

УДК 541.64 : 542.955.1

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ  
МОНОМЕРОВ*М. М. Могилевич*

Систематизированы и критически рассмотрены результаты исследования кинетики и механизма окислительной полимеризации и сополимеризации винильных мономеров. Особое внимание уделено выявлению связи между строением и реакционной способностью мономеров в окислительной полимеризации и роли кислорода как ингибитора в цепной свободно-радикальной полимеризации.

Библиография — 139 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	362
II. Кинетика и механизм окислительной полимеризации . . . . .	363
III. Окислительная сополимеризация . . . . .	374
IV. Связь между строением и реакционной способностью мономеров . . . . .	376
V. Кислород как ингибитор радикальной полимеризации . . . . .	381

## I. ВВЕДЕНИЕ

Радикальная полимеризация в присутствии кислорода, именуемая окислительной полимеризацией \*, сопровождается окислением, в результате чего наряду с образованием сополимеров с кислородом происходит также образование низкомолекулярных продуктов с кислородсодержащими функциональными группами (альдегидов, кетонов и т. д.). Специфические особенности и закономерности одновременного протекания полимеризации и окисления служили предметом многочисленных исследований, в результате проведения которых (в основном за последние три десятилетия) окислительная полимеризация сложилась как самостоятельная область радикально-цепной полимеризации.

Изучение роли кислорода в радикальной полимеризации, начатое Лебедевым <sup>4</sup> и Штаудингером <sup>5</sup> и продолженное в основном Медведевым <sup>6</sup>, Бовеем и Кольтгофом <sup>7</sup> и Барнсом <sup>8</sup>, привело в исследованиях Шульца и Хенричи <sup>2</sup>, Майо, Миллера, Рассела <sup>9</sup> и Керна <sup>10</sup> к установлению основных черт механизма окислительной полимеризации соединений винильного типа\*\*.

\* В литературе термин «окислительная полимеризация» применяют чаще всего к полимеризации мономеров (олигомеров) в присутствии  $O_2$ , когда инициирование осуществляется за счет вырожденного разветвления на перекисях (гидроперекисях) <sup>1</sup>. Если же инициатор вводится извне, а вырожденное разветвление в инициировании не играет существенной роли, то процесс называют «ингибированной полимеризацией» <sup>2</sup> или «окислением» <sup>3</sup>. Нам представляется более последовательным и строгим по отношению к механизму процесса распространить термин «окислительная полимеризация» на все случаи полимеризации непредельных соединений в присутствии кислорода, независимо от способа инициирования.

\*\* Рассматриваются соединения винильного типа, C—O-связи которых активированы  $\pi$ — $\pi$ -сопряжением либо электронодонорными или электроноакцепторными заместителями ( $-CN$ ,  $C(O)-$ ,  $-C(O)-O$ ,  $Cl$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$  и т. п.), находящимися в  $\alpha$ -положении к двойной связи. К аллильным соединениям причисляют вещества, содержащие структурные единицы  $CH_3-CH=CH-$ ,  $CH_2=CH-CH_2-$ ,  $CH_2=CH=CH$ ,  $CH_2=CH-CH$ , в которых заместителями в  $\alpha$ -положении к малоактивной  $C=C$ -связи являются метильная, метиленовая или метиновая группы, обладающие слабой электронодонорной способностью <sup>9, 11, 12</sup>.

Исследования<sup>13-16</sup> позволили установить механизм образования гидроперекисей и зарождения цепей окисления для соединений аллильного типа. Однако формирование гидроперекисей является, вероятнее всего, лишь одной из реакций образования полимеров из аллильных соединений в присутствии кислорода. В целом этот процесс для соединений аллильного типа остается слабо изученным.

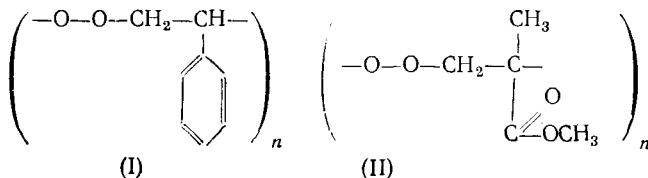
За последние годы интерес к проведению полимеризации в присутствии кислорода резко возрос. Это связано с осуществляемой в настоящее время разработкой принципиально новых способов получения органических покрытий с применением мономеров<sup>17, 18</sup>, а также с тем, что окислительная полимеризация лежит в основе процесса пленкообразования непредельных соединений. В теоретическом аспекте изучение взаимодействия кислорода с непредельными соединениями затрагивает фундаментальную проблему связи строения и реакционной способности органических соединений в реакциях радикального присоединения и замещения.

Имеющиеся обобщающие публикации посвящены в основном химии полимерных перекисей<sup>19-21</sup>, за исключением выполненного недавно историко-научного исследования<sup>22</sup>, достаточно полно отразившего становление области окислительной полимеризации. В настоящее время назрела необходимость обобщить и критически проанализировать работы, в которых изучено образование полимеров в результате взаимодействия непредельных соединений с кислородом, рассмотреть современное состояние области окислительной полимеризации, выявить основные тенденции ее развития и обосновать наиболее перспективные направления дальнейших исследований. Такая попытка предпринята в данном обзоре.

## II. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

### 1. Мононенасыщенные соединения

Основополагающее значение для выяснения механизма взаимодействия мономеров винильного типа с кислородом имели исследования окислительной полимеризации стирола<sup>23-26</sup>,  $\alpha$ -метилстирола<sup>27</sup> и метилметакрилата<sup>2, 3</sup>. Ключом к пониманию механизма процесса послужило выделение<sup>7, 8, 28</sup> полимерных перекисей стирола (I) и метилметакрилата (II) и установление их строения как регулярных сополимеров мономеров с кислородом:



Необходимо отметить, что Штаудингеру<sup>29</sup> впервые удалось идентифицировать полимерную перекись как продукт взаимодействия 1,1-дифенилэтилена с кислородом.

**Стирол.** Реакция стирола с кислородом приводит к образованию полиперекиси, бензальдегида, формальдегида и окиси стирола, причем альдегиды возникают в эквимольных количествах параллельно с полиперекисью, начиная с самых малых глубин превращения<sup>24, 30</sup>. Механизм окислительной полимеризации стирола (схема 1), предложенный Майо<sup>25</sup>, хорошо объясняет характер накопления продуктов реакции в зависимости от величины парциального давления кислорода ( $P_{O_2}$ ) (рисунок). Образование полиперекиси и низкомолекулярных продуктов происходит в

результате присоединения, изомеризации и распада радикалов  $M\cdot$ ,  $MO_2\cdot$  и  $MO\cdot$  (I — инициатор).

Схема 1

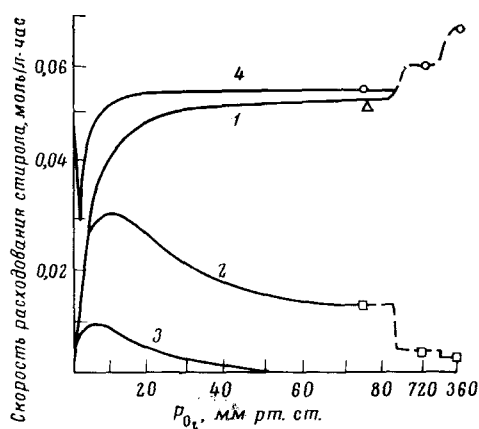


Образование полимерной перекиси по реакциям (0), (1), (2), (6) в области давлений кислорода 160—3100 мм рт. ст. согласуется с кинетическими результатами<sup>24-26</sup>. Скорость потребления кислорода ( $W_{O_2}$ ) подчиняется уравнению

$$W_{O_2} = \frac{k_2}{k_6^{1/2}} \cdot k_i^{1/2} \cdot [M] \cdot [I]^{1/2} \quad (I)$$

(где  $M$ ,  $I$ ,  $k_i$ ,  $k_2$ ,  $k_6$  — соответственно мономер, инициатор и константы скорости иницирования, роста и обрыва цепи), которое следует из совокупности указанных на схеме 1 элементарных реакций с лимитирующей стадией (2). В этом диапазоне давлений кислорода  $W_{O_2}$  не зависит от  $P_{O_2}$ , квадратичный обрыв цепей происходит на перекисных радикалах, и основным продуктом реакции является полиперекись, а выход низкомолекулярных соединений — окиси стирола,  $CH_2O$  и бензальдегида — составляет около 3% (рисунок). Низкомолекулярные соединения образуются при распаде радикалов  $MO_2\cdot$  и  $MO_2M\cdot$  по реакциям (11)—(14), скорость которых не зависит от  $P_{O_2}$ . Поскольку  $k_1/k_3 = 4,4 \cdot 10^6$  (при 50°С), то фактически все радикалы  $M\cdot$  превращаются в  $MO_2\cdot$  по реакции (1) до того, как они прореагируют с мономером по реакции (3). Вклад реакции распада радикала  $MOOM\cdot$  (7), также конкурирующей с реакцией (1), судя по выходу алкоксильного радикала и окиси стирола при  $P_{O_2} = 3200$ —100 мм рт. ст. мал. Соответственно не играют значительной роли реакции образования альдегидов (8) — (10). Тем самым обеспечивается формирование полиперекиси в качестве основного продукта взаимодействия стирола и кислорода при  $P_{O_2} \geq 100$  мм. рт. ст.

С понижением парциального давления кислорода (особенно существенно при  $P_{O_2}=80-10$  мм рт. ст.) убывает скорость образования полиперекиси, а выход окиси стирола и альдегидов растет (см. рисунок). Снижение концентрации растворенного кислорода увеличивает время жизни радикалов  $MO_2M^* : \tau = 1/k_1[O_2]$ . Как следствие этого, повышается скорость реакции (3) и скорости реакций изомеризации (7) и деполимеризации (8) — (10), эти реакции постепенно вытесняют формирование полиперекиси. Так как реакция (7) протекает с энергией активации  $E_7=8-10$  ккал/моль<sup>31</sup>, а для конкурирующих с ней реакций (1) и (3) соответственно  $E_1=0$  и  $E_3=6-7$  ккал/моль<sup>32</sup>, то повышение температуры, как и снижение  $P_{O_2}$ , приводит к увеличению выхода окиси стирола и альдегидов по сравнению с образованием полиперекиси. Удалось показать<sup>33</sup>, что в определенных условиях ( $100-120^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2}=160-80$  мм рт. ст.,  $[M]=10-40$  об. %) реализуются только окислительно-деструктивные превращения стирола с образованием окиси и альдегидов, а полимерное направление взаимодействия стирола с кислородом оказывается нацело подавленным.



