

УДК 66.095.263 : 541.127 : 541.124

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
И ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ*Курбатов В. А.*

Рассмотрены реакции термического превращения мономеров различных классов, протекающие по двум конкурирующим направлениям, олигомеризации и полимеризации. Проведен кинетический анализ закономерностей образования инициирующих радикалов, низкомолекулярных продуктов (ди-, тримеров) и ингибиравания термической полимеризации акцепторами радикалов. Обсужден механизм основных маршрутов этого процесса и их взаимосвязь.

Библиография — 136 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	865
II. Мономеры винилароматического ряда	866
III. Кислородсодержащие мономеры	875
IV. Мономеры ряда ацетилена	878
V. Диеновые мономеры	879
VI. Этилен	883
VII. Заключение	884

I. ВВЕДЕНИЕ

Термическая полимеризация¹ — это особый тип превращения мономеров; она протекает исключительно под воздействием тепла в интервале относительно низких температур, когда реакции распада углеродного скелета молекул практически не имеют места. Ее продуктами являются полимер и низкомолекулярные соединения — олигомеры (ди-, тримеры) как линейной, так и циклической структуры.

Важность изучения термополимеризации определяется ее практическим и теоретическим значением. Во-первых, термополимеризация представляет собой неотъемлемую составную часть брутто-процесса полимеризации, протекающего при промышленном выделении мономеров, что приводит к образованию полимерных отложений и выходу оборудования из строя. Во-вторых, она является одним из способов синтеза полимеров, например стирола. Поэтому знание детальных особенностей механизма термических превращений мономеров позволит более осознанно и обоснованно осуществлять целенаправленное регулирование этой реакции в зависимости от характера стоящих задач. В теоретическом отношении интерес представляет механизм генерации инициирующих радикалов и олигомеров, особенно шестичленных. Что касается последних, то в литературе на протяжении ряда лет обсуждаются два механизма их образования: синхронный и двухцентровый (бирадикальный).

В связи с этим в обзоре была поставлена цель обобщить и проанализировать литературные данные о термическом превращении различных представителей виниловых и ацетиленовых мономеров, выявить общие закономерности и на этом основании попытаться сформулировать единый механизм рассматриваемого явления. Потребность в данном обзоре обусловлена тем, что несмотря на достаточно большую историю исследований подобных превращений мономеров практически не предпринималось попыток обобщения имеющегося литературного материала, особенно накопленного за последние 20—30 лет. Ввиду того, что реакции цик-

¹ Далее мы будем также использовать термин «термополимеризация» как традиционно сложившийся для обозначения этого явления.

лоприсоединения составляют самостоятельный раздел органической химии, в отношении них мы ограничимся лишь выводами, которые непосредственно касаются темы настоящего обзора.

II. МОНОМЕРЫ ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

1. Стирол и его производные

В ранних работах исследовали лишь образование полимера. Сообщалось о протекании реакций как первого, так и второго порядка по мономеру. Впервые точное значение порядка реакции, равное 2,5, было установлено Флори [1], а затем Мэйо и др. [2—5], а также найдено выражение для скорости инициирования [2]

$$w_i, \text{ моль/л}\cdot\text{с} = 1,32 \cdot 10^6 \exp(-121/RT) [M]^2$$

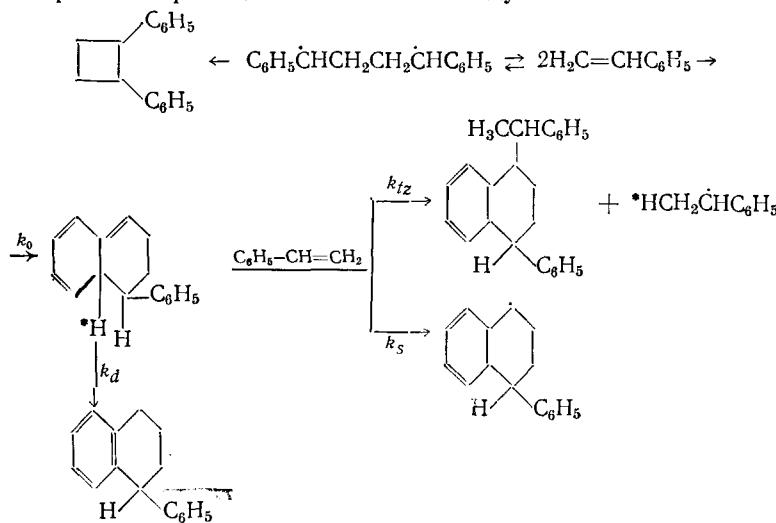
(здесь и далее M — мономер), которое хорошо совпадает с полученным нами по данным работы [1].

Полученное значение порядка реакции интерпретировалось различным образом. Так, считали, что полимеризация инициируется радикалами, образующимися в результате тримолекулярной реакции стирола, тримерным бирадикалом или монорадикалами, возникающими из него (см. [6], с. 9, 59). Однако, как было показано в [6, 7], бирадикалы не могут обеспечить продолжение цепного процесса. Это подтверждается и значением полидисперсности полимера, которое составляет 1,8—2,0 [8], что характерно для монорадикального инициирования. Наконец, специальное генерирование бирадикалов $C_6H_5\dot{C}HCH_2CH_2\dot{C}HC_6H_5$ путем разложения соответствующего тетрагидропиридазина лишь незначительно увеличивало скорость полимеризации стирола [9]. Тримолекулярная реакция считается маловероятной по причине отсутствия кинетического изотопного эффекта при полимеризации β,β' -дидейтеростирола [10].

Качественно новым этапом в развитии теории термической полимеризации явились работы Мэйо [2, 11], в которых наряду с полимером были обнаружены низкомолекулярные продукты L , скорость образования которых подчиняется уравнению второго порядка по мономеру:

$$w_L, \text{ моль/л}\cdot\text{с} = 1,8 \cdot 10^5 \exp(-95/RT) [M]^2$$

Из числа низкомолекулярных продуктов были идентифицированы [11—13] *цис*- и *транс*-дифенилцикlobутаны (ДФЦБ), 1-фенилтетралин (ФТ), 1-фенилфенилэтилтетралин (ФФЭТ). На этом основании Мэйо предложил новый механизм термополимеризации, в соответствии с которым ответственным за образование инициирующих радикалов и олигомеров является первичный продукт, 1-фенил-1,2,3,9-тетрагидрофенантрен (ФТГН), возникающий в результате бимолекулярной реакции стирола, протекающей по типу конденсации Дильтса-Альдера. Совокупность протекающих при этом реакций описывают следующей схемой:



Вытекающие из этой схемы выражения для скоростей инициирования (w_i) и тримеризации (w_{tr})

$$w_i = \frac{k_0 k_s [M]^3}{k_d + (k_s + k_{tr}) [M]} ; w_{tr} = \frac{k_0 k_{tr} [M]^3}{k_d + (k_s + k_{tr}) [M]}$$

соответствуют экспериментально найденным закономерностям. Реакция образования ДФЦБ имеет второй порядок по стиролу и характеризуется энергией активации 104 кДж/моль [12]. Предполагают, что высокая реакционная способность ФТГН обусловлена лабильностью атома водорода H^* [11, 12].

Главными доказательствами такого механизма считают наличие кинетического изотопного эффекта на стадии инициирования при термополимеризации *o*-дидейтеростиролов [14, 15], непосредственную идентификацию ФТГН методом УФ-спектроскопии [16—18], отсутствие среди продуктов превращения бирадикалов, генерируемых из дифенилтетрагидропиридазина, фенилтетралина [19], проявление инициирующей способности некоторыми аналогами ФТГН [20, 21]. Дополнительным аргументом служит способность димеров стирола регулировать молекулярный вес полимера [8, 22—24]; предполагают, что эту роль выполняет ФТГН [25, 26]. Действительно, молекулярный вес полистирола и концентрация ФТГН изменяются во времени антибатно [16, 17], а соединения, моделирующие ФТГИ, способны играть роль передатчика цепи [20, 21].

Из числа производных стирола в реакции термополимеризации исследовали соединения, замещенные как в ароматическом кольце, так и в α - и β -положениях боковой цепи. Вначале рассмотрим производные первого типа. Данные о полимеризации метилстиролов приведены в работах [27—29]. Энергия активации брутто-процесса составляет для *o*-метилстирола, *m*-метилстирола и винилксилола 70, 80 и 70 кДж/моль соответственно. Винилмезитилен не полимеризуется даже в присутствии инициаторов. Термополимеризация *n*-метоксистирола исследовалась в работе [30]. Если предположить, что суммарный порядок реакции также составляет 2,5, то можно получить выражение для скорости инициирования:

$$w_i, \text{ моль/л} \cdot \text{с} = 4,6 \cdot 10^7 \exp(-125/RT) [M]^3$$

Константа скорости инициирования полимеризации *o*-хлорстирола описывается выражением со следующими параметрами: $E_i = 125$ кДж/моль, $A_i = 3,47 \cdot 10^{10}$ л²/моль²·с [31]. Для пентафторстирола $E_i = 84 \div 92$ кДж/моль [32]. Известно немало данных и для других галоген- и алкилгалогенстиролов [33—37], однако отсутствие информации о константах скорости полимеризации не дает возможности вычислить скорость инициирования. Тем не менее можно сделать вывод, что изменение в широких пределах энергий активации (на 37 кДж/моль) и предэкспоненциальных множителей констант скорости (на 5 порядков) для реакций термополимеризации различных стиролов является в основном результатом изменения соответствующих параметров стадий инициирования.

