. G. Cameron, M. M. Zafar, Там же, 6, 823 (1970).
41. W. Bengough, N. Henderson, Chem. and Ind., 1969, № 20, 657.
42. B. L. Lopez Madruga, J. M. Barrales-Rienda, G. M. Gusman, IUPAC, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, Preprints, v. 3, 1969, v. 37.
43. M. Zafar, Makromolek. Chem., 157, 219 (1972).
44. G. Mayer, G. Shulz, Там же, 173, 101 (1973).
45. M. Zafar, M. Mahmud, Там же, 175, 2627 (1974).
46. M. Kamachi, I. Saton, Der Jang Liaw, S.-I. Nosakura, Macromolec., 10, 501 (1977).
47. H. Daimon, J. Kumanotani, Makromolek. Chem., 176, 2359 (1975).
48. T. Itoh, T. Otsu, J. Macromolec. Sci.-Chem., A3, 197 (1969).
49. Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 25, 823 (1951).
50. Т. А. Соколова, В. Н. Никитин, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 511.
51. Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, В. Н. Никитин, Высокомол. соед., 1, 506 (1959).
52. Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, В. Н. Никитин, Там же, 1, 1599 (1959).
53. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, В. Н. Никитин, Там же, 6, 1150 (1964).
54. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Е. И. Митрохина, ДАН СССР, 179, 374 (1968).
55. R. Shulz, G. Renner, A. Henglein, W. Kern, Makromolek. Chem., 12, 20 (1959).

56. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомол. соед., *A9*, 1444 (1967).
57. F. S. Shryver, G. Smets, Y. Van Thielen, J. Polym. Sci., *B6*, 547 (1968).
58. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Н. А. Розанова, Высокомол. соед., *B10*, 754 (1968).
59. R. M. Joshi, B. I. Zwolinski, Vinyl Polymerization, ed. G. E. Ham, N. Y., 1967, p. 445.
60. Б. З. Волчек, А. В. Пуркина, Высокомол. соед., *A9*, 1257 (1967).
61. D. I. Currie, F. S. Dainton, W. S. Watt, Polymer, *6*, 451 (1965).
62. В. Ф. Громов, А. П. Шейнкер, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомол. соед., *A16*, 365 (1974).
63. A. Chapiro, Europ. Polym. J., *9*, 417 (1973).
64. A. Chapiro, Pure Appl. Chem., *30*, 77 (1972).
65. A. Chapiro, D. Goldfeld-Freidlich, J. Perichon, Europ. Polym. J., *11*, 515 (1975).
66. A. Chapiro, R. Gouloubandi, Там же, *10*, 1159 (1974).
67. A. Chapiro, I. Dulien, Там же, *13*, 563 (1977).
68. Н. И. Гальперина, Т. А. Гугунава, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомол. соед., *A17*, 1455 (1975).
69. R. Kerber, H. Glamann, Makromolek. Chem., *144*, 1 (1971).
70. Н. И. Гальперина, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Е. Н. Завьялова, Высокомол. соед., *B16*, 287 (1974).
71. Н. И. Гальперина, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомол. соед., *B17*, 674 (1975).
72. Н. И. Гальперина, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, В. Д. Моисеев, Там же, *B18*, 384 (1976).
73. R. Aveyard, R. W. Mitchell, Trans. Faraday Soc., *64*, 1757 (1968).
74. R. C. Paul, R. S. Dhindsa, S. A. Ahluwalia, Indian J. Chem., *9*, 700 (1971).
75. Н. И. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1958.
76. R. D. Burkhardt, J. Phys. Chem., *73*, 2703 (1969).
77. А. В. Ангелова, Ю. Л. Спирин, Р. Е. Ковалчук, Высокомол. соед., *A12*, 2703 (1970).
78. Y. Bando, Y. Minoura, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., *14*, 1183 (1976).
79. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, ИЛ, М., 1962, стр. 363.
80. Ю. Л. Спирин, Т. С. Яцемирская, Высокомол. соед., *B11*, 515 (1969).
81. В. А. Агасандян, Э. А. Тросман, Х. С. Багдасарьян, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Там же, *8*, 1580 (1966).
82. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, ДАН СССР, *145*, 822 (1962).
83. А. В. Рябов, Л. А. Смирнова, Г. Д. Панова, Л. В. Царева, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1968, № 2, 221.
84. Н. Ф. Николаев, В. М. Гальперин, Высокомол. соед., *A9*, 2469 (1967).
85. R. Kerber, Makromolek. Chem., *96*, 30 (1966).
86. R. Kerber, H. Glamann, Там же, *100*, 290 (1967).
87. Н. И. Гальперина, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомол. соед., *A18*, 557 (1976).
88. В. Д. Безуглый, И. Б. Воскресенская, Т. А. Алексеева, М. М. Гернер, Там же, *A17*, 100 (1975).
89. L. Perec, J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., *11*, 267 (1973).
90. L. M. Minsk, C. Kotlarchik, R. S. Darlak, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., *11*, 353 (1973).
91. J. Bourdais, Bull. soc. chim. France, *1955*, 485.
92. G. Smets, A. M. Hesbain, J. Polym. Sci., *40*, 217 (1959).
93. P. K. Sen Gupta, Indian J. Chem., *13*, 677 (1975).
94. M. Jacob, G. Smets, F. De Shryver, J. Polym. Sci., *B-10*, 669 (1972).
95. G. Saini, A. Leoni, S. Franco, Makromolek. Chem., *144*, 235 (1971).
96. G. Saini, A. Leoni, S. Franco, Там же, *146*, 165 (1971).
97. G. Saini, A. Leoni, S. Franco, Там же, *147*, 213 (1971).
98. A. Leoni, S. Franco, G. Saini, Там же, *165*, 97 (1973).
99. S. Franco, A. Leoni, Polymer, *14*, 2 (1973).
100. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомол. соед., *14Б*, 138 (1972).
101. H. Daimon, J. Kumanotani, Makromolek. Chem., *176*, 2375 (1975).
102. В. Ф. Куренков, Р. А. Ахмедъянова, А. В. Северинов, Б. А. Мягченков, Итоги науки и техники, Изд. ВИНИТИ, сер. Химия и технология элементоорганическ. и полимеров, *1977*, № 6, 20.
103. Т. О. Османов, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомол. соед., *B20*, 263 (1978).
104. Т. О. Османов, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, ДАН СССР, *240*, 910 (1978).