Зависимость скоростей образования продуктов в окислительной полимеризации стирола от давления кислорода:<sup>25</sup> 1 — полимерная перекись, 2 — бензальдегид и формальдегид, 3 — окись стирола, 4 — суммарная скорость расхода стирола, температура  $-50^\circ\text{C}$ , концентрация динитрила азонизомасляной кислоты 0,01 моль/л

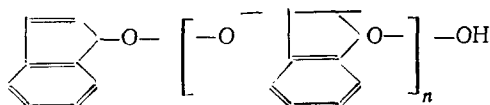
При  $P_{O_2}=5-1$  мм рт. ст. основным становится перекрестный обрыв (5),  $W_{O_2} \sim [M]^{1/2} \cdot [O_2]^{1/2}$ ; в полимерных цепях все чаще встречаются нерегулярности  $\sim M-M \sim$ , затрудняющие реакции деполимеризации (8), (9) и снижающие выход альдегидов. Скорость образования окиси стирола также падает в связи с уменьшением доли звеньев  $\sim MOOM \sim$  за счет  $\sim MM \sim$ , общая скорость потребления стирола резко понижается, так как  $k_5 \gg (k_4 \cdot k_6)^{1/2}$ . В отсутствие кислорода ( $P_{O_2}=0$ ) происходит образование полистирола по реакциям (0), (3), (4).

В основных, наиболее существенных чертах механизм окислительной полимеризации, установленный на примере стирола, оказался справедливым для таких мономеров винильного типа, как  $\alpha$ -метилстирол<sup>27, 34-37</sup> и метилметакрилат<sup>2, 3, 38, 39</sup>.

**Инден.** Активированная ароматическим ядром двойная связь и метиленовая группа в  $\alpha$ -положении к этой двойной связи обуславливают способность индена взаимодействовать с кислородом с образованием как гидроперекиси, так и полиперекиси<sup>40, 41</sup>. В мягких условиях окисление индена приводит к образованию гидроперекиси, неустойчивой выше  $40^\circ$  и переходящей в карбонильные соединения<sup>42</sup>.

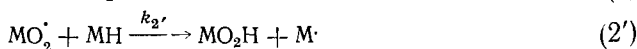
Расселл провел химическое и кинетическое изучение окислительной полимеризации индена<sup>43, 44</sup>, в результате которого установил строение

полиперекиси



и механизм ее образования по реакциям схемы 2.

Схема 2



В окислительной полимеризации индена, в отличие от стирола и метилметакрилата, существенную роль играют реакции иницирования путем прямого взаимодействия мономера и кислорода ( $O'$ ) и передачи цепи в результате отщепления водорода  $\alpha$ -метиленовой группы перекисным радикалом ( $2'$ ). Подчинение скорости brutto-реакции уравнению

$$W_{O_2} = \frac{k_2 + k_{2'}}{k_6^{1/2}} [M] (k_i [I] + k_{O'} [M] \cdot [O_2])^{1/2} \quad (II)$$

можно рассматривать как кинетическое доказательство справедливости названной схемы.

ТАБЛИЦА 1

Характеристика термической окислительной полимеризации мономеров

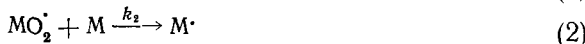
Мономер	Порядок реакции по		Ссылки	Мономер	Порядок реакции по		Ссылки
	мономеру ( $n$ )	кислороду ( $m$ )			мономеру ( $n$ )	кислороду ( $m$ )	
Стирол	1,38	0,37	23	Инден	1,50	0,50	44
Стирол	1,78	0,34	45	Метилметакрилат	1,70	0,47	46

Термическая окислительная полимеризация изучена для стирола<sup>23, 45</sup>, метилметакрилата<sup>46</sup>,  $n$ -бутилметакрилата<sup>47</sup> и индена<sup>44</sup>. Скорость реакции подчиняется уравнению

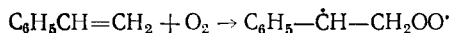
$$W_{O_2} = k [M]^n \cdot [O_2]^m \quad (III)$$

со значениями  $n$  и  $m$  (табл. 1), близкими к теоретическим:  $n=1,5$  и  $m=0,5$ . Это дало основание Майо и Расселлу полагать, что реакция протекает по схеме 3, из которой следует, что в этом уравнении  $k=k_i^{1/2} \cdot k_2/k_6^{1/2}$ .

Схема 3



Зарождение цепей у винильных соединений происходит, по-видимому, путем присоединения кислорода к двойной связи по реакции<sup>48, 49</sup>:



Термическая окислительная полимеризация стирола и *n*-бутилметакрилата при 50° происходит со скоростями на 3—4 порядка меньшими, чем в случае инициированной окислительной полимеризации<sup>23, 45, 47</sup>, вследствие малых скоростей зарождения и вырожденного разветвления цепи на полимерных перекисях.

В отличие от стирола,  $\alpha$ -метилстирола, метилметакрилата и индена, окислительная полимеризация других мономеров винильного типа, таких, как замещенные в цепи<sup>9, 27, 44</sup> и ядре<sup>50</sup> стирола, акрилонитрил<sup>9, 51—56</sup> и его производные<sup>54, 57, 58</sup>, метакрилаты<sup>39, 59—64</sup> и акрилаты<sup>46, 57, 63, 65</sup>, винилацетат<sup>9, 57, 66</sup> и галогенпроизводные этилена<sup>67—76</sup>, изучена значительно хуже. Кинетика взаимодействия всех исследованных мономеров с кислородом подчиняется уравнению (1). Влияние среды проявляется в том, что повышение диэлектрической постоянной растворителя приводит к увеличению скорости реакции<sup>59, 60</sup>. Из кинетических данных следует, что инициированная окислительная полимеризация соединений с активированными  $\pi$ -связями протекает по механизму, включающему элементарные реакции (0), (1), (2), (6) (схема 1), в области давлений кислорода, где скорость реакции не зависит от величины  $P_{O_2}$ . По реакциям продолжения цепи (1) и (2) (схема 1) происходит сополимеризация мономеров с  $O_2$ , приводящая к формированию полимерных перекисей. Сравнительно немногочисленные кинетические характеристики образования полиперекисей представлены в табл. 2 и 3 (см. также табл. 6).

Строение полимерных перекисей отвечает формуле  $-M-OO-$ , когда мономер  $M$  реагирует с кислородом в условиях (по концентрации  $O_2$ ), обеспечивающих квадратичный обрыв цепей на радикалах  $\sim MO_2\cdot$ . Структура полимерных цепей перекисей с регулярным чередованием звеньев  $-M-$  и  $-O-O-$  служит независимым подтверждением справедливости рассматриваемого механизма их образования. Весьма ограниченные сведения о строении полимерных перекисей и некоторых их свойствах в основном обобщены в работах<sup>19—21, 88</sup>.

Судя по образующимся продуктам, вероятнее всего, что термический распад полимерных перекисей стирола<sup>24</sup>,  $\alpha$ -метилстирола<sup>27</sup>, метилметакрилата<sup>38</sup>, *n*-бутилметакрилата<sup>62</sup>, акрилонитрила<sup>52</sup>, метакрилонитрила<sup>53</sup>, винилхлорида<sup>68</sup> и тетрафторэтилена<sup>73—75</sup> проходит по цепному свободно-радикальному механизму.

В окислительной полимеризации винильных соединений по механизму, принятому в схеме 1, продолжение цепи осуществляется по реакции присоединения (2). Наряду с присоединением к двойной связи, перекисный радикал может участвовать в реакции гомолитического замещения ((2'), схема 2), отщепляя водород от молекулы мономера. По реакции присоединения образуются полимерные перекиси, альдегиды, кетоны и окиси<sup>9</sup>, по реакции замещения — гидроперекиси, спирты, карбонильные соединения и кислоты с тем же числом атомов углерода, что и в исходном олефине<sup>31, 89</sup>. Основываясь на изучении продуктов реакции Майо, Миллер и Расселл<sup>9</sup> пришли к заключению, что присоединение преобладает, когда двойная связь сопряжена с ароматической винильной, карбонильной или нитрильной группой или когда насыщенное соединение не содержит аллильного водорода. По данным работы<sup>90</sup>, реакционная способность непредельных соединений как акцепторов свободных радикалов резко возрастает, если их двойные связи активированы сопряже-

ТАБЛИЦА 2

## Кинетические характеристики окислительной полимеризации некоторых мономеров

Среда	Темпе- ратура, °C	$k_2/k_6^{1/2} \cdot 10^3$ , (л/моль·сек) <sup>1/2</sup>	$k_2/k_6^{1/2} = A \exp(-E/RT)$	Ссылки
Стирол $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$				
Стирол	35	5,6	$k_2/k_6^{1/2} = 6,8 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{10\,000}{RT}\right)$	23*
	50	11,6		
	65	24,4		
Стирол	45	13,3	$k_2/k_6^{1/2} = 2,4 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{7700}{RT}\right)$	77
	50	16,5		
	55	18,8		
	60	22,8		
Стирол	70,5	32,0	$k_2/k_6^{1/2} = (5,8 \pm 0,3) \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{8300}{RT}\right)$	46
	35	6,8		
	40	8,8		
	45	10,7		
	50	13,7		
	60	20,0		
$\alpha$ -Метилстирол $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$				
Хлорбензол	13	6,2	$k_2/k_6^{1/2} = (3,5 \pm 0,2) \cdot 10^2 \cdot \exp\left(-\frac{6170 \pm 300}{RT}\right)$	79
	30	13,0		
	40	15,5		
	50	23,0		
$\beta$ -Метилстирол $(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$				
$\beta$ -Метилстирол	50	5,65		27*
$\alpha$ -Фенилстирол $\text{CH}_2=\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2$				
$\alpha$ -Фенилстирол	50	4,87		9*
		6,40		44*
$\beta$ -Бромстирол $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$   Br				
$\beta$ -Бромстирол	50	0,02		9*
Акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$				
Акрилонитрил	35	0,87	$k_2/k_6^{1/2} = (57 \pm 2) \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{11\,000}{RT}\right)$	56
	40	1,21		
	45	1,62		
	50	2,20		
	55	2,75		
Замещенные акрилонитрилы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CN}$ (в хлорбензоле)				
Метилакрило- нитрил	50	4,60		54* <sup>1</sup>
Этилакрилонит- рил	50	3,42		
n-Проилакри- лонитрил	50	2,79		
Изопроилакри- лонитрил	50	2,54		
n-Амилакрило- нитрил	50	2,44		
Метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_3$				
Метилметакри- лат	30	0,61	$k_2/k_6^{1/2} = (17,4 \pm 1,0) \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{10\,500}{RT}\right)$	39
	40	0,79		
	45	1,03		
	50	1,42		
	60	2,35		
n-Бутилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{OC}_4\text{H}_9$				
Бутилметакри- лат	50	1,22	$k_2/k_6^{1/2} = (4,57 \pm 0,1) \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{11\,200 \pm 800}{RT}\right)$	3
	65	2,56		
	80	5,30		

ТАБЛИЦА 2 (Продолжение)