Термополимеризация стиролов, содержащих заместители в боковой цепи, изучена мало. Показано, что α -метилстиролы полимеризуются лишь при высоких давлениях [38]. Наряду с полимером обнаружен линейный ненасыщенный димер α -метилстирола [39]. Из α , β , β' -трифторстирола образуется только перфторцикlobутан [40], а α -бромстирол-1-фенилнафталин [41], различные хлор- и фторстиролы способны лишь к медленной димеризации [42].

2. Другие винилароматические мономеры

Полимеризация винилтиофена (ВТ) и винилфурана (ВФ) изучена в работах [44, 45]. Наряду с полимером образуется димер структуры



, где $X=O$ или S , выход которого соизмерим с выходом полимера. Процесс инициирования характеризуется третьим порядком по мономеру, энергия активации составляет 117 и 125 кДж/моль в случае ВТ и ВФ соответственно. Предэкспоненциальные множители в выражениях для констант скорости полимеризации ВТ и ВФ близки между собой и составляют $9 \cdot 10^2$ л $^{3/2}$ /моль $^{3/2}$ ·с. Полученные данные соответствуют механизму полимеризации, идентичному предложенному Мэйо.

Анализ показывает, что наблюдаемая константа скорости полимеризации почти не зависит от концентрации мономера, а следовательно, стадии превращения промежуточного продукта в тримеры не существует. Это подтверждается обнаружением в низкомолекулярной фракции только димера [45], по выходу которого можно приблизительно оценить константу скорости димеризации. Последняя при 130°С равна $\sim 1,6 \cdot 10^{-6}$ л/моль·с, т. е. соизмерима с константой скорости олигомеризации стирола.

Термополимеризация винилпиридинов (ВП) исследована в работах [32, 46—48]. Для 4-ВП и 2-метил-5-ВП соответственно найдены выражения, описывающие скорость инициирования [46, 48]:

$$w_i, \text{ моль/л} \cdot \text{с} = 9,7 \cdot 10^{11} \exp(-133/RT) [M]$$

$$w_i, \text{ моль/л} \cdot \text{с} = 2,38 \cdot 10^2 \exp(-88/RT) [M]^3$$

Первый порядок, наблюдающийся в случае 4-ВП, вызывает определенные сомнения. Вероятно, здесь сказывается влияние поверхности стекла, отмеченное в [47]. Брутто-константа скорости не зависит от концентрации мономера. Близкое к найденному для 4-ВП значение энергии активации инициирования получено и для 2-ВП [32]. Авторы [46, 48] отдают предпочтение бирадикальному механизму, хотя нельзя исключить возможность образования промежуточного аддукта, подобного ФТГН.

Термополимеризация винилпиридиновых солей в водном растворе протекает по радикально-цепному механизму, при этом скорость реакции пропорциональна $[M]^{2,2}$ [49].

Хотя кинетический анализ полимеризации индена отсутствует, однако показано, что скорость этого процесса ниже скорости полимеризации стирола, а степень полимеризации составляет от 2 до 10, в среднем 4—6 [50]. Скорости реакции при разных температурах, полученные в различных работах, хорошо укладываются на единую аррениусовскую прямую, энергия активации составляет 94 кДж/моль [51—54]. В литературе отсутствуют данные об относительной константе скорости продолжения кинетической цепи ($k_p/k_t^{0,5}$). (Здесь k_p и k_t константы скорости продолжения и обрыва кинетической цепи соответственно). Для ее вычисления мы воспользовались данными [54] по полимеризации индена, инициированной перекисью бензоила. Искомая константа оказалась равной следующему выражению:

$$k_p/k_t^{0,5}, (\text{л/моль} \cdot \text{с})^{0,5} = 3,2 \cdot 10^2 \exp(-33,6/RT)$$

Зависимость степени полимеризации от концентрации инициатора (перекись индена) [55] указывает на то, что регулирование молекулярного веса полимера осуществляется посредством передачи цепи через мономер. Вычисленное значение константы передачи составило 0,1. Этим можно объяснить низкие значения молекулярного веса полимера. Точное концентрационное измерение порядка реакции полимеризации по мономеру не производили, однако по ориентировочной оценке он должен быть больше 2. Если принять его равным 2,5, то предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости инициирования составит 3,8 л 2 /моль 2 ·с, а энергия активации 120 кДж/моль.

По данным разных авторов, энергии активации процессов брутто-полимеризации (цифры, отмеченные звездочкой) и инициирования производных ряда нафталина соответственно составляют: для α -винилнафталина 73^* [56], 71^* [32] и 123 кДж/моль [32], для аценафтилена 129^* и 159^* кДж/моль [32], для β -винилнафталина 76^* кДж/моль и для 6-винилтетрагидронапталина 87^* кДж/моль [56]. Декагидронапталин не полимеризуется при 100°C в течение трех дней [56].

Если порядок по мономеру для стадии инициирования полимеризации α -винилнафталина (α -ВН) равен трем, то на основании данных [56] можно вычислить константу скорости:

$$k_i, \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с} = 4 \cdot 10^3 \exp(-73.0/RT)$$

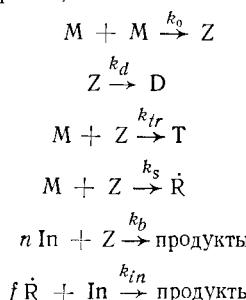
(для расчета использованы константы полимеризации из [57]).

3. Кинетика и механизм ингибирования термической полимеризации стирола акцепторами алкильных радикалов

Закономерности ингибирования термополимеризации имеют ряд существенных отличий по сравнению с инициированной реакцией. Зависимость между концентрацией ингибитора и периодом индукции является чаще всего нелинейной [58—62]. Кинетические порядки реакции расхода акцепторов бывают равны как нулю [60, 63—67], так и единице [64, 67], причем в первом случае значения скорости гибели различных акцепторов могут различаться между собой в несколько десятков раз и значительно превышать скорость инициирования в отсутствие акцепторов [63—69]. Продукты термо- и инициированной реакции зачастую отличны друг от друга.

Так, высокомолекулярный продукт, образующийся при инициированной термополимеризации стирола в присутствии хинонов, представляет собой сополимер стирол — хинон, а в неинициированном процессе — гомополимер стирола [70]. Характерным является образование аддуктов мономера с ингибитором (бензохинон, сера, пикриновая кислота) состава $2:1$ или $2:2$ [71, 72], обладающих линейной структурой димерного стирольного фрагмента.

Подробный кинетический анализ процесса ингибирования термополимеризации показал [72], что указанные особенности обусловлены превращениями промежуточного продукта, возникающего в результате бимолекулярной реакции стирола;



где M , D и T — мономер, димер и тример соответственно, Z — промежуточный продукт, In — ингибитор, n — стехиометрический коэффициент, f — коэффициент акцептирования, \dot{R} — инициирующий радикал. Согласно этой схеме расход ингибитора определяется выражением:

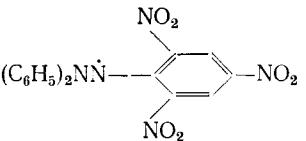
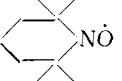
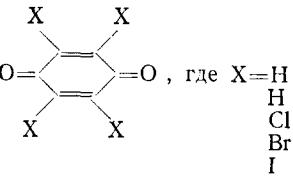
$$-\frac{d [In]}{dt} = k_0 [M]^2 \frac{k_s [M]/f + nk_b [In]}{k_d + (k_{tr} + k_s) [M] + k_b [In]}$$

Ввиду того, что $k_s [M]$ достаточно малая величина, получим:

$$-\frac{d [In]}{dt} \approx \frac{nk_0 k_b [M]^2 [In]}{k_d + k_{tr} [M] + k_b [In]}$$

Таблица 1

Эффективные константы скорости реакции промежуточного продукта с ингибиторами

Ингибитор	<i>t</i> , °C	<i>k</i> ·10 ⁴ , с ⁻¹	Метод определения
Стирол [72]			
	75	1,67	По расходу ингибитора
	80	1,67	по τ
То же	80	1—2	по расходу ингибитора
$(C_2H_5OC_6H_4)_2N\dot{O}$	80	1,15	по τ
$(C_6H_5)_3C\dot{}$	100	0,71	по τ
	70	0,11	по τ
	90	1,00	по расходу ингибитора
	80	0,14	по расходу ингибитора
	80	0,17	по τ
	80	0,36	по τ
Пентафторстирол [64]			
Гальвиноксил	100	0,26	по расходу ингибитора
Радикал Колша	100	0,28	по расходу ингибитора

В зависимости от абсолютной величины отдельных членов, могут реализоваться два предельных случая, когда ингибитор расходуется по закону нулевого порядка со скоростью $nk_0[M]^2$ и W_i/f , либо первого порядка со скоростью, пропорциональной $nk_0k_b[M]^2/k_d + k_{tr}[M]$. Это согласуется с наблюдаемыми на опыте значениями порядка реакции (см. выше), а также свидетельствует о том, что в зависимости от условий и длительности процесса порядок может приобретать и промежуточные (между 0 и 1) значения.