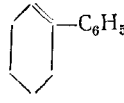
Среда	Темпе- ратура, °C	$k_2/k_6^{1/2} \cdot 10^3$ , (л/моль·сек) <sup>1/2</sup>	$k_2/k_6^{1/2} = A \exp(-E/RT)$	Ссылки
<i>n</i> -Бутилметакрилат CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)—OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>				
Бутилметакри- лат	35	0,60	$k_2/k_6^{1/2} = (6,7 \pm 0,5) \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{10\,000}{RT}\right)$	39
	40	0,70		
	50	1,19		
	60	1,90		
<i>n</i> -Нонилметакрилат CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> —CH <sub>3</sub>				
<i>n</i> -Нонилмета- крилат	50	1,32	$k_2/k_6^{1/2} = (33,9 \pm 9,0) \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{11\,000}{RT}\right)$	30
	60	1,65		
	70	3,09		
	80	5,10		
<i>n</i> -Цетилметакрилат CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> —CH <sub>3</sub>				
<i>n</i> -Цетилметакри- лат	50	1,08	$k_2/k_6^{1/2} = (6,4 \pm 0,7) \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{10\,000}{RT}\right)$	39
	60	1,70		
	70	3,02		
	80	3,70		
	90	5,53		
Метилакрилат CH <sub>2</sub> =CH—C(O)—OCH <sub>3</sub>				
Метилакрилат	40	0,35	$k_2/k_6^{1/2} = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{9400}{RT}\right)$	65
	50	0,42		
<i>n</i> -Бутилакрилат CH <sub>2</sub> =CH—C(O)—OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>				
Бутилакрилат	50	0,47	$k_2/k_6^{1/2} = (0,18 \pm 0,02) \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{8200}{RT}\right)$	65
	60	0,79		
	70	1,05		
	80	1,49		
<i>n</i> -Нонилакрилат CH <sub>2</sub> =CHC(O)—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>				
Нонилакрилат	50	0,42	$k_2/k_6^{1/2} = (1,36 \pm 0,10) \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{9600}{RT}\right)$	46
	60	0,60		
	70	1,01		
	80	1,57		
метилвинилкетон CH <sub>2</sub> =C—C(O)—CH <sub>3</sub>				
Метилвинилке- тон	40	0,70	$k_2/k_6^{1/2} = (201 \pm 13) \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{13\,500}{RT}\right)$	46
	45	1,07		
	50	1,38		
Винилацетат CH <sub>2</sub> =CHOC(O)—CH <sub>3</sub>				
Винилацетат	35	0,30	$k_2/k_6^{1/2} = (0,23 \pm 0,07) \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{8300}{RT}\right)$	66
	40	0,41		
	45	0,51		
	50	0,61		
Тетрафторэтилен CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>				
Вода	40—70		$k_2/k_6^{1/2} = 65 \cdot \exp\left(-\frac{1200}{RT}\right)$	75
Инден 				
Инден	50	17,5		44
Фенилциклогексен-1 				
Хлорбензол	25	—	$k_2/k_6^{1/2} = 9,1 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{8400 \pm 300}{RT}\right)$	80, 81
	50	18		
	60	31		
	70	42		
	80	58		



ТАБЛИЦА 2 (Окончание)

Среда	Температура, °C	$k_2/k_6^{1/2} \cdot 10^3$ , л/моль·сек <sup>1/2</sup>	$k_2/k_6^{1/2} = A \exp(-E/RT)$	Ссылки
Бутадиен-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$				
Бутадиен	30	1,21	$k_2/k_6^{1/2} = (10,3 \pm 1,1) \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{13700}{RT}\right)$	82
	40	2,92		
	50	4,80		
Бензол	60	8,8		
Хлоропрен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$				
Хлоропрен	0	27,7	$k_2/k_6^{1/2} = 2,65 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{9600}{RT}\right)$	55
	20	92,8		
	35	207,6		

\* Величины  $k_2/k_6^{1/2}$  рассчитаны из выражения  $k_2/k_6^{1/2} = W_{\text{O}_2}/[M] k_i [\text{DAK}]^{1/2}$  по значениям скоростей окислительной полимеризации ( $W_{\text{O}_2}$ ), приведенным в соответствующих работах. Значение констант скоростей иницирования ( $k_i$ ) динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК) взяты для стирола и его производных из<sup>83</sup>, винилацетата — из<sup>84</sup>, акрилонитрила и его производных из<sup>84</sup>, эфиров метакриловой и акриловой кислот — из<sup>46,85</sup>, для винилметилкетона, изопропенилметилкетона и изопропенилацетата принимались как в винилацетате, для бутадиена — по<sup>80,87</sup>, для хлоропрена — по<sup>88</sup>.

нием. Действительно, для всех обследованных к настоящему времени соединений с активированными  $\pi$ -связями, за исключением индена и фенилциклогексена-1, в продуктах их взаимодействия с кислородом не найдено гидроперекисей или других веществ, свидетельствующих о протекании реакции замещения. Из результатов изучения соокисления стирола,  $\alpha$ -метилстирола и метилметакрилата с такими углеводородами, как тетралин и кумол (табл. 4 и 5), следует, что преимущественно происходит присоединение перекисных радикалов к двойным связям.

Таким образом, для винильных соединений реакция замещения перекисным радикалом играет подчиненную роль по сравнению с реакцией присоединения. В то же время по реакции замещения осуществляется передача кинетической цепи на мономер, и эта реакция, вероятно, в значительной мере ответственна за снижение длин молекулярных цепей полимерных перекисей, для которых, как правило, степень полимеризации ( $\bar{P}_n$ ) сравнительно невелика:  $10 < \bar{P}_n < 30$ .

Наряду с конкуренцией реакций замещения и присоединения, чрезвычайно существенна также конкуренция полимерного и окислительного направления взаимодействия кислорода с мономерами, изученного сейчас лишь для стирола<sup>25, 34, 33</sup> и отчасти для  $\alpha$ -метилстирола<sup>27, 37</sup> и метилметакрилата<sup>3, 38</sup>.

## 2. Диены и полиены

Механизм окислительной полимеризации углеводов с сопряженными двойными связями установлен в основном благодаря работам Керна с сотр.<sup>92-95</sup>.

**Бутадиен-1,3.** Взаимодействие бутадиена с кислородом в среде растворителей дает с большим выходом полимер с  $\bar{M}_n = 700-850$ . Этот полимер образуется<sup>96</sup> в результате 1,2- и 1,4-присоединения кислорода к бутадиену, причем последнее направление преобладает.

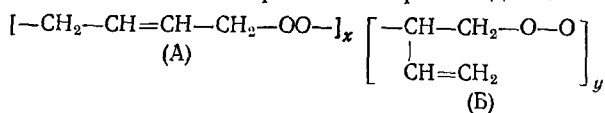


ТАБЛИЦА 3

Константы скорости элементарных реакций окислительной полимеризации  
некоторых мономеров

Среда	Температура, °C	$k_2$ , (л/моль·сек)	$k_6 \cdot 10^7$ , (л/моль·сек)	$k_2 (k_6) = A \cdot \exp (-E/RT)$	Ссылки
Стирол					
Стирол	20	10,3	1,5	$k_2 = (4,7 \pm 0,2) \cdot 10^7 \cdot \exp \left( -\frac{8400 \pm 300}{RT} \right)$	61
Хлорбензол	13	9,9	1,8		
	22	30	5,0	$k_6 = (1,04 \pm 0,20) \cdot 10^9 \cdot \exp \left( -\frac{1800 \pm 1200}{RT} \right)$	78
	30	41	4,2		
	40	70	6,2		
	50	98	6,2		
$\alpha$ -Метилстирол					
$\alpha$ -Метилстирол	20	2,2	0,015	$k_2 = (6,6 \pm 0,7) \cdot 10^8 \cdot \exp \left( -\frac{8070 \pm 800}{RT} \right)$	61
Толуол		2,4	0,021		
Хлорбензол	13	4	0,04	$k_6 = (3,4 \pm 1,1) \cdot 10^8 \cdot \exp \left( -\frac{3700 \pm 1000}{RT} \right)$	79
	30	10	0,06		
	40	15	0,08		
	50	82	0,14		
$\beta$ -Метилстирол					
Хлорбензол	30	51	3,2		79
Метилметакрилат					
Метилметакрилат	50	1,8	0,2	$k_2 = 8,3 \cdot 10^8 \cdot \exp \left( -\frac{12800}{RT} \right)$	63
	30	0,5	0,1	$k_6 = 2,1 \cdot 10^9 \cdot \exp \left( -\frac{4600}{RT} \right)$	
Метилметакрилат	20	0,24	0,27	—	61
Метилметакрилат	30	1,0	0,8	—	57
Бутилметакрилат					
Бутилметакрилат	30	0,8	0,3	$k_2 = 6,3 \cdot 10^7 \cdot \exp \left( -\frac{10900}{RT} \right)$	63
	50	2,8	0,4	$k_6 = 2,2 \cdot 10^8 \cdot \exp \left( -\frac{2600}{RT} \right)$	
Метилакрилат					
Метилакрилат	50	1,7	1,6	—	63
Бутилакрилат					
Бутилакрилат	50	1,4	9,0	—	63
Инден					
Хлорбензол	30	128	5,0	—	79
Фенилциклогексен-1					
Хлорбензол	25	—	25	$k_2 = 1,4 \cdot 10^8 \cdot \exp \left( -\frac{8400 \pm 300}{RT} \right)$	80, 81
	50	284	25		
	60	490	—		
	70	664	—		
	80	915	—		

ТАБЛИЦА 4

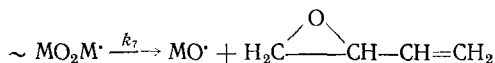
Константы скорости реакций ( $л/моль \cdot сек$ ) некоторых перекисных радикалов с углеводородами при  $30^\circ C^{91}$

Углеводороды	Перекисный радикал				Среднее значение для третичных перекисных радикалов
	<i>н</i> -бутана	<i>втор</i> -бутана	циклогексана	тетралина	
Этилбензол	0,5	0,5	0,5	0,5	0,23
Кумол	0,4	0,4	—	0,5	0,17
Тетралин	6,4	4,2	4,5	6,3	1,7
Стирол	14	6,3	6,8	8,8	1,6
$\alpha$ -Метилстирол	25	12	14	16	3,9*

\* Данные для кумилперекисных радикалов.

Структура полимера доказана восстановлением его с помощью  $LiAlH_4$  до 2-бутен-1,4-диола и 3-бутен-1,2-диола, гидрирование которых давало соответствующие бутандиолы. Идентифицированные при термическом распаде полимерной перекиси формальдегид и акролеин соответствовали структуре (Б). Структура (А) доказана образованием фенилгидразонов при обработке полимерной перекиси фенилгидразином.

Предпринятое Майо с сотр.<sup>82, 97</sup> детальное исследование инициированной и термической окислительной полимеризации бутадиена позволило установить, что в температурной области  $30-50^\circ$  при  $P_{O_2} > 40$  мм рт. ст. на малых глубинах превращения основным продуктом является полимерная перекись  $(C_4H_6O_2)_n$ , состоящая из равного числа 1,2- и 1,4-*транс*-бутадиеновых звеньев, соединенных  $-O-O-$  мостиками. Лишь при  $P_{O_2} < 10$  мм рт. ст. образуется несколько процентов 1,2-окиси бутадиена и акролеина. Формирование окиси происходит по реакции (7) схемы 1, установленной ранее для стирола<sup>25</sup>.



Скорость этой реакции увеличивается с понижением парциального давления кислорода, и величина отношения  $k_1/k_7$  составляет  $3 \cdot 10^{-6}$  и  $20 \cdot 10^{-6}$  при  $P_{O_2}$  20 и 3 мм рт. ст. соответственно. К акролеину приводит распад полимерных алкоксирадикалов (реакция (8), схема 1)  $\sim MO_2M^* \rightarrow MO^* + MO^* + CH_2O + O=CH-CH=CH_2$ , которые образуются по реакции (7) и имеют концевые 1,2-бутадиеновые звенья. Скорость инициированной окислительной полимеризации бутадиена в области давлений кислорода от 40 до 900 мм рт. ст., где  $W_{O_2}$  не зависит от величины  $P_{O_2}$ , подчиняется уравнению (I) с кинетическими параметрами, представленными в табл. 2.

**Изопрен и 2,3-диметилбутадиен-1,3.** Сведения о взаимодействии кислорода с изопреном и 2,3-диметилбутадиеном-1,3 крайне ограничены<sup>92-94</sup>. Удалось показать<sup>92-94</sup>, что образующиеся полимерные перекиси представляют собой регулярные сополимеры диенов с кислородом следующего строения:

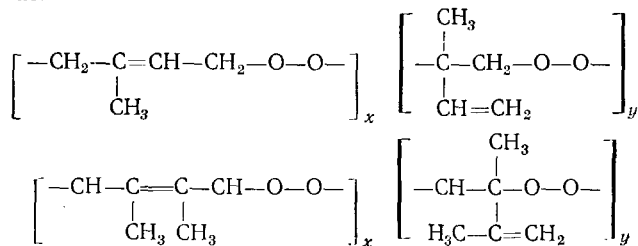


ТАБЛИЦА 5

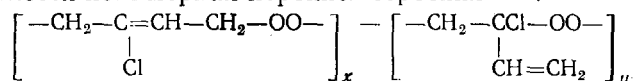
Константы окислительной сополимеризации и соокисления мономеров \*

Мономеры и углеводороды	$r_A$	$r_B$	$\Phi$	Температура, °C	Ссылки
Стирол (A)					
Бутадиен	$0,42 \pm 0,05$	$2,2 \pm 0,5$	—	50	109
Бутадиен	$0,7 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,4$	—	30	109
Бутадиен	$0,3 \pm 0,06$	$2,8 \pm 0,3$	—	80	109
2,3-Диметилбутадиен	$0,37$	$2,75$	—	50	109
$\alpha$ -Метилстирол	$0,48$	$2,1$	$6,2$	50	9
$\alpha$ -Метилстирол	$0,9 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	—	60	110
$\alpha$ -Метилстирол	$1,6$	$0,71$	—	70	111
Метилметакрилат	$7,9 \pm 1,0$	$0,078 \pm 0,0002$	$1,9 \pm 1,1$	50	9
Метилметакрилат	$3,6$	$0,28$	$0,8$	60	112
Метилметакрилат	$9,2$	$0,09$	—	50	113
<i>n</i> -Фторстирол	$2,72$	$0,088$	—	50	108
<i>n</i> -Фторстирол	$0,89$	$0,98$	—	50	108
<i>n</i> -Бромстирол	$0,88$	$0,97$	—	50	108
<i>n</i> -Иодстирол	$0,705$	$0,995$	—	50	108
<i>n</i> -Метилстирол	$0,71$	$1,51$	—	50	108
<i>n</i> -Цианстирол	$1,10$	$0,50$	—	50	108
<i>m</i> -Нитростиро́л	$1,24$	$0,32$	—	50	113
<i>n</i> -Нитростиро́л	$1,20$	$0,42$	—	50	113
<i>n</i> -Нитростиро́л	$1,50$	$0,22$	—	60	114
<i>n</i> -Метоксистиро́л	$0,55$	$1,20$	—	60	114
<i>n</i> -Метоксистиро́л	$0,38$	$2,10$	—	50	113
Метилсорбат	$0,32$	$2,45$	—	50	113
Метилэлеостеарат	$0,33$	$2,92$	—	50	113
Тетралин	$2,8 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,1$	—	60	110
Тетралин	$2,9$	$0,47$	—	70	111
Тетралин	$2,1$	$0,49$	$4,3$	70	115
Тетралин	$4,2$	$0,85$	$2,5$	60	112, 116
Тетралин	$2,3 \pm 0,3$	$0,43 \pm 0,03$	—	60	117
Кумол	$20 \pm 2$	$0,052 \pm 0,003$	—	60	117
Кумол	$6,5 \pm 1$	$-0,2 \pm 0,2$	—	60	110
Кумол	$13$	$0,1$	$10,5$	60	112, 116
Кумол	$18$	$0,045$	—	70	111
Циклогексен	$1,2$	$0,15$	$8,7$	60	112, 116
<i>n</i> -Метоксистиро́л (A)					
<i>n</i> -Нитростиро́л	$2,3$	$0,17$	—	60	114
$\alpha$ -Метилстиро́л (A)					
Метилметакрилат	$15 \pm 2$	$0,041 \pm 0,001$	$0,9-1,4$	50	9
Тетралин	$5,7$	$0,51$	—	70	111
Кумол	$9,3$	$0,1$	—	70	111
Бутадиен (A)					
Тетралин	$3,3 \pm 0,5$	$0,22 \pm 0,5$	—	50	109
Кумол	$23 \pm 3$	$0,03 \pm 0,01$	—	50	109
<i>втор</i> -Бутилбензол	$25 \pm 10$	—	—	50	109
Циклопентен	$1,8 \pm 0,5$	$0,58 \pm 0,07$	—	50	109
Циклогексен	$4 \pm 1$	$0,10 \pm 0,03$	—	50	109
Циклогептен	$3,0 \pm 0,1$	$0,38 \pm 0,02$	—	50	109
Циклооктен	$8 \pm 1$	$0,10 \pm 0,02$	—	50	109
Метилметакрилат (A)					
Тетралин	$0,6$	$2,9$	$1,7$	60	112
Кумол	$1,2$	$1,6$	$2,2$	60	112
Циклогексен	$0,14$	$0,52$	$1,2$	60	112

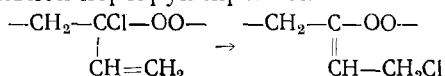
\* Во всех случаях реакция инициировалась динитролом азиомасляной кислоты и проводилась в блоке<sup>9,108,111,112,115-117</sup> или растворе<sup>110,114</sup> при  $P_{O_2}=760$  мм рт. ст.<sup>108,110-112,115-117</sup> или 3100 мм рт. ст.<sup>9</sup>.

Проведение реакции 2,3-диметилбутадиена с кислородом до больших глубин превращения приводит к появлению в полиперекиси гидроперекисных групп и простых эфирных связей, а в летучих продуктах помимо  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  и изопропенилметилкетона обнаружены  $\alpha$ -изопропенилакролеин и диметилглиоксаль<sup>98</sup>.

**Хлоропрен.** Основным продуктом взаимодействия хлоропрена с кислородом является полимерная перекись строения<sup>95, 99</sup>:



В полиперекиси обнаружен легко омыляемый хлор, количество которого пропорционально количеству поглощенного  $\text{O}_2$ . На этом основании сделан вывод об 1,2-присоединении кислорода, сопровождающемся, по мнению авторов<sup>99</sup>, аллильной перегруппировкой:



Более детальное изучение строения полимерной перекиси хлоропрена показало<sup>55</sup>, что в ее структуре преобладают звенья 1,4-присоединения. На малых глубинах превращения кинетика окислительной полимеризации хлоропрена подчиняется уравнению (I). Основные кинетические характеристики процесса приведены в табл. 2.

Итак, согласно структурно-химическим и кинетическим данным, образование полимерных перекисей 1,3-диенов происходит по механизму, включающему элементарные реакции (0), (1), (2), (6) (схема 1), причем присоединение перекисного радикала к мономеру протекает в 1,4- и 1,2-положения.

Сведения об окислительной полимеризации *эфиров кислот с сопряженными  $\pi$ -связями* крайне ограничены. Доказано присоединение кислорода в 1,2- и 1,4-положения  $\alpha$ -элеостеариновой кислоты<sup>100, 101</sup>, при этом триеновая система сопряженных двойных связей переходит в диеновую, образуя димерные перекисные продукты<sup>102-104</sup>. Перекиси метиловых эфиров 9,11- и 10,12-октадекадиеновых кислот представляют собой регулярные сополимеры этих эфиров с кислородом состава 1:1 со степенью полимеризации 2—4<sup>88</sup>, которые формируются в результате присоединения полиперекисных радикалов в 1,2- и 1,4-положения. Скорость окислительной полимеризации метиловых эфиров  $\alpha$ -элеостеариновой<sup>103</sup> и 9,11-октадекадиеновой кислот<sup>93, 105, 106</sup> подчиняется уравнению:

$$W_{\text{O}_2} = k [\text{ПП}]^{1/2} \cdot [\text{M}],$$

где [ПП] и [М] — концентрация полимерной перекиси и мономера соответственно.

Это уравнение следует из схемы 1 (элементарные реакции (1), (2), (6)), если иницирование осуществляется полиперекисями, распадающимися мономолекулярно. Изучена кинетика взаимодействия с кислородом  $\beta$ -каротина — полиена с сопряженными  $\pi$ -связями, и установлено образование в параллельных реакциях перекисей и окисей<sup>107</sup>.

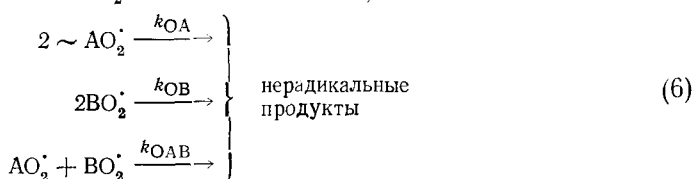
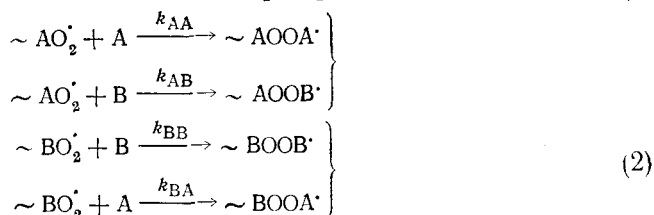
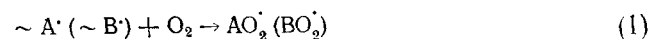
### III. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ \*

Полимеризационный процесс в системе, состоящей из мономеров А, В и кислорода, приводит к образованию тройных сополимеров состава  $(\sim \text{A} \text{OO} \sim)_n - (\sim \text{B} \text{OO} \sim)_m$ . Продолжение и обрыв цепи осуществляют-

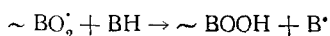
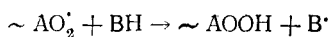
\* По аналогии с полимеризацией в отсутствие  $\text{O}_2$  термин окислительная сополимеризация применен к случаю участия в полимеризационном процессе двух и более мономеров.