В этой же работе [72] получено уравнение, связывающее период индукции τ с концентрацией ингибитора:

$$\tau = \frac{[In]_0}{nk_0[M]^2} + \frac{k_d + k_{tr}[M]}{nk_0k_b[M]^2} \ln \frac{nk_0k_b[M]^2}{k_d + k_{tr}[M] w_i} [In]_0$$

В зависимости от исходной концентрации ингибитора могут наблюдаться как линейная, так и логарифмическая зависимости τ от $[In]_0$, что и отмечается на практике. Кроме того, приведенное выше уравнение позволяет определять реакционную способность промежуточного продукта относительно акцептора (эффективная константа скорости $k = nk_0k_b[M]^2/(k_d + k_{tr}[M])$), скорость инициирования и нижний порог константы скорости реакции радикалов, ведущих кинетические цепи, с ингибитором.

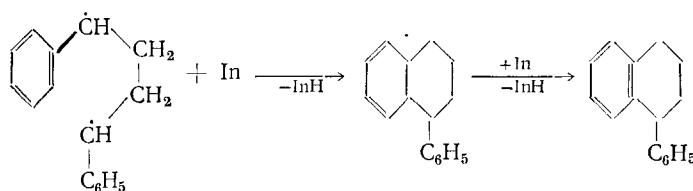
С помощью этого подхода нами рассчитаны значения эффективных констант k скорости взаимодействия промежуточного продукта с различными ингибиторами (табл. 1). Наблюдается удовлетворительное соответствие величин k , вычисленных по периоду индукции и по расходу акцептора. Хорошее совпадение отмечено также для скоростей инициирования w_i и констант скорости ингибиции k_{in} , найденных этим способом [72]. Константа k для различных акцепторов изменяется в пределах одного порядка и имеет максимальное значение в случае стабильных радикалов. Однако имеются исключения: радикал Колша и тетраметил-*n*-бензохинон расходуются со скоростью, близкой к скорости иницииро-

вания, и соответственно взаимодействие с промежуточным продуктом не имеет места. Интересно, что при переходе к пентафторстиролу такая реакция с радикалом Колша становится возможной (см. табл. 1).

Существуют две гипотезы о структуре промежуточного продукта: согласно одной из них он представляет собой ФТГН, согласно другой — бирадикал. Рассмотрим, какая из гипотез в большей мере отвечает данным по ингибированию термополимеризации. Увеличение электроотрицательности атомов галогена в тетрагалогенбензохинонах снижает константу k (константа реакции ρ при этом равна —1) [72]. На этом основании был сделан вывод о существовании стадии электрофильной атаки галогенхинона промежуточным продуктом [72]. Реакции галогенхинонов с углеводородами обычно сопровождаются отрывом атомов водорода. Так, например, аналог ФТГН, 3,4,8,9-тетрагидрофталил при взаимодействии с хлоранилом дает нафталин [73]. Константа скорости в этих случаях имеет максимальное значение для хинонов с наиболее электроотрицательными заместителями [74]. Если промежуточный продукт представляет собой ФТГН, следует ожидать обратного направления изменения константы k при переходе от хлоранила к иоданилу по сравнению с наблюдаемым. По этой же причине исключается протекание процесса по механизму типа Дильса — Альдера.

В случае метильных производных *n*-бензохинона константа k снижается по мере роста числа заместителей, и при наличии четырех метильных групп ее не удается измерить. Подобная тенденция наблюдается и в ряду бензохинон > нафтахинон > антрахинон [71]. Это говорит о том, что в реакции промежуточного продукта с хинонами участвует незамещенный углеродный атом кольца. Количественно данный вывод подтверждается постоянством значений k , отнесенных к одному реакционному центру. Аналогичное изменение реакционной способности метилхинонов обнаружено в реакциях с метильными [75] и стирольными [76] радикалами; при этом удельная константа также остается постоянной.

Поскольку между реакциями хинонов с радикалами и с промежуточным продуктом существует количественная и качественная аналогия, можно полагать, что промежуточный продукт должен иметь радикальную природу, а следовательно, представлять собой бирадикал. Практически невероятно, чтобы константа скорости реакции радикала Колша с промежуточным продуктом увеличивалась на 3—4 порядка при переходе от Н-ФТГН к F-ФТГН (пентафторстирол). Трудно также представить отрыв СН₃-группы дифенилпикрилгидразилом от ФТГН, образующегося из винилмезитиlena [32]. Наконец, недавно было установлено [77], что при введении азотокисного радикала в начале реакции ФТГН не образуется. В то же время константа скорости его гибели в реакции псевдопервого порядка по Z не зависит от концентрации радикала. Следовательно, ФТГН расходуется мономолекулярно, очевидно, изомеризуясь в фенилтетралин, а акцептор реагирует с его предшественником [77]. Несомненно, таким предшественником может являться только бирадикал. В соответствии с этим перенос атома водорода на ингибитор является результатом диспропорционирования; тогда увеличение выхода фенилдигидрофталина в этих условиях [66, 78, 79] определяется реакциями:



Одним из самых убедительных доказательств существования промежуточного продукта типа ФТГН считается переход азотокисных радикалов в ДФПГ в гидроксиламин и гидразин соответственно [66, 78—80]. Однако образование гидроксиламина может происходить и в результате

распада его эфира (продукта рекомбинации) [81]. С другой стороны, количество образующегося гидроксиламина составляет всего 20% от теоретического [80]. Не вдаваясь в детали, отметим, что изменение состава продуктов реакции под воздействием ДФПГ, приводимое в [78, 79], не соответствует образованию интермедиата типа ФТГН, так как в этом случае следовало ожидать аномально завышенных коэффициентов акцептирования. Следовательно, приведенные выше факты не могут рассматриваться как строгое доказательство участия ФТГН в реакции со стабильными радикалами. Против бициклической структуры интермедиата свидетельствуют строение и состав продуктов превращения серы и бензохинона [72].

Таким образом, строение продуктов и кинетика превращения ингибиторов не подтверждают, на наш взгляд, представлений о триеновой структуре промежуточного соединения, а заставляют отдать предпочтение гипотезе о его бирадикальной природе.

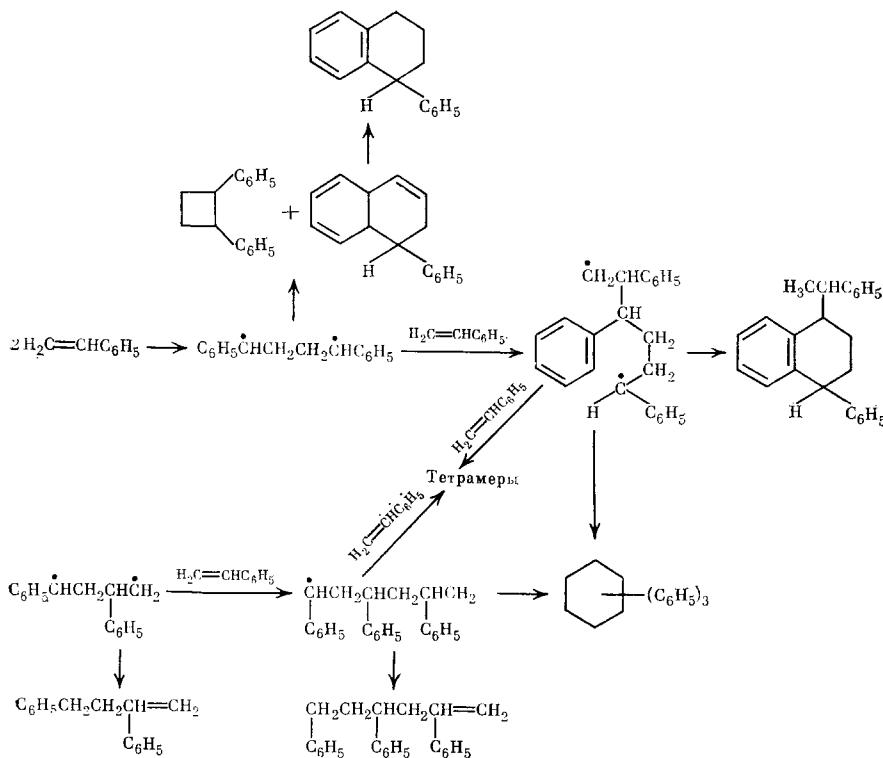
4. Механизм термополимеризации стирола и винилароматических соединений

В связи с тем, что основной экспериментальный материал получен для стирола, вначале проанализируем данные о механизме термополимеризации этого мономера.