ся по реакциям схемы 4.

Схема 4



Если один из компонентов системы является насыщенным углеводородом ВН, то наряду с окислительной сополимеризацией происходит со-окисление



с образованием гидроперекисных концевых звеньев в полимерных цепях или гидроперекиси ВООН. Показано, что к окислительной сополимеризации двух мономеров применимы известные уравнения состава сополимера и общее уравнение скорости реакции для трехкомпонентных систем (случай, когда один из мономеров не способен к гомополимеризации)<sup>9, 108</sup>. Из этих уравнений могут быть определены относительные константы скорости продолжения цепи  $r_A = k_{AA}/k_{AB}$  и  $r_B = k_{BB}/k_{BA}$ , а также отношение констант скоростей обрыва цепей  $\Phi = k_{OAB}/(k_{OA} \cdot k_{OB})^{1/2}$ . Величина  $r$  выражает избирательность перекисного радикала к мономерам (отношение скоростей присоединения к «своему» и «чужому» мономеру), а константа  $\Phi$  — различие в скоростях обрыва цепей в зависимости от типа реагирующих перекисных радикалов.

Значения констант окислительной сополимеризации и соокисления мономеров представлены в табл. 5. Обращает на себя внимание малое число публикаций и чрезвычайная ограниченность изученных систем. Только лишь для систем: стирол —  $\alpha$ -метилстирол —  $O_2$ , стирол — метилметакрилат —  $O_2$ , стирол — тетралин —  $O_2$  и стирол — кумол —  $O_2$  возможно сопоставление результатов, полученных различными авторами. Причина такого положения прежде всего заключается в значительных экспериментальных трудностях, связанных с определением с достаточной точностью состава полимерных перекисей или с измерением концентрации мономеров в окисляющемся субстрате<sup>115, 117</sup>.

Для всех исследованных пар, если  $r_A < 1$ , то  $r_B > 1$  и наоборот, когда  $r_A > 1$ , то  $r_B < 1$  (табл. 5), т. е. перекисные макрорадикалы реагируют преимущественно с одним из мономеров. Лишь в окислительной сополимеризации стирола с  $n$ -хлор-, -бром или -иодстиролом растущие перекисные цепи присоединяются к «чужому» мономеру ( $r_A < 1$ ,  $r_B < 1$ ). Когда сомономерами стирола и кислорода являются соединения с сопряженными двойными связями (бутадиеп, 2,3-диметилбутадиеп, метилсорбат, метилэлеостеарат) или  $\alpha$ -метилстирол, то перекисные макрорадикалы

предпочтительнее реагируют с этими соединениями, а не со стиролом. В то же время в системах бутадиен (стирол) —  $O_2$  — тетралин (кумол или другие углеводороды) всегда присоединение перекисных радикалов происходит гораздо быстрее, чем отрыв ими водорода.

В системах: стирол — бутадиен —  $O_2$ , стирол — 2,3-диметилбутадиен —  $O_2$ , стирол —  $\alpha$ -метилстирол —  $O_2$  и стирол (бутадиен) — углеводород —  $O_2$  произведение  $r_A \cdot r_B \approx 1$ . Это произведение может служить мерой селективности перекисных радикалов, поскольку при  $r_A \cdot r_B = 1$  будет  $k_{AB} = k_{BB}$  и  $k_{AA} = k_{BA}$ . В указанных выше системах каждый из мономеров проявляет примерно одинаковую реакционную способность к радикалам  $AO_2\cdot$  и  $BO_2\cdot$ , а реакционная способность перекисных радикалов обоих типов различается несущественно и слабо зависит от строения их предпоследнего звена А или В. Отсутствие избирательности по отношению к радикалам ответственно за неупорядоченное расположение звеньев  $\sim BOO\sim$  и  $\sim AOO\sim$  в цепях полиперекисей.

#### IV. СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ МОНОМЕРОВ<sup>88</sup>

Изученные монозамещенные винильные мономеры строения  $CH_2 = CHR$  располагаются следующим образом в порядке увеличения  $k_2/k_6^{1/2}$ : метилакрилат  $\approx$  винилацетат < метилвинилкетон < акрилонитрил <

ТАБЛИЦА 6

Константы скоростей реакций роста и обрыва цепи некоторых винильных мономеров \*

R	Мономеры строения $CH_2=CHR$				
	мономеры	$k_2/k_6^{1/2} \cdot 10^3$ , (л/моль·сек) <sup>1/2</sup>		$k_2$ , л/моль·сек (30° C)	$k_6 \cdot 10^{-7}$ , л/моль·сек (30° C)
		50° C	30° C		
$-CH=CH_2$	Бутадиен	11,9	—	—	—
$-C_6H_5$	Стирол	13,7	6,3	4,1	4,2
$-CN$	Акрилонитрил	2,20	0,47	3,3	6,0
$-C(O)-CH_3$	Метилвинилкетон	1,38	—	—	—
$-C(O)-OCH_3$	Метилакрилат	0,42	0,14	0,6	1,7
$O-C(O)-CH_3$	Винилацетат	0,61	0,35	2,4	4,9

R	Мономеры строения $CH_2=C-\overset{CH_3}{R}$				
	мономеры	$k_2/k_6^{1/2} \cdot 10^3$ , (л/моль·сек)		$k_2$ , л/моль·сек (30° C)	$k_6 \cdot 10^{-7}$ , л/моль·сек (30° C)
		50° C	30° C		
$-CH=CH_2$	—	—	—	—	—
$-C_6H_5$	$\alpha$ -Метилстирол	23,0	13,0	10	0,06
$-CN$	Метилакрилонитрил	4,60	1,50	4,5	0,93
$-C(O)-CH_3$	Метилизопропенилкетон	2,22	—	—	—
$-C(O)-OCH_3$	Метилметакрилат	1,42	0,48	0,5	0,10
$O-C(O)-CH_3$	Изопропенилацетат	0,24	0,16	0,2	0,16

\* Таблица составлена по данным работ: для бутадиена<sup>109</sup>, стирола<sup>77,46</sup>, акрилонитрила<sup>56,57</sup>, метилвинилкетона<sup>48</sup>, метилакрилата<sup>56,65</sup>, винилацетата<sup>56,66</sup>,  $\alpha$ -метилстирола<sup>79</sup>, метилакрилонитрила<sup>56,54</sup>, метилизопропенилкетона<sup>44</sup>, метилметакрилата<sup>39,63</sup>, изопропенилацетата<sup>54,56</sup>.

<стирол  $\approx$  бутадие (ряд I) (табл. 6). Соответственно 1,1-дизамещенные мономеры строения  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{R}$  образуют ряд II: изопропенилацетат < метилметакрилат < метилизопропенилкетон < метилакрилонитрил <  $\alpha$ -метилстирол (табл. 6). В указанном порядке возрастают также величины констант скоростей реакции роста цепи ( $k_2$ ), абсолютные значения которых оказывают определяющее влияние на величину  $k_2/k_6^{1/2}$ .

Однако сопоставление величин  $k_2$  дает лишь общее представление об эффективности элементарного акта присоединения для различных мономеров, поскольку значение абсолютных констант скоростей роста

ТАБЛИЦА 7

Относительная реакционная способность мономеров ( $1/r$ ) по отношению к полимерным радикалам  $\sim\text{MO}_2$  и  $\sim\text{M}^*$

Мономеры	Радикалы $\sim\text{MO}_2$ (50° C)				Радикалы $\sim\text{M}^*$ (60° C)		
	бутадиена	$\alpha$ -метилстирола	стирола	метилметакрилата	бутадиена	стирола	метилметакрилата
Бутадиен	1,0	—	2,4	—	1,0	—	4,0
$\alpha$ -Метилстирол	—	1,0	2,1	25	—	0,85	2,0
Стирол	0,46	0,48	1,0	13	0,72	1,0	2,0
Метилметакрилат	—	0,07	0,13	1,0	—	2,0	1,0

\* Таблица составлена по данным работ: для окислительной сополимеризации<sup>9,109,117</sup> и сополимеризации<sup>118</sup>.

ТАБЛИЦА 8

Константы скорости реакции ( $л/моль \cdot сек$ ) полимерных радикалов  $\sim\text{MO}_2$  и  $\sim\text{M}^*$  с мономерами \*

Мономеры	Радикалы $\sim\text{MO}_2$ (50° C)			Радикалы $\sim\text{M}^*$ (60° C)	
	стирола	метилметакрилата	$\alpha$ -метилстирола	стирола	метилметакрилата
$\alpha$ -Метилстирол	204	43	28	—	1050
Стирол	98	23	13	170	1050
Метилметакрилат	12	1,8	1,8	310	520

\* Величины констант для радикалов  $\sim\text{MO}_2$  вычислены из значений  $r_A$  и  $r_B^9$  и  $k_2^{63,78,79}$ , для радикалов  $\sim\text{M}^*$  — из  $r_A$  и  $r_B^{118}$  и  $k_3^{32,119}$ .

зависит от реакционной способности как мономера, так и полиперекисного радикала. Для решения вопроса, какой из указанных факторов имеет определяющее значение в окислительной полимеризации, необходимо проследить, как изменяется реакционная способность мономеров и перекисных радикалов в рассматриваемых рядах. Реакционная способность мономеров как акцепторов перекисных радикалов, судя по характеру изменения обратных констант скорости сополимеризации  $1/r$  (табл. 7) и констант скоростей роста (табл. 4 и 8), увеличивается в сле-



дующем порядке: метилметакрилат < стирол <  $\alpha$ -метилстирол < бутадие. Для остальных соединений рядов I и II сведения о величинах  $1/r$  и  $k_{ав}$  ( $k_{вА}$ ) отсутствуют. Это обстоятельство вынуждает судить о реакционной способности мономеров по скорости присоединения полимерных радикалов  $\sim M^\cdot$ , а не  $\sim MO_2^\cdot$ , полагая, что ряды активности мономеров не будут при этом существенно меняться. К такому допущению можно прибегнуть, основываясь на согласующихся результатах, полученных для бутадие,  $\alpha$ -метилстирола, стирола и метилметакрилата по скорости акцептирования ими радикалов  $\sim M^\cdot$  и  $\sim MO_2^\cdot$  (табл. 7). По данным о совместной полимеризации<sup>118, 120</sup>, реакционная способность мономеров по отношению к радикалам  $\sim M^\cdot$  меняется следующим образом: винилацетат < метилакрилат < акрилонитрил < метилвинилкетон < стирол < бутадие (ряд III) и изопропенилацетат < метилметакрилат < метилакрилонитрил <  $\alpha$ -метилстирол (ряд IV).

По имеющимся чрезвычайно ограниченным данным (табл. 8) активность перекисных радикалов мономеров  $\sim MO_2^\cdot$  в реакциях присоединения по двойным связям уменьшается в ряду: стирол > метилметакрилат >  $\alpha$ -метилстирол. Необходимо также отметить, что вторичные перекисные радикалы более реакционноспособны, чем третичные, не только в реакции отрыва водорода<sup>91</sup>, но также и в присоединении к двойной связи (табл. 8) и в актах рекомбинации (табл. 3).

ТАБЛИЦА 9

Отношение констант  $k_3/k_1$  и константы скорости реакции  
 $\sim M^\cdot + O_2 \xrightarrow{k_1} \sim MO_2^\cdot$  (при 50° С) \*

Радикал	Среда	$k_3/k_1 \cdot 10^6$	$k_1$ , л/моль·сек	Ссылки
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}$   $\text{CH}=\text{CH}_2$	Бутадие	$7,0 \pm 2,5$	$1,0 \cdot 10^7$	82
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}$   $\text{C}_6\text{H}_5$	Стирол	$3,7 \pm 0,4$	$3,3 \cdot 10^7$	24
	Стирол	1,8	$6,6 \cdot 10^7$	25
	Стирол — бензол	$\leq 70$	$1,7 \cdot 10^8$	26
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}$   $\text{CH}_3$   $\text{C}=\text{O}$   $\text{OCH}_3$	Метилметакрилат	$50 \pm 3,0$	$7,2 \cdot 10^6$	3
	Метилметакрилат — бензол	$\leq 30$	$1,2 \cdot 10^7$	2

\* В работах<sup>3, 24, 25, 82</sup> величины  $k_3/k_1$  определены по результатам анализа состава полимерных перекисей. Оценки значений  $k_3/k_1$  в работах<sup>3, 26</sup> даны по результатам изучения брутто-кинетики реакции полимеризации. Величины  $k_1$  вычислены при  $k_3 = 70, 120$  и 360 л/моль·сек соответственно для бутадие, стирола и метилметакрилата<sup>82</sup>.

Идентичное расположение мономеров в рядах I и III, II и IV делает достоверным заключение, что в окислительной полимеризации основным фактором, определяющим общую скорость процесса, является реакционная способность мономеров, а не перекисных радикалов. Такое заключение согласуется с ранее высказанным предположением об определяющей роли активности двойной связи в окислительной полимеризации<sup>9</sup>.

Строгое обоснование представленной закономерности может быть

пока проведено лишь на примере  $\alpha$ -метилстирола и метилметакрилата \*. В окислительной полимеризации этих мономеров увеличение величин  $k_2/k_6^{1/2}$  и  $k_6$  при переходе от  $\alpha$ -метилстирола к метилметакрилату происходит симбатно росту реакционной способности мономеров и антибатно уменьшению реакционной способности радикалов.

Как известно, рост скорости гомополимеризации винильных мономеров совпадает с увеличением реакционной способности соответствующих макрорадикалов <sup>32</sup>. Обращение этой закономерности в случае окислительной полимеризации следует приписать изменению типа радикала-носителя цепи в результате превращения  $\sim M^\cdot$  в  $\sim MO_2^\cdot$  по реакции:  $\sim M^\cdot + O_2 \rightarrow \sim MO_2^\cdot$ . Прямое сопоставление реакционной способности полимерных радикалов  $\sim M^\cdot$  и  $\sim MO_2^\cdot$  возможно провести пока лишь для стирола и метилметакрилата, поскольку для остальных мономеров необходимые данные отсутствуют. Перекисный метилметакрилатный радикал менее активен в реакции присоединения по двойной связи, чем

ТАБЛИЦА 10

Константы скорости реакций полимеризации и окислительной полимеризации некоторых мономеров (при 50° С) \*

Мономер	$k_6/k_6^{1/2} \cdot 10^3$ , л/моль·сек	$k_3/k_4^{1/2} \cdot 10^3$ , л/моль·сек	$\gamma$	$k_2$ , л/моль·сек	$k_3$ , л/моль·сек	$\gamma'$
Стирол	13,7	15,0	1,1	98	120	1,2
Акрилонитрил	2,20	61,0	28	—	—	—
Метилметакрилат	1,42	79,3	56	1,8	360	200
Винилацетат	0,61	264	430	—	—	—
Метилакрилат	0,43	510	1200	1,7	980	570

\* Значения  $k_2/k_6^{1/2}$  и  $k_2$  взяты из работ: для стирола <sup>77,46</sup>, акрилонитрила <sup>56,56</sup>, метилметакрилата <sup>81,82</sup>, винилацетата <sup>67,68</sup>, метилакрилата <sup>57,65</sup>. Величины  $k_3/k_4^{1/2}$  и  $k_3$  вычислены по <sup>82</sup>. Обозначения:  $\gamma = k_3/k_4^{1/2}$ ;  $k_2/k_6^{1/2}$ ;  $\gamma' = k_3/k_2$ .

стирольный, в то время как для  $\sim M^\cdot$ -радикалов этих же мономеров наблюдается обратное соотношение (см. табл. 8 и <sup>32</sup>, стр. 207). Непосредственно сопоставить активность радикалов  $\sim M^\cdot$  и  $\sim MO_2^\cdot$  для каждого из мономеров можно по величине отношения констант скоростей роста цепи  $k_3/k_2$  \*\*. В этом случае собственный мономер служит для ра-

дикалов эталоном сравнения:  $\sim M^\cdot + M \xrightarrow{k_3} \sim MM^\cdot$  и  $\sim MO_2^\cdot + M \xrightarrow{k_2} \sim MO_2M^\cdot$ . Превращение радикала  $\sim M^\cdot$  в  $\sim MO_2^\cdot$  связано, как правило, с резким падением активности радикала в реакции присоединения к двойной связи, причем его реакционная способность понижается тем значительнее, чем активнее был радикал  $\sim M^\cdot$  (см. ниже табл. 10). Соблюдение этой закономерности для всех перекисных радикалов по рядам мономеров I и II неизбежно должно привести к тому, что в окислительной по-

\* В окислительной полимеризации  $\alpha$ -метилстирола и стирола, метилметакрилата и стирола образуются соответственно третичные и вторичные перекисные радикалы, существенно различающиеся по своей реакционной способности, что затрудняет строгую интерпретацию характера изменения величин  $k_2/k_6^{1/2}$  и  $k_2$ .

\*\* Оценка величины  $k_3/k_2$  может быть проведена по отношению  $k_3/k_4^{1/2} : k_2/k_6^{1/2}$ , поскольку (с точностью до множителя)  $k_4^{1/2} = k_6^{1/2}$ .

лимеризации решающим фактором становится реакционная способность мономеров, а не радикалов. Нивелировка активности радикалов при переходе от  $\sim M^\cdot$  к  $\sim MO_2^\cdot$  обусловлена, вероятнее всего, существенным уменьшением влияния структуры молекулы мономера  $M$  на реакционную способность свободного радикала типа  $\sim MO_2^\cdot$  по сравнению с радикалом типа  $M^\cdot$ . Это влияние не распространяется, по-видимому, далее атома кислорода фрагмента  $\sim MO-$  в звене  $\sim MOO^\cdot$ , поскольку направления орбиталей неподеленных пар электронов атомов кислорода перекисей  $O-O$  — взаимно перпендикулярны<sup>121</sup>. В этом, вероятно, заключается также причина сравнительно малого изменения реакционной способности первичных, вторичных и третичных радикалов  $RO_2^\cdot$  в реакции отрыва атомов водорода в зависимости от строения  $R$ <sup>91, 122, 123</sup> (табл. 4).

Расположение мономеров в рядах I и II показывает, что влияние заместителей в этих соединениях на их реакционную способность убывает в следующем порядке:  $-CH_2=CH_2 \simeq C_6H_5- > -CN > -C(O)-CH_3 > -C(O)-OCH_3 \simeq OS(O)-CH_3$ . В одготипных радикальных реакциях присоединения влияние заместителей интерпретируется на основе представления о линейной связи между изменением энергии активации и энергии сопряжения в реагирующих молекулах и радикалах<sup>32, 124</sup>. Такой подход возможен и в случае окислительной полимеризации. Учет других факторов (кроме сопряжения), способных влиять на радикальную активность, в настоящее время еще достаточно сложен<sup>125, 126</sup>. Приемлема также трактовка активности мономеров в окислительной полимеризации с точки зрения влияний, которые заместители оказывают на электронную плотность  $\pi$ -связей. Расчеты распределения электронной плотности в мономерах<sup>127, 128</sup> показали, что  $\pi$ -электронная плотность двойных связей убывает в ряду: стирол  $>$  акрилонитрил  $>$  метилметакрилат  $>$  метилакрилат  $>$  винилацетат. Таким образом, существует соответствие между изменением реакционной способности мономеров в окислительной полимеризации и величиной электронной плотности их  $\pi$ -связей. Такая закономерность согласуется с электроноакцепторными свойствами перекисных радикалов<sup>9, 129</sup>.

Судя по величинам  $k_2/k_6^{1/2}$  и  $k_2$ , непредельные 1,1-дизамещенные соединения структуры  $CH_2=C(CH_3)R$ , как правило, взаимодействуют с кислородом с большими скоростями, чем соответствующие монозамещенные соединения структуры  $CH=CHR$  (табл. 6). Существенный вклад в увеличение отношения  $k_2/k_6^{1/2}$  для  $\alpha$ -метилстирола по сравнению со стиролом вносит снижение значения  $k_6$  соответственно с  $3 \cdot 10^7$  л/моль·сек до  $7 \cdot 10^5$  л/моль·сек (при 50°), что компенсирует уменьшение величины  $k_2$  (см. табл. 2 и 3). Однако введение еще более объемного заместителя в  $\alpha$ -положение к двойной связи (например, в случае  $\alpha$ -фенилстирола) приводит уже к уменьшению величины  $k_2/k_6^{1/2}$  (табл. 2). Введение электроноакцепторного заместителя в  $\beta$ -положение резко снижает скорость окислительной полимеризации:  $\beta$ -бромстирол реагирует с кислородом на два порядка медленнее, чем стирол или  $\beta$ -метилстирол (табл. 2). Введение в *пара*-положение ядра стирола электронодонорных заместителей ( $CH_3$ ,  $CH_3O$  и др.) повышает реакционную способность мономеров, напротив, электроноакцепторные заместители (F,  $NO_2$ ) ее существенно снижают (табл. 5).

Скорость окислительной полимеризации  $\alpha$ -замещенных производных акрилонитрила изменяется следующим образом: метилакрилонитрил  $>$   $>$  этилакрилонитрил  $>$  *n*-пропилакрилонитрил  $>$  изопропилакрилонитрил  $>$  *n*-амилакрилонитрил (табл. 2). Вероятно, эффект сверхсопряжения, возникающий за счет взаимодействия  $\sigma$ -электронов C—H-связей

заместителей с  $\pi$ -электронами сопряженной системы  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{C}\equiv\text{N}$ , возрастает в рассматриваемом ряду, снижая электронную плотность двойной связи.