Тетралиновые олигомеры (ФТ, ФФЭТ), на образовании которых базируются существующие в настоящее время представления о механизме термополимеризации, не являются единственными низкомолекулярными продуктами этого процесса. Выход их в несколько раз меньше, чем брутто-выход олигомерной фракции. Наряду с ними идентифицированы линейные ненасыщенные ди- и тримеры: 1,3-дифенилбутен-3,1,3,5-трифенилгексен-5 и трифенилциклогексаны [11—13, 82], а в случае α -метилстирола — непредельный линейный димер [46]. Подобное обстоятельство не укладывается в рамки механизма Мэйо. С целью устранения данного противоречия ряд авторов, учитывая присутствие тех же олефиновых соединений в продуктах термического превращения полистирола, предполагает образование их пиролитическим способом в условиях либо хроматографического анализа [13], либо непосредственно полимеризации [11, 12].

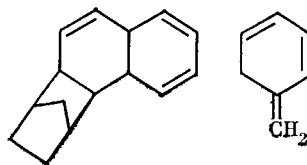
Однако при хроматографировании растворов полистирола в этилбензоле, подвергнутых предварительному термическому воздействию, олигомеры не были обнаружены [72]. Противоречит указанной гипотезе и тот факт, что доля линейных ненасыщенных олигомеров 1,3-дифенилбутена-3 (ДФБ) и 1,3,5-трифенилгексена-5 (ТФГ) падает с ростом концентрации стирола [12]. Отсюда следует, что указанные низкомолекулярные соединения являются не вторичными, а основными продуктами термической полимеризации.

Присутствие всех отмеченных олигомеров между тем легко находит непротиворечивое объяснение в рамках бирадикального механизма. Можно полагать, что олеиновые производные образуются в результате внутримолекулярного диспропорционирования соответствующих ди- и тримерных бирадикалов, циклогексановые — путем их рекомбинации, тетралиновые — путем алкилирования. Кроме того, низшие бирадикалы могут превращаться в высшие при взаимодействии с молекулами стирола, а затем в мономолекулярных реакциях образовывать олигомеры. Это подтверждается присутствием среди продуктов полимеризации тетramerов [12, 82] и согласуется с уменьшением доли выхода ДФБ и ТФГ с ростом концентрации стирола.



Перейдем к обсуждению механизма инициирования. Кинетический изотопный эффект, близкий к 2, найден не только в реакции инициирования, но и в реакции образования тримеров [12]. Скорость гибели ДФПГ при полимеризации пентадейтеростирола также в два раза меньше, чем в реакции с участием недейтерированного мономера. Как мы уже отмечали, этот процесс характеризуется вторым порядком по мономеру и лимитируется стадией образования промежуточного продукта, который, по существующим представлениям, участвует также в реакции инициирования. Поэтому проявление изотопных эффектов в реакции инициирования может быть следствием их наличия на стадии образования промежуточного продукта. Вместе с тем при замене водорода на дейтерий в *ортого*-положениях кинетический изотопный эффект для процесса гибели ДФПГ в случае реакции термополимеризации равен 0,75 [83]. Это говорит лишь о неоднозначном влиянии природы *ортого*-заместителя на процесс образования промежуточного продукта, т. е. данный эффект нельзя считать доказательством механизма генерации свободных радикалов.

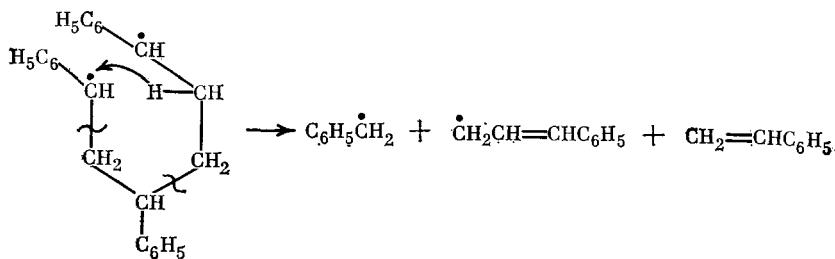
Концентрация ФТГН, устанавливаемая методом УФ-спектроскопии, не остается постоянной в течение нескольких часов [16, 17]. Следовательно, если бы ФТГН являлся ответственным за образование инициирующих радикалов, то и процесс полимеризации не был стационарным. Поэтому авторы [16, 17] считают, что в инициировании принимает участие изомер с аксиальной C_6H_5 -группой, который считается более реакционноспособным, чем другие изомеры. Однако, как мы уже отмечали, этот интермедиат должен образоваться через бирадикал. Наконец, закономерности образования тетралиновых олигомеров предполагают выполнение условия стационарности по всему промежуточному продукту, а не по его доле. Было установлено [20], что такие близкие аналоги ФТГН как соединения вида



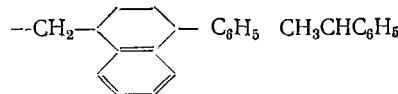
лишь снижают молекулярный вес полимера, не влияя на скорость инициирования. Увеличение последней отмечалось только при использовании весьма отдаленных модельных соединений, которые в принципе сами могут реагировать со стиролом с образованием бирадикалов.

Исходя из структуры промежуточного продукта типа ФТГН невозможно объяснить наличие способности к термополимеризации у пентафторстиrola. Действительно, в этом случае должен происходить отрыв атома фтора от ФТГН под действием молекулы мономера, что весьма сомнительно.

Принципиально важным является наличие инициирующей способности (хотя и слабой) у бирадикалов, образующихся из циклических диазосоединений. Отметим, что типы бирадикалов, участвующих в образовании монорадикалов при термополимеризации, могут быть разными. В этом плане весьма интересны данные работы [84], авторы которой пришли к выводу, что концевыми группами макромолекул являются бензильная и фенилпропенильная. Понятно, что ФТГН не может быть их источником. Также маловероятно, что они возникают при термическом распаде димеров, так как скорость такой реакции должна быть весьма низкой, а димер $C_6H_5CH_2CH_2CH_2=CNC_6H_5$ не обнаружен. Видимо, источником инициирующих радикалов следует считать тримерный бирадикал:



В низкомолекулярных продуктах термополимеризации стирола в присутствии $FeCl_3$ авторы [85] обнаружили следующие фрагменты:



Полагают, что они принадлежат первичным инициирующим радикалам, что служит подтверждением механизма Мэйо. Однако возможны другие способы их образования. Так, фенилтетралиновый фрагмент может возникать при передаче цепи через ФТГН, а фенилэтильный входит в состав тримеров.

Сопоставим имеющиеся данные о полимеризации стирола и других винилароматических соединений. Термическое превращение этих мономеров характеризуется рядом общих черт: образованием димеров родственного строения (винилтиофен, винилфуран), одинаковым порядком реакции инициирования по мономеру, равным 3 (в случае ВТ, ВФ, 2-метил-5-ВП и индена). Отсюда следует, что и в случае винилароматических соединений в образовании инициирующих радикалов принимает участие промежуточный димерный продукт. В принципе им может быть и аддукт, образующийся в результате конденсации Дильса—Альдера. Такая возможность существует для ВФ, ВТ, ВП, β -ВН, однако ее ре-

лизация в случае индена, аценафтилена, α -ВН представляется весьма проблематичной, так как требует протекания довольно сложных стадийных перегруппировок. Поэтому можно полагать, что механизм термополимеризации всех винилароматических мономеров должен быть единым.

Таким образом, бирадикальный механизм позволяет объяснить большинство экспериментальных данных, в том числе и те, которые не укладываются в рамки механизма Мэйо.

III. КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ

1. Акрилаты

Кинетические данные о бимолекулярных реакциях инициирования полимеризации акрилатов в массе, полученные в различных работах или вычисленные нами на основании опубликованных результатов, представлены в табл. 2. При анализе данных табл. 2 обращает на себя внимание

Таблица 2

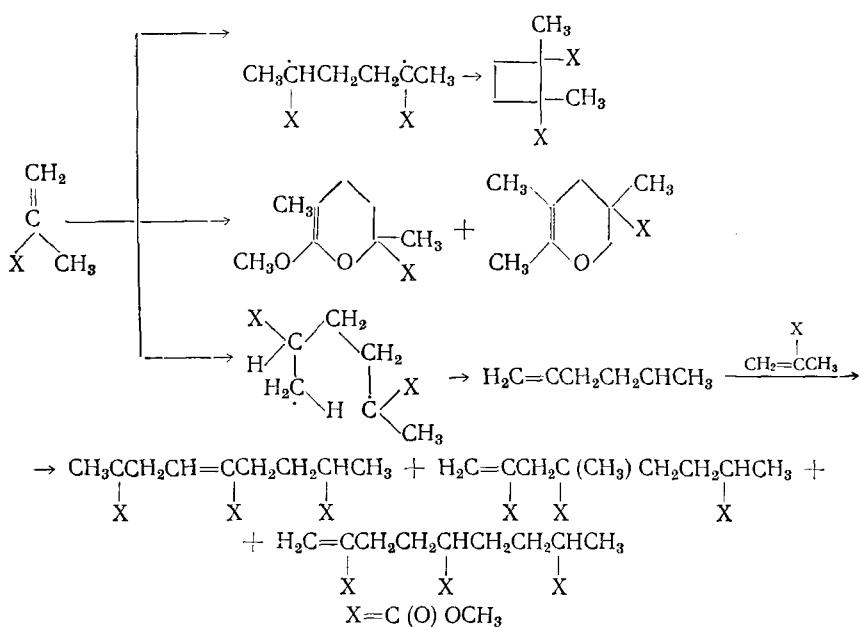
Кинетические параметры процесса инициирования термополимеризации акрилатов

Мономер	A_i , л/моль·с	E_i , кДж/моль	t , °С	ω_i , моль/л·с	Ссылки
Бутилметакрилат	—	—	80	$3 \cdot 10^{-12}$	[86]
Метилакрилат	—	—	80	$5,3 \cdot 10^{-12}$	[86]
Метилметакрилат	0,36	92	90	$1,7 \cdot 10^{-12}$	[87]
»	—	—	90	$1,7 \cdot 10^{-12}$	[86]
»	$1,1 \cdot 10^{-4}$	84	90	10^{-16}	[1]
»	—	—	0	$6,3 \cdot 10^{-13}$	[88]
Этилметакрилат	$10^{3,17}$	138,3	90	$1,5 \cdot 10^{-15}$	[89]
Метилметакрилат	$10^{3,17}$	138,3	90	$1,5 \cdot 10^{-15}$	[89]
α -Хлоракрилат	$10^{6,96}$	148	80	$1,2 \cdot 10^{-15} *$	[89]
β -Хлоракрилат	$10^{6,3}$	158	80	$7,9 \cdot 10^{-18} *$	[89]

* Бимолекулярные константы скорости инициирования.

мание факт невоспроизводимости скорости инициирования для метилметакрилата (ММА). Полагают [88], что это может быть обусловлено генерацией ингибитора в ходе термической реакции. Действительно, скорость роста вязкости при достаточно низкой конверсии уменьшается по мере протекания процесса. Анализ показывает, что ее обратное значение хорошо укладывается на линейную зависимость от времени. Это соответствует сделанному в [88] предположению. Скорость инициирования полимеризации MMA при 0°С [88] является достаточно высокой (см. табл. 2). Согласно гипотезе, высказанной в работе [90], это может быть обусловлено ускоряющим действием примесей, чистый же MMA полимеризуется с низкой скоростью. Однако в таком случае следовало бы ожидать иной зависимости скорости роста вязкости от времени.

По данным табл. 2, α -заместители (Н, CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9) не показывают существенного влияния на ω_i . Исключение составляет Cl, введение которого в α -положение приводит к увеличению скорости инициирования полимеризации. Абсолютные значения скоростей инициирования, приводимые в работах [86, 87] и [89], различаются между собой на три порядка. Вероятно, это объясняется отмеченными выше причинами. Из низкомолекулярных продуктов обнаружены димеры трех типов, а также линейные тримеры, образующиеся предположительно по следующему механизму:

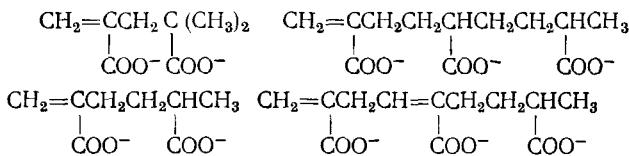


Основным продуктом является димер линейного строения, бимолекулярная константа скорости образования которого равна [91—94]:

$$k, \text{ л/моль}\cdot\text{с} = 1,3 \cdot 10^{13} \exp(-107,2/RT)$$

Инициирование осуществляется в результате распада димерного бирадикала.

При полимеризации солей метакриловой кислоты в твердой фазе идентифицированы следующие продукты [95]:



Предложен механизм реакции, согласно которому предполагается образование на первой стадии бирадикалов [95].

Ингибиование термополимеризации акрилатов стабильными азотокислыми радикалами — диэтоксидифенилазотокисью (I), 2,2', 6,6'-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксилом (II), 2,2', 6,6'-тетраметил-4-бензоилпиперидин-1-оксилом (III) изучено в работе [86]. Во всех случаях, за исключением метилакрилата, зависимости τ от $[In]_0$ имеют нелинейный характер и подобны соответствующей зависимости, найденной для стирола. Результаты обработки этих данных по методу [72] представлены в табл. 3. В целом наблюдается удовлетворительное совпадение значений констант, вычисленных для разных условий. Исключение составляет значение для полимеризации бутилметакрилата, ингибиованной соединением (II). В то же время значения w_i , полученные при использовании (I) и (II), хорошо совпадают. Наблюдаемая для пары метилакрилат — (I) линейная зависимость τ от $[In]_0$ свидетельствует о том, что радикал расходуется по закону нулевого порядка. Константа скорости процесса составляет $6,75 \cdot 10^{-9}$ моль/л·с. Эта величина почти на три порядка превышает скорость инициирования, найденную в опытах с (III), и поэтому должна представлять собой произведение $nk_0[M]^2$.

Значение константы $k_{i,n}$ для процесса с участием MMA сильно завышено по сравнению с найденным в инициированном режиме, а величина w_i соответствует полученной в [89]. Значения k для MMA и других мономеров этого ряда близки между собой. Это может быть связано с эффектами сильного вторичного ингибиования в цепном процессе, или

Таблица 3

Скорости инициирования и константы скорости ингибирования полимеризации акрилатов азотокисмыми радикалами (вычислено по данным [86])

Радикал	k_{in} , л/моль·с	k_{in}^* , л/моль·с	w_t , моль/л·с	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹
Бутилметакрилат, 80° С				
(I)	$2,4 \cdot 10^6$	$5,7 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	2,7
(II)	$0,3 \cdot 10^6$	$30 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	0,60
Метилакрилат, 80° С				
(I)	$4,8 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$\leq 0,1$ (88° С) 1,5
Метилметакрилат, 90° С				
(II)	$460 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^{-15}$	0,42

* Константа скорости ингибирования, найденная в условиях инициированной полимеризации [86].

с генерацией «внутреннего» ингибитора, реагирующего с алкильными радикалами, о чём говорилось выше. Интересно, что эта особенность характерна только для ММА.

Совокупность данных, полученных при анализе закономерностей ингибирования, состава и структуры низкомолекулярных продуктов, свидетельствует о том, что при термополимеризации акрилатов образуется промежуточное соединение, которое превращается мономолекулярно, реагирует с молекулами ингибитора и мономера. Для рассматриваемого случая таким интермедиатом может быть только димерный бирадикал. По аналогии со стиролом образование тримеров в приведенной выше схеме можно представить как результат его взаимодействия с мономером и последующего мономолекулярного диспропорционирования.

2. Винилацетат

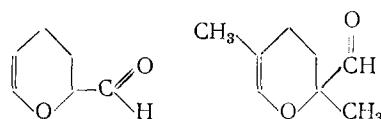
Расчеты на основе данных работы [96] показывают, что наилучшее совпадение брутто-констант скорости полимеризации достигается, если принять кинетический порядок по мономеру равным 2,5. Тогда можно получить следующее выражение для скорости инициирования (при 80–110°C):

$$w_i, \text{ моль/л} \cdot \text{с} = 4,8 \cdot 10^{18} \exp(-167,2/RT) [M]^3$$

Оно близко к найденному в работе [1] другим методом. Значит, образование инициирующих радикалов при термополимеризации винилацетата осуществляется с участием молекул мономера.

3. Акролеин, метакролеин, акриловая кислота

Первичными продуктами превращения альдегидов являются соответствующие дигидронираны, образующиеся в результате 2,4-цикlopри- соединения [97—100]:



Акриловая кислота дает линейный ненасыщенный димер, акроил-гидракриловую кислоту [99]. В присутствии гидрохинона образуется только димер акролеина [99]. Энергия активации термополимеризации составляет 65,4 кДж/моль. При наличии аминного ингибитора (структура и концентрации которого не сообщаются) она увеличивается до

118,8 кДж/моль [98]. На этом основании был сделан вывод, что ингибитор проявляет свое действие на стадии образования димера [98].

Если реакция протекает в ингибиранном режиме, то прирост наблюдаемой энергии активации должен составлять $0,5(E_i+E_t)-E_{in}$, где E_i , E_t , E_{in} — энергии активации реакций инициирования, обрыва цепей и взаимодействия радикалов с ингибитором. При $E_{in} \sim 15 \div 25$ кДж/моль величина E_i , вычисленная на основании экспериментов с участием и без участия ингибитора оказывается равной 120 \div 140 кДж/моль (значения E_p и E_t взяты из [101]). Это означает, что термополимеризация акролеина протекает по радикально-цепному механизму, а сопутствующим процессом является димеризация.

IV. МОНОМЕРЫ РЯДА АЦЕТИЛЕНА

Среди продуктов термополимеризации винилацетилена обнаружены [102] дизтинилциклогексан и полимер, который по последним данным представляет собой полиен [103, 104]. Кинетические исследования выполнены на примере этинилароматических соединений: фенилацетилена (ФА), 2-метил-5-этинилпиридин [105, 106], 3-этинилфенилфенилового эфира [107].

Помимо полимера среди продуктов реакции с участием ФА обнаружены 1,3,5- и 1,2,4-трифенилбензолы (ТФБ) [106], выход которых в

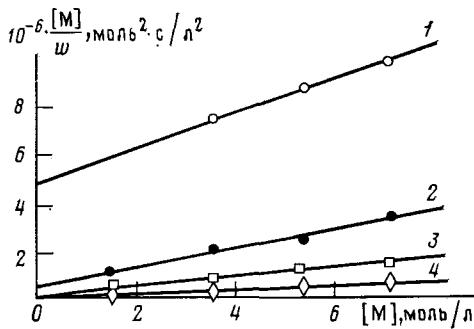


Рис. 1

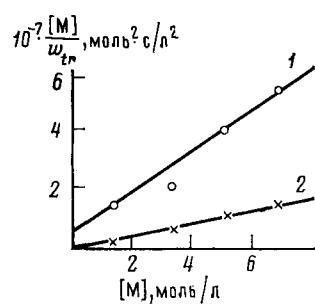


Рис. 2

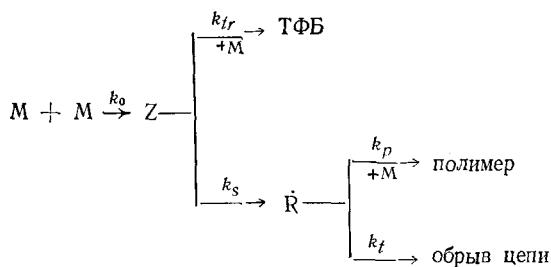
Рис. 1. Зависимость наблюдаемой обратной константы скорости третьего порядка при полимеризации фенилацетилена от его концентрации при температурах: 1 — 125, 2 — 140, 3 — 155, 4 — 170°C (по данным [106])

Рис. 2. Зависимость обратной константы скорости третьего порядка образования 1,2,4- (1) и 1,3,5-трифенилбензола (2) при 140° от концентрации фенилацетилена (по данным [106])

сумме составляет $\sim 10\%$. Поскольку брутто-скорость полимеризации описывается кинетическим уравнением, порядок которого близок ко второму, предполагают, что инициаторами являются бирадикалы, точнее один из изомеров, образующихся при соединении двух молекул мономера по типу «хвост к хвосту», так как при этом ожидается меньшая энергия активации; ТФБ возникает в результате взаимодействия бирадикалов с молекулой мономера [106].

Анализ данных работы [106] показывает, что как для ФА, так и для этинилпиридинина наблюдаемая константа скорости полимеризации, вычисленная при условии, что реакция имеет второй порядок, не является постоянной и зависит от концентрации мономера. При этом хорошо выполняется зависимость $[M]^3/w = a + b[M]$, где a и b постоянные (рис. 1). Подобный результат противоречит механизму инициирования полимеризации бирадикалами. Проведенный нами анализ кинетических схем показывает, чтоmono- и бимолекулярной гибели бирадикалов должен соответствовать не второй, а более высокий или более низкий порядок по мономеру. Отсюда на основании найденного на опыте значения по-

рядка реакции и зависимости константы скорости от концентрации мономера следует вывод, что реакция инициирования включает в себя образование промежуточного продукта Z. На этом основании можно предположить, что механизм полимеризации описывается следующей схемой:



В соответствии с этой схемой, промежуточный продукт в мономолекулярной реакции дает инициирующие радикалы, а в бимолекулярной — ТФБ. Обрыв цепи происходит линейно, как установлено в [107].

В условиях стационарности по Z и \dot{R} выражения для скорости полимеризации и тримеризации имеют вид:

$$w = \frac{k_0 k_p k_s [M]^3}{k_t (k_s + k_{tr} [M])} \quad (1)$$

$$w_{tr} = \frac{k_0 k_{tr} [M]^3}{k_s + k_{tr} [M]} \quad (2)$$

Видно, что первое из них совпадает с найденным эмпирически.

Обработка по второму уравнению данных о скорости образования изомеров ТФБ, которые можно вычислить из результатов [106], подтверждает справедливость предложенного механизма (рис. 2). Различие тангенсов углов наклона линейных зависимостей на рис. 2 свидетельствует о неодинаковой скорости генерации предшественников разных изомеров ТФБ. Константа k_s равна $1,5 \cdot 10^{-7}$ л/моль·с для 1,2,4-ТФБ и $5 \cdot 10^{-7}$ л/моль·с для 1,3,5-ТФБ. Прямая, соответствующая 1,3,5-ТФБ, пересекает ось ординат вблизи нуля; следовательно, величина k_s/k_{tr} исчезающе мала. Таким образом, промежуточный продукт, предшествующий 1,3,5-ТФБ, не участвует в реакции инициирования. Для 1,2,4-ТФБ эта величина, оцененная по данным о кинетике как полимеризации, так и тримеризации, составляет 5—6 моль/л.

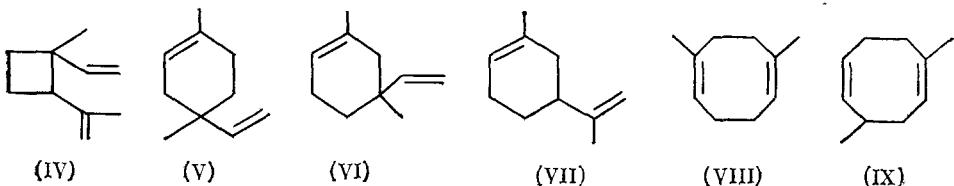
Что касается природы промежуточного продукта, то не вызывает сомнения, что он представляет собой бирадикал. Так, при термополимеризации ФА в присутствии спиновых ловушек удалось методом ЭПР зарегистрировать два типа парамагнитных частиц [108]. Анализ спектров позволил сделать вывод, что они возникают в результате акцептирования полимерного монорадикала и бирадикала.

V. ДИЕНОВЫЕ МОНОМЕРЫ

1. Производные бутадиена и циклические диены

Большинство публикаций, касающихся термических превращений углеводородов ряда дивинила, относится к исследованию низкомолекулярных циклических продуктов, образующихся в результате 2+4-цикло-присоединения. Кинетика полимеризации исследована лишь в немногочисленных ранних работах и весьма ограниченно. Мы остановимся здесь на данных, представляющих принципиальный интерес.

Термические превращения диеновых углеводородов ряда дивинила сопровождаются образованием полимера и димеров трех основных типов: производных циклобутана, винилциклогексена-3 и циклооктадиена-1,5. Из самого дивинила образуется в основном 1-винилциклогексен-3 и 4—5% 1,2-дивинилциклобутана [109]. Изопрен дает все возможные димеры [110, 111]:



Низкомолекулярными продуктами превращения *цис*-пиперилена являются только шести- и восьмичленные димеры, а *транс*-пиперилен образует 80% четырехчленных продуктов [111]. Димер дизопропенила представляет собой исключительно диметил-4,6-диментен [112].

Полимеризация метилзамещенных алленов приводит к получению диметиленцикlobутанов, которые участвуют далее во вторичных реакциях [113]. Циклопентадиен димеризуется с энергией активации 69 кДж/моль, причем реакция обратима [111, 114]. В незначительном количестве образуются тримеры, в результате циклоприсоединения мономера к димеру [115]. Циклогексадиен превращается по двум маршрутам: димеризации и полимеризации [116].

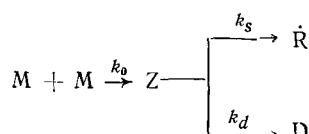
Реакция полимеризации всех изученных диенов имеет второй порядок по мономеру. Этот порядок сохраняется и при проведении реакции в диметилформамиде [117]. Результаты кинетических исследований приведены в табл. 4. Так как брутто-полимеризация является реакцией вто-

Таблица 4
Кинетические параметры реакций образования полимеров (Р)
и димеров (Д) из диеновых мономеров

Мономер	Продукт реакции	E , кДж/моль	A , л/моль·с	Ссылки
Изопрен	(VII)	94	$1,8 \cdot 10^7$	[118]
»	(V) + (VI) *	90	$1,4 \cdot 10^6$	[118]
»	D	104	$7,9 \cdot 10^7$	[119]
»	P	78,6	$3,4 \cdot 10^7$	[118]
Дизопропенил	D	92	$2,1 \cdot 10^6$	[118]
»	P	73	$2,2 \cdot 10^3$	[118]
<i>цис</i> -Пиперилен	D	93	$2,1 \cdot 10^5$	[111]
<i>транс</i> -Пиперилен	D	81,5	$8,7 \cdot 10^4$	[111]
Циклопентадиен	D	62	$4,0 \cdot 10^5$	[111]
1,2-Диметилаллен	D	116	$3,4 \cdot 10^7$	[113]
Циклогексадиен-1,3	D	86	$4 \cdot 10^4$	[116]
»	P	96,5	$1,7 \cdot 10^5$	[116]

* В [118] этот продукт назван вторым димером. По данным [110], это смесь (V)+(VI).

рого порядка, можно сделать вывод, что инициирование представляет собой бимолекулярный процесс. Полагая, что энергия активации бимолекулярного обрыва кинетических цепей (E_i) близка к 8 кДж/моль, а $A_i = 10^7 \div 10^8$ л/моль·с, как и для большинства мономеров, получаем для изопрена $E_i \approx 92$ кДж/моль и $A_i \approx 8 \div 80$ л/моль·с, а для дизопропенила 88 кДж/моль и $0,1 \div 1$ л/моль·с соответственно. (Значения констант k_p взяты из [16, с. 120] и [127, с. 342]). Так как найденные предэкспоненциальные множители A_i имеют достаточно низкие значения, можно полагать, что константа скорости инициирования является эффективной. Это возможно только в том случае, если образование радикалов протекает через промежуточный продукт Z , конкурентно превращающийся также, например, в димеры. Механизм превращения формально можно представить схемой:



Согласно этой схеме, скорость инициирования определяется выражением:

$$\omega_i = k_0 k_s [M]^2 / (k_s + k_d)$$

Тогда, полагая $k_s \ll k_d$ и принимая $E_d \approx 84 \div 92$ кДж/моль, $A_d \approx 10^6 \div 10^7$ л/моль·с, получаем $E_s - E_d \approx 0$, $A_s/A_d \approx 10^{-6} \div 10^{-4}$. Следует отметить, что концентрационных измерений порядка реакции инициирования не производилось; не исключено, что он составляет 2,5, а константа скорости k_s фактически характеризует бимолекулярный процесс.

По нашему мнению, промежуточный продукт представляет собой ни что иное, как бирадикал. Образование бирадикалов при термополимеризации диенов подтверждается существованием четырехчленных циклических димеров. Установлено [119], что при димеризации изопрена объем переходного состояния на 21—23 см³/моль больше объема димера. Переход от шестичленных циклов к соответствующим линейным углеводородам сопровождается таким же увеличением удельного объема. На этом основании был сделан вывод, что промежуточный продукт действительно представляет собой бирадикал. Димеризация 1,4-дидейтеро-бутадиена сопровождается уменьшением стереоспецифичности диенофильного компонента на 10% [121].

2. Хлоропрен

Термополимеризация хлоропрена сопровождается образованием продуктов того же типа, что и в случае других 1,3-диенов, а именно соединений, соответствующих дивинилциклогексану (Х) [122], двум изомерам винилциклогексена (XI) и циклооктадиену [123]. Преобладают первые два продукта при высоких температурах (95°C) происходит изомеризация соединения типа (Х) в (XI). Полимер представляет собой линейный *цикло*-полихлоропрен [124]. Димеры и полимер образуются в соответствии с законом второго порядка с равными скоростями и энергиями активации; последние мало отличаются для 4- и 6-членных изомеров и составляют 84—86 кДж/моль [124, 125]. Типичные ингибиторы подавляют образование полимера, но не влияют на димеризацию [124], причем ДФПГ переходит при этом в соответствующий гидразин.

Однако ряд существенных отличий заставляет рассматривать механизм процесса термополимеризации хлоропрена как сугубо специфический, отличный от механизма превращения прочих диенов. По окончании индукционного периода, связанного с исчерпанием ингибитора, концентрация димеров падает, стремясь к значению ~ 1 масс.%, тогда как образование полимера протекает с постоянной скоростью [125]. Если проводить реакцию без ингибитора, то концентрация димеров увеличивается от некоторой исходной величины до предельной, также близкой к 1 масс.%. Указанные факты позволили авторам работы [124] сделать необычный вывод, что полимер образуется исключительно из димеров; правильность его не вызывает сомнения.

Основное влияние на скорость полимеризации оказывает способ предварительной обработки мономера, в частности, степень освобождения его от кислорода и восстановления. Димеры хлоропрена не полимеризуются, однако введение мономера делает этот процесс возможным. Авторы [125] предположили, что инициатором полимеризации является некая окисленная форма мономера, не определяемая как перекись. Зависимость между скоростями полимеризации и инициирования хлоропрена (последнюю оценивали по расходу ДФПГ) характеризуется наличием различных участков A , B и C (рис. 3), существование которых объясняют следующим образом [125]. При тщательном удалении кислорода концентрация катализирующих частиц Y мала, и скорость полимеризации меньше скорости димеризации. Действительно, на участке A сумма концентраций димеров и полимера приблизительно равна концентрации димеров, образующихся в присутствии ингибитора. На

участке *B* скорость полимеризации постоянна и равна скорости димеризации в присутствии ингибитора, независимо от скорости инициирования. Это означает, что $[Y]$ велика и скорость превращения димеров в полимер много больше скорости их образования. Для получения участка кривой *C* был использован мономер, подвергнутый контакту с кислородом, и рост скорости полимеризации в этом интервале бесспорно связан с влиянием полиперекиси [126].

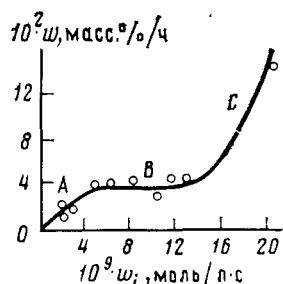
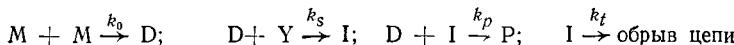


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации хлоропрена от скорости инициирования при 35°С [125]

Наиболее вероятным нам представляется следующий механизм:



Текущую концентрацию димеров можно найти по уравнению, вытекающему из приведенной выше схемы:

$$0,5 \left(\frac{k_t}{k_0 k_p k_s [Y] [M]^2} \right)^{0,5} \ln \frac{([D]_{ct} + [D])([D]_{ct} - [D]_0)}{([D]_{ct} - [D])([D]_{ct} + [D]_0)} = t \quad (3)$$

(Здесь $[D]_{ct}$ — стационарная концентрация димера).

Расчет по этому уравнению изменения концентрации димеров как в опытах с ингибитором, так и без него позволяет получить линейные зависимости, изображенные на рис. 4. Во втором случае знак функции

$$F = \ln \frac{([D]_{ct} + [D])([D]_{ct} - [D]_0)}{([D]_{ct} - [D])([D]_{ct} + [D]_0)}$$

является отрицательным. Поскольку из приведенных данных нельзя точно оценить величину $[D]_{ct}$ мы приняли ее равной $\sim 1\%$. Если она равна $\sim 1,5\%$, то знак F становится положительным. Очевидно, авторы [125] использовали образцы мономера с различной концентрацией $[Y]$, которая определяет величину $[D]_{ct}$. Принципиально важным является выполнение формальных зависимостей, которое свидетельствует также о том, что $[I] \ll [Y]$.

В рамках приведенной выше схемы скорость полимеризации описывается выражением:

$$w = \frac{k_p k_s}{k_t} [Y] [D]^2 \quad (4)$$

Подставляя в уравнение (4) выражение для текущей концентрации димеров, получаем

$$w = \frac{k_p k_s}{k_t} [Y] [D]_{ct} \left(\frac{\beta e^{-\alpha t} - 1}{\beta e^{\alpha t} + 1} \right)$$

где

$$\alpha = 2 \left(\frac{k_0 k_p k_s [Y] [M]^2}{k_t} \right)^{0,5}; \quad \beta = \frac{[D]_{ct} + [D]_0}{[D]_{ct} - [D]_0}$$

Так как $[D]_{ct} = \left(\frac{k_0 k_t [M]^2}{k_p k_s [Y]} \right)$, то при больших $w = k_0 [M]^2$.

Решающее значение для механизма термополимеризации хлоропрена имеют два вопроса: а) природа катализирующей частицы и активного центра; б) механизм раскрытия цикла. На эти вопросы пока трудно дать определенный ответ.

Исходя из того, что ингибирующее действие оказывают вещества, склонные к гомолитическим превращениям, можно предположить, что I имеет радикальную природу, а дифенилпикрилгидразин образуется в результате реакции диспропорционирования. Тогда при взаимодействии димера и Y должен образоваться весьма специфический радикал, реагирующий с димером, но не с мономером. Равенство скоростей димеризации и полимеризации предполагает либо участие во втором процессе димеров всех типов, либо установление между ними равновесия, осуществляемого через общий промежуточный продукт. Существует мнение, что перегруппировка Коупа проходит через образование бирадикала [121]. Это может быть объяснением наблюдаемых особенностей полимеризации, хотя механизм стабилизации бирадикалов катализирующей частицей не ясен.

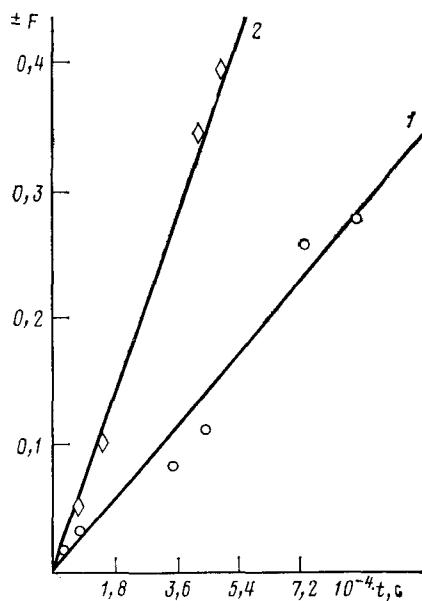


Рис. 4. Полулогарифмические аноморфозы кинетики установления стационарной концентрации хлоропрена (при 35° С): 1 — расчет по накоплению димера, 2 — расчет по расходу димера (по данным [125])

3. Дивинилсульфид

Элементарные звенья макромолекул полимера, образующегося из дивинилсульфида, имеют тиофановую структуру [127]. Порядок брутто-реакции полимеризации по мономеру равен 2, 1, а энергия активации составляет 50,2 кДж/моль. По данным [127] можно оценить энергию активации термического инициирования (62 кДж/моль) и предэкспоненциальный множитель для константы скорости ($\sim 10^3$ л/моль·с).

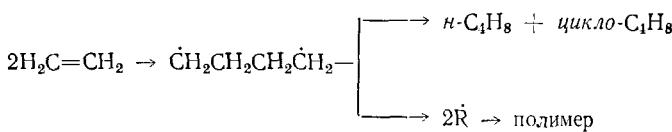
VI. ЭТИЛЕН

Термические превращения этилена исследовали в газовой и жидкой фазах. При температуре менее 400° С протекает в основном полимеризация (см. [128], с. 125). В качестве первичных продуктов реакции обнаружено 31,7% бутенов, 12,6% циклобутана, а также пропилен и высшие олефины. Энергия активации образования низших углеводородов составляет 475 кДж/моль. Кинетический порядок по этилену в реакции полимеризации при достаточно больших степенях превращения близок к двум, однако на начальных стадиях он составляет 2,3÷2,5 [129].

Полимеризация этилена в растворе нафталина характеризуется кинетическим порядком 2,6, энергией активации 170 кДж/моль и предэкспоненциальным множителем $10^{10,1}$ л/моль·с [129]. Авторы [129] полагают, что найденный порядок реакции определяется стадией образования промежуточного продукта. По мнению автора [128], инициирующие радикалы возникают при переносе атома водорода от одной молекулы этилена к другой. Наблюдаемая энергия активации стадии инициирования соответствует этому предположению, однако нельзя исключить возможность образования интермедиата в виде тетраметиленового бирадикала [128].

Из [129] можно сделать вывод, что порядок по этилену в реакции инициирования равен 3. Тогда: $w, \text{ моль/л}\cdot\text{с} = 10^{15} \exp(-272/RT) [M]^3$

Учитывая, что рассматриваемая реакция имеет третий порядок, а также приняв во внимание факты образования циклобутана и бутиленов, ее механизм можно представить в виде следующей схемы, включающей в себя тетраметиленовый бирадикал:



Трифтормолекулярные и тетрафторолеин дают только соответствующие циклобутановые производные [130].

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования термической полимеризации мономеров различных классов позволяет сделать некоторые общие выводы относительно механизма этой реакции.

Низкомолекулярные продукты данного процесса могут быть различными, однако, как правило это димеры. Фенилацетилен образует только тример. Смеси различных димеров и тримеров возникают из стирола и ММА, обнаружены также тетрамеры.

Полимеризация всех мономеров, за исключением хлоропрена, протекает по классическому радикально-цепному механизму. Генерация инициирующих радикалов осуществляется через промежуточный продукт, который в большинстве случаев представляет собой бирадикал. Хотя для стирола и предполагают образование в качестве интермедиата ФТГИ, ряд результатов противоречит этой гипотезе. Вероятно, не имеет смысла предполагать для этого мономера, не обладающего какими-то аномальными свойствами, свой особый исключительный механизм. Третий порядок стадии инициирования по мономеру свидетельствует о том, что к образованию радикалов приводит взаимодействие димерного бирадикала с мономером, который далее распадается, давая, например в случае стирола, бензильный и фенилпропенильный радикалы. Судя по достаточно низким величинам предэкспоненциальных множителей в выражениях для константы скорости инициирования, третий кинетический порядок следует ожидать для ММА, изопрена, дизопропенила, индена и дивинилсульфида. Первичный бирадикал при этом преимущественно превращается в димер, что подтверждается в ряде случаев либо отсутствием тримеров, либо их малым выходом. Если же в значительной степени протекает конкурентная реакция бирадикала с мономером, то порядок реакции может стать ниже третьего, вплоть до второго. Для установления истинного порядка требуются тонкие кинетические исследования, которые проводились далеко не всегда. В случае полимеризации фенилацетиленена, в отличие от других мономеров, монорадикалы возникают при распаде димерного бирадикала, реакция которого с мономером приводит к образованию трифенилбензола. Инициирующие радикалы вообще не образуются или образуются с малым выходом при термополимеризации трифтормолекуля и акрилонитрила (см. [101], с. 221), единственными продуктами реакции являются соответствующие четырехчленные димеры [131]. Подобная картина наблюдается и в случае α, β -галогенстиролов.

Следует заметить, что используя классические значения предэкспоненциальных множителей для констант скорости элементарных стадий, входящих в процесс инициирования, не удается объяснить высокие значения предэкспоненциальных множителей в выражении для констант скорости инициирования для таких мономеров как этилен и винилацетат, для которых эти значения составляют $\sim 10^{15}$ и $10^{18} \text{ л}^2/\text{моль}^2\cdot\text{с}$ соответственно. С одной стороны, это может объясняться достаточно низкими значениями A для стадий превращения бирадикалов в низкомоле-

кулярные соединения или для их обратимого распада с образованием мономера, с другой — более сложным выражением для брутто-константы скорости, которое определяется особенностями механизма.

В отличие от других способов генерации подобных реакционноспособных частиц, таких как распад циклических диазосоединений или термолиз циклобутанов, при термическом превращении мономеров возможно образование бирадикалов с различными конфигурациями. Как справедливо отмечено в работе [121], «развернутые» формы бирадикалов менее подвержены мономолекулярной рекомбинации, так как для протекания последней необходимо, чтобы бирадикал приобрел циклическую форму, из которой легко образуется циклодимер. Действительно, ингибиторы не оказывают влияния на образование дифенилциклобутана при распаде тетрагидропиридинов и термическом превращении стирола [19]. Скорость генерации инициирующих монорадикалов также весьма мала. Бирадикалы в нециклической конформации способны превращаться мономолекулярно также путем диспропорционирования и алкилирования. Возможна и бимолекулярная реакция, например в результате взаимодействия с мономером. Судя по данным [12], отношение k_b/k_{tr} для стирола должно быть равно 2,3. Так как отклонение от нулевого порядка процесса гибели ДФПГ происходит при концентрации (ДФПГ) $\sim 10^{-5}$ моль/л [63], то $k_b/k_{tr} \approx 8,7 \cdot 10^6$.

Константы скорости гибели бирадикалов, генерируемых при фотохимических превращениях кетонов (реакции Норриш-2 типа), в присутствии различных акцепторов (кислорода, соляно-кислого бипиридила, дигидрофенилселенокетона), составляют $(4 \div 6) \cdot 10^9$ л/моль·с [132, 133], т.е. существенно превышают по абсолютной величине константы, известные для монорадикалов. Ранее подобное явление было обнаружено для азотокислых бирадикалов [134]. Для объяснения этого факта были привлечены представления об адиабатичности реакций (см. [134], с. 378, 386). Если предположить, что константы скорости реакций димерных бирадикалов стирола с ДФПГ также являются диффузионными, то можно вычислить значения $K_{tr} \approx 5 \cdot 10^3$ л/моль·с и $k_d \approx 10^4$ с⁻¹. Последняя величина может показаться слишком низкой, однако даже в случае циклических бирадикалов, переход которых в благоприятное для рекомбинации состояние практически не требует вращений вокруг С—С-связей, существует конкурентная реакция с дивинилом [135].

Принципиальным является вопрос о том, протекает ли образование инициирующих радикалов и всех низкомолекулярных соединений через один и тот же промежуточный продукт. Пожалуй, не вызывает сомнений, что это справедливо для: а) стирола, поскольку в пользу этого имеются доказательства, полученные при исследовании кинетики термополимеризации, структуры возникающих соединений, влияния акцепторов радикалов; б) мономеров, при термополимеризации которых возникают олигомеры преимущественно линейной структуры, образующиеся через промежуточный продукт (метакрилаты).

Однако для мономеров, образующих низкомолекулярные продукты 2,4-цикlopрисоединения, ответ на поставленный вопрос не является однозначным. Возможность образования малых количеств четырехчленных или линейных димеров нельзя исключить даже в тех случаях, когда основным продуктом являются шестичленные соединения (2,3-диметилбутадиен). С другой стороны, существует гипотеза о протекании реакций 2,4-цикlopрисоединения по двум конкурирующим механизмам: синхронному и бирадикальному [136]. Второй путь может быть ответственным за инициирование полимеризации. По мнению большинства авторов, энергия активации бирадикального процесса должна быть существенно выше, чем синхронного [121], а доля соответственно ниже.

Таким образом, и в данном случае вопрос сводится к известной проблеме механизмаperiциклических реакций. Автор работы [121], проанализировав большое количество фактов, пришел к выводу, что бирадикальный механизм позволяет объяснить практически все экспериментальные данные, а синхронный не согласуется со многими из них.

В целом можно сделать вывод о существовании общего механизма термического превращения ряда мономеров. Для отдельных представителей этого рода могут наблюдаться специфические отличия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J. Amer. Chem. Soc., 1937, v. 59, № 1, p. 241.
2. Mayo F. R. Ibid., 1953, v. 75, № 12, p. 6133.
3. Patat F., Kirchner K. Naturwiss., 1958, № 6, S. 129.
4. Kirchner