Установлено <sup>46, 63</sup>, что величина  $k_2/k_6^{1/2}$  и соответственно скорости взаимодействия с кислородом мономерных метакрилатов и акрилатов, так же как и значения констант скоростей роста цепи  $k_2$ , слабо зависят от размера заместителя R в алкоксирадикале эфиров  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{C}(\text{O})\text{OR}$ , где  $\text{R}_1=\text{H}$  или  $\text{CH}_3$ , а  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{19}$  и  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$  (табл. 2 и 3). Вероятнее всего, заместитель R не оказывает существенного влияния на реакционную способность двойных связей и перекисных радикалов акрилатов и метакрилатов. Двойные связи метакриловых эфиров активнее акриловых в реакциях присоединения как радикала  $\sim\text{M}^{\cdot 32}$ , так и  $\text{RO}_2^{\cdot 46}$ . Можно полагать, что вторичные перекисные радикалы строения  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})\text{OO}^{\cdot}$  более реакционноспособны по сравнению с третичными радикалами  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R})(\text{CH}_3)\text{OO}^{\cdot}$  не только в реакции рекомбинации (табл. 6), но также и в реакции присоединения. Антибатное изменение реакционной способности двойных связей и свободных радикалов должно привести к сближению величин  $k_2$  для акрилатов и метакрилатов.

#### V. КИСЛОРОД КАК ИНГИБИТОР РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ <sup>88</sup>

Известно, что кислород является ингибитором полимеризации винильных мономеров <sup>2, 32, 130</sup>. Насыщение мономеров кислородом (воздухом) приводит к снижению скорости полимеризации и появлению индукционного периода. Ингибирование осуществляется в результате высокоэффективной передачи цепи на кислород по реакции  $\sim\text{M}^{\cdot} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MO}_2^{\cdot}$  и медленной регенерации цепи перекисными радикалами  $\sim\text{MO}_2^{\cdot} + \text{M} \rightarrow \sim\text{MO}_2\text{M}^{\cdot}$ , поскольку скорость присоединения радикала  $\sim\text{MO}_2^{\cdot}$  к двойной связи много меньше скорости реакции продолжения цепи  $\sim\text{M}^{\cdot} + \text{M} \rightarrow \sim\text{MM}^{\cdot}$ .

Имеющиеся данные позволяют рассмотреть механизм процесса ингибирования и наметить связь между реакционной способностью мономеров и эффективностью воздействия кислорода на радикально-цепную полимеризацию.

Кислород с чрезвычайно высокими скоростями акцептирует свободные радикалы с неспаренным электроном на углероде, являющиеся носителями цепи в радикально-цепной полимеризации. Значения  $k_1$  для радикалов  $\text{M}^{\cdot}$  бутадиена, стирола и метилметакрилата колеблются в пределах  $2 \cdot 10^6 - 7 \cdot 10^7$  л/моль·сек (при 50°) и слабо зависят от строения радикала (табл. 9). Вообще, для констант скоростей реакции  $\text{R}^{\cdot} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_1} \text{RO}_2^{\cdot}$  в жидкости характерны значения  $k_1 = 10^6 - 10^8$  л/моль·сек <sup>119</sup>. Судя по приведенным величинам  $k_1$ , кислород реагирует со свободными радикалами типа  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}^{\cdot}$  с такими же скоростями, как свободный радикал (для реакции рекомбинации  $2\sim\text{M}^{\cdot} \xrightarrow{k_4}$  и  $2\text{RO}_2^{\cdot} \xrightarrow{k_6}$  типичные величины  $k_4$  и  $k_6$  составляют  $10^6 - 10^7$  л/моль·сек <sup>32, 119</sup>). Такое поведение кислорода объясняется особенностями электронной структуры его молекулы. Кислород в основном электронном состоянии является бирадикалом, у которого имеется  $\sigma-\pi-\pi$ -связывающий осто́в и дополнительно два электрона с параллельными спинами на разрыхляющих молекулярных орбиталях <sup>131, 132</sup>.

Отношение скоростей конкурирующих реакций роста цепи  $\sim M^* + M \xrightarrow{k_3} \sim MM^*$  и передачи цепи на кислород  $\sim M^* + O_2 \xrightarrow{k_4} \sim MO_2^*$  дается выражением  $W_3/W_1 = k_3[M]/k_1[O_2] = \alpha$ . Используя величину  $\alpha$  как критерий, можно оценить вероятность осуществления актов неингибированной полимеризации в присутствии кислорода. Согласно оценочным расчетам, в температурном диапазоне 20—60° для всех винильных мономеров, в том числе для винилацетата и метилакрилата, генерирующих наиболее реакционноспособные радикалы, в условиях насыщения кислородом реакция  $\sim M^* + M \xrightarrow{k_3} \sim M^*$  оказывается подавленной (для бутадиена, стирола и метилметакрилата, по данным табл. 10, величина  $\alpha$  составляет соответственно  $2,8 \cdot 10^{-3}$ ,  $4,4 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-2}$  при 50°).

Таким образом, в индукционный период мономер и кислород реагируют в эквимольных количествах по механизму, представленному элементарными реакциями (0), (1), (2), (6) (в схеме 1), причем скорость расходования кислорода постоянная и имеет нулевой порядок по концентрации  $O_2$ . Кинетика полимеризации, ингибированной кислородом<sup>2, 26, 133</sup>, а также кислородом и антиоксидантами при их совместном присутствии<sup>134—139</sup>, рассматривалась подробно. Диапазон концентраций кислорода, в котором наблюдается максимальное ингибирующее действие  $O_2$  на полимеризацию мономеров, определяется соотношением:  $[O_2] \geq k_3[M]/0,1 \cdot k_1$ . Лишь к концу периода индукции концентрация  $O_2$  падает до таких значений, что величина  $\alpha$  оказывается больше 0,1 и существенными становятся перекрестный обрыв цепи  $\sim MO_2^* + \sim M^*$  и акты гомополимеризации  $\sim M^* + M \xrightarrow{k_3} \sim MM^*$ .

Поскольку эффективность передачи цепи на кислород чрезвычайно высока, то акты роста цепи  $\sim M + M \xrightarrow{k_3} \sim MM^*$  протекают с весьма малой вероятностью, и единственным направлением расходования мономера становится реакция регенерации цепи. В связи с этим кинетический эффект влияния кислорода на полимеризацию мономера определяется соотношением  $W_3$  — скорости роста цепи в отсутствие  $O_2$  к скорости регенерации цепи  $W_2$  (где  $W_3 = (k_3/k_1^{1/2})[M] \cdot W_1^{1/2}$  при  $P_{O_2} = 0$ , а  $W_2 = (k_2/k_6^{1/2}) \cdot [M] \cdot W_1^{1/2}$ , когда обрыв осуществляется на перекисных радикалах:  $2MO_2^* \rightarrow$  обрыв цепи). В случае равенства скоростей инициирования получается  $W_3/W_2 = k_3 \cdot k_6^{1/2}/k_1^{1/2} \cdot k_2$ . В ряду: стирол, акрилонитрил, метилметакрилат, винилацетат, метилакрилат значения  $k_3/k_1^{1/2}$  и  $k_2/k_6^{1/2}$  меняются антибатно (табл. 10) в полном соответствии с тем, что величина  $k_3$  определяется реакционной способностью радикала (гомополимеризация), а  $k_2$  — мономера (окислительная полимеризация). В рассматриваемом ряду соединений отношение  $W_3/W_2$  закономерно возрастает на три порядка, причем торможение полимеризации тем значительнее, чем менее реакционноспособен мономер. Такая закономерность является следствием определяющей роли активности мономеров в окислительной полимеризации. Нарастание торможения полимеризации неизбежно, когда малоактивные перекисные радикалы взаимодействуют со все менее активными мономерами. В гомополимеризации, где ряды активности мономеров и радикалов антибатны, низкая реакционная способность мономера перекрывается высокой активностью радикала<sup>32</sup>.

Таким образом, эффективность ингибирующего воздействия кислорода антибатна реакционной способности мономера в реакции полимеризации. Эта закономерность позволяет прогнозировать влияние кислорода на радикальную полимеризацию по имеющимся в литературе значениям  $k_3/k_1^{1/2}$  и  $k_2$ , приняв стирол в качестве мономера сравнения (поскольку для него  $W_3/W_2 \simeq 1$  в температурном диапазоне 20—70°).

\* \*  
\*

Как следует из приведенного материала, в настоящее время установлены основные элементарные реакции окислительной полимеризации винильных мономеров. Сравнительно полно изучен механизм процесса в случае окислительной полимеризации стирола,  $\alpha$ -метилстирола, метилметакрилата и бутадиена. Исследовалась также кинетика взаимодействия с кислородом ряда других мономеров, однако сведения о константах скорости элементарных реакций остаются чрезвычайно ограниченными. Полученные результаты позволили установить характер связи строения винильных мономеров с их реакционной способностью в окислительной полимеризации, а также выявить особенности поведения кислорода как ингибитора радикально-цепной полимеризации. В целом окислительная полимеризация — пограничная область радикально-цепной полимеризации и окисления — остается еще изученной явно недостаточно. Ощущается острый недостаток данных по химии, кинетике и термодинамике взаимодействия кислорода с непредельными соединениями. Наиболее актуальным является количественное изучение механизма окислительной полимеризации винильных мономеров на больших глубинах превращения, особенно в высоковязких средах, включая превращения в твердой фазе. В сочетании с изучением макроскопической кинетики процесса такое направление дальнейших исследований позволит создать теоретические основы пленкообразования непредельных соединений и даст возможность развернуть работы по стабилизации органических защитных покрытий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. R. Bragton, Film Formation, Film Properties and Film Deterioration, J. Wiley and Sons. N. Y., 1958.
2. G. V. Schulz, G. Henrici, Makrol. Chem., 18—19, 437 (1956).
3. F. R. Mayo, A. A. Miller, J. Am. Chem. Soc., 80, 2493 (1958).
4. С. В. Лебедев, Исследования в области полимеризации двуэтиленовых углеводов, С.-Петербург, 1913.
5. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ Химтеорет., Л., 1935.
6. С. С. Медведев, П. Г. Цейтлин, Ж. физ. химии, 13, 13 (1944).
7. F. A. Bovey, J. M. Kolthoff, Chem. Rev., 42, 491 (1948).
8. C. E. Barns, R. M. Eloffson, C. D. Jones, J. Am. Chem. Soc., 72, 210 (1950).
9. F. R. Mayo, A. A. Miller, G. R. Russell, Там же, 80, 2500 (1958).
10. W. Kern, Makromol. Chem., 1, 199 (1948).
11. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, М., 1960.
12. C. E. Schildknecht, Chimia, 22, 261 (1968).
13. E. H. Farmer, Trans. Faraday Soc., 42, 228 (1946).
14. L. L. Bolland, Quart. Rev., 3, 1 (1949).
15. L. Bateman, Там же, 8, 147 (1954).
16. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
17. Е. Б. Тростянская, В. Н. Мырин, М. М. Гольберг, Лакокрасочн. матер. и их примен., 1975, № 1, 38.
18. Р. С. Астахова, Е. С. Малачевская, О. Х. Авескина, Н. Г. Штанько, Там же, 1973, № 5, 40.
19. Р. А. Барабашина, Л. С. Богуславская, Хим. пром., 1973, № 3, 176.
20. D. G. Hendry, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 9, Intersci. Publ., New-York — London, 1968, p. 807.
21. Э. Дж. Э. Хавкинс, Органические перекиси, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 343.

22. Г. Е. Могилевич, Автореф. канд. дис. Институт истории естествознания и техники АН СССР, М., 1972.
23. A. A. Miller, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 78, 1017 (1956).
24. F. R. Mayo, A. A. Miller, Там же, 78, 1023 (1956).
25. F. R. Mayo, Там же, 80, 2465 (1958).
26. G. Henrici-Olive, S. Olive, Makrol. Chem., 24, 64 (1957).
27. F. R. Mayo, A. A. Miller, J. Am. Chem. Soc., 80, 2480 (1958).
28. F. A. Bovey, J. M. Kolthoff, Там же, 69, 2143 (1947).
29. H. Staudinger, Ber., 58, 1075 (1925).
30. F. Dutka, D. Gal, Intern. J. Appl. Radiation Isotopes, 13, 27 (1962).
31. D. E. Van Sickle, F. R. Mayo, E. S. Gould, R. M. Arluck, J. Am. Chem. Soc., 89, 977 (1967).
32. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
33. М. Е. Пудель, Л. Г. Привалова, З. К. Майзус, И. В. Калечиц, Нефтехимия, 13, 669 (1973).
34. H. Hock, M. Siebert, Chem. Ber., 87, 546 (1954).
35. E. Niki, Y. Kamiya, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1095 (1966).
36. П. Н. Комаров, А. Д. Якушева, Нефтехимия, 15, 860 (1975).
37. F. R. Mayo, I. K. Kastleman, T. Mill, R. M. Silverstein, O. Rodin, J. Org. Chem., 39, 889 (1974).
38. C. H. Bamford, P. R. Morris, Makromol. Chem., 87, 73 (1965).
39. М. М. Могилевич, В. Д. Сухов, Г. В. Королев, Р. Г. Кузовлева, М. А. Коршунов, Высокомолек. соед., А15, 2528 (1973).
40. H. Hock, S. Lang, G. Knaul, Chem. Ber., 83, 227 (1950).
41. V. Gutmann, J. Polymer. Sci., 3, 518 (1948).
42. H. Hock, F. Ernst, Chem. Ber., 93, 2723 (1959).
43. G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc., 78, 1035 (1956).
44. G. A. Russell, Там же, 78, 1041 (1956).
45. L. Dulog, Makromol. Chem., 76, 119 (1964).
46. В. Д. Сухов, Автореф. канд. дис. Ярославский политехнический ин-т, Ярославль, 1975.
47. L. Dulog, W. Vogt, W. Kern, Makromol. Chem., 97, 75 (1966).
48. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, 1702.
49. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 10, 1244 (1969).
50. I. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 43, 2737 (1965).
51. R. Kerber, Z. Electrochem., 61, 1256 (1957).
52. K. C. Smeltz, E. Dyer, J. Am. Chem. Soc., 74, 623 (1952).
53. E. Dyer, O. A. Pickett, S. F. Strause, H. E. Worrdl, Там же, 78, 3384 (1956).
54. E. Dyer, S. C. Brown, R. W. Medeiros, Там же, 81, 4243 (1959).
55. H. C. Bailey, Advances in Chemistry Series, 75, Oxidation of Organic Compounds, ACS Publ., Washington, 1968, v. 1, p. 145.
56. М. М. Могилевич, В. Д. Сухов, Изв. ВУЗов, сер. хим. и хим. технол., 17, 432 (1974).
57. I. A. Howard, Canad. J. Chem., 50, 2298 (1972).
58. S. F. Strause, E. Dyer, J. Am. Chem. Soc., 78, 136 (1956).
59. R. Kerber, Makromol. Chem., 40, 25 (1960).
60. R. Kerber, V. Serini, Там же, 40, 39 (1960).
61. R. Kerber, V. Serini, Там же, 140, 1 (1970).
62. J. Exner, M. Bohdanecky, Chem. Listy, 51, 952 (1957).
63. Е. М. Плисс, А. Л. Александров, М. М. Могилевич, Изв. АН СССР, сер. хим. 1975, 1971.
64. T. O. Craig, E. Tyrrell, J. Polym. Sci., 58, 955 (1967).
65. М. М. Могилевич, В. Д. Сухов, Г. А. Королев, Кинетика и катализ, 15, 541 (1974).
66. М. М. Могилевич, В. Д. Сухов, Ж. прикл. химии, 47, 663 (1974).
67. К. С. Минскер, А. С. Шевяков, Г. А. Разуваев, Ж. общ. химии, 26, 1082 (1956).
68. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Там же, 28, 983 (1958).
69. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., 2, 1239 (1960).
70. V. Gagliotti, D. Site, M. Zenzi, J. Chem. Soc., 1964, 5430.
71. D. Cordischi, M. Zenzi, A. Mele, Trans. Faraday, Soc., 60, 2047 (1964).
72. L. Machacek, F. Cermak, Chem. přůmysl, 15, 484 (1965).
73. A. Pajaczkowski, J. W. Spoors, Chem. Ind., 16, 659 (1964).
74. F. Gozzo, G. Gamaggi, Tetrahedron, 22, 1765 (1966).
75. Э. Ф. Носов, А. М. Маркевич, Высокомолек. соед., 8, 1330 (1966).
76. Э. Ф. Носов, А. М. Маркевич, Там же, 9Б, 385 (1967).
77. I. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 40, 1851 (1962).
78. I. A. Howard, K. U. Ingold, Там же, 43, 2729 (1965).

79. I. A. Howard, K. U. Ingold, Там же, 44, 1113 (1966).
80. В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 225, 283 (1975).
81. В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, Там же, 224, 642 (1975).
82. D. G. Hendry, F. R. Mayo, D. Schuetzle, Ind. Eng. Chem. Product Research and Development, 7, 136 (1968).
83. Ф. Тюдеш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, «Мир», М., 1966, стр. 23.
84. R. A. Turesany, F. Tüdes, Kinetik and Mech. Polyreacts., 3, 31 (1969).
85. В. Д. Сухов, М. М. Могилевич, В. В. Харитонов, Ж. физ. химии, 48, 1051 (1974).
86. J. P. Van Hook, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 80, 779 (1958).
87. G. S. Hammond, J. N. Sen, C. R. Boozer, Там же, 77, 3244 (1955).
88. М. М. Могилевич, Автореф. докт. дис., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1974.
89. D. E. Van Sickle, F. R. Mayo, R. M. Artuck, J. Am. Chem. Soc., 87, 4824 (1965).
90. R. Buckley, M. Szwarc, Там же, 78, 5696 (1956).
91. J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 46, 2661 (1968).
92. W. Kern, J. Stallmann, Makromol. Chem., 7, 199 (1951).
93. W. Kern, A. R. Heinz, J. Stallmann, Там же, 16, 21 (1955).
94. W. Kern, A. R. Heinz, Там же, 16, 81 (1955).
95. W. Kern, H. Jochusch, A. Wolfram, Там же, 3, 209 (1949).
96. C. T. Handy, H. S. Rothrock, J. Am. Chem. Soc., 80, 5306 (1958).
97. D. G. Hendry, F. R. Mayo, D. A. Jones, D. Schuetzle, Ind. Eng. Chem. Product Research and Development, 7, 145 (1968).
98. F. K. Kawahara, J. Am. Chem. Soc., 79, 1447 (1957).
99. А. Л. Клебанский, Р. М. Сорокина, Ж. прикл. химии, 35, 2735 (1962).
100. W. Treibs, Ber., 80, 423 (1947).
101. W. Treibs, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 54, 3 (1952).
102. R. W. Brauer, L. T. Steadman, J. Am. Chem. Soc., 66, 563 (1944).
103. R. R. Allen, F. A. Kummerow, J. Amer. Oil Chem. Soc., 28, 101 (1951).
104. S. B. Davis, E. A. Conroy, N. E. Shakespeare, J. Am. Chem. Soc., 72, 124 (1950).
105. W. Kern, A. R. Heinz, D. Höhr, Makromol. Chem., 18—19, 406 (1956).
106. O. S. Privett, J. Am. Oil Chem. Soc., 36, 507 (1959).
107. А. Б. Гагарина, О. Т. Касаткина, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 214, 132 (1974).
108. L. Dulog, Fette, Seifen, Anstrichmit., 65, 108 (1963).
109. D. G. Hendry, см. <sup>55</sup>, p. 24.
110. G. A. Russell, R. C. Williamson, J. Am. Chem. Soc., 86, 2364 (1964).
111. E. Niki, Y. Komya, N. Ohta, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2312 (1969).
112. C. Chevrier, Rev. Inst. Franc. Petrole, 21, 1488 (1966).
113. H. Schmidt, L. Maempler, Theses: Coll. no Advances in Chemistry Series 75, Oxidation of Organic Compounds, ACS Publ., Washington, 1968, v. 1, p. 42.
114. G. A. Russell, R. C. Williamson, J. Am. Chem. Soc., 86, 2357 (1964).
115. E. Niki, Y. Komya, N. Ohta, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 512 (1969).
116. C. Chevrier, P. Najfa, I. Balaceanu, Bull. soc. chim. France, 1964, 3002.
117. F. R. Mayo, M. G. Suz, T. Mill, I. K. Gastleman, см. <sup>55</sup>, p. 38.
118. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», М., 1971, Приложение.
119. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», М., 1971.
120. L. Young, J. Polym. Sci., 54, 411 (1961).
121. Р. В. Свитыч, О. П. Яблонский, О. П. Бучаченко, ДАН СССР, 204, 401 (1972).
122. J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 44, 1119 (1966).
123. J. A. Howard, K. U. Ingold, Там же, 46, 2255 (1968).
124. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 46, 75.
125. Дж. Шортер, Успехи химии, 40, 2081 (1971).
126. И. Б. Афанасьев, Там же, 40, 385 (1971).
127. T. Yonezawa, T. Higashimura, K. Katagiri, J. Polym. Sci., 26, 311 (1957).
128. Б. Л. Ерусалимский, Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», Л., 1970, стр. 86.
129. А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов, Начала органической химии, т. 2, «Химия», М., 1970, стр. 554.
130. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», М.—Л., 1965, стр. 255.
131. Е. Байер, П. Шретцман, в сб. Структура и связь, «Мир», М., 1969, стр. 276.
132. H. Taube, J. Gen. Phys., 49, 29 (1965).
133. М. М. Могилевич, И. В. Голиков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., A17, 776 (1975).
134. R. G. Caldwell, J. L. Ihrig, J. Am. Chem. Soc., 84, 2878 (1962).
135. W. R. Yares, J. L. Ihrig, Там же, 87, 710 (1965).



- 
136. Г. П. Гладышев, Д. Х. Китаева, В. А. Попов, Е. И. Пеньков, ДАН СССР, 215, 898 (1974).  
137. Н. Н. Творогов, Высокомолек. соедин., А17, 1461 (1975).  
138. Н. Н. Творогов, И. А. Матвеева, А. А. Володькин, А. Г. Кондратьева, А. А. Берлин, Там же, А18, 347 (1976).  
139. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения, М., «Наука», 1974, стр. 78.

Ярославский политехнический институт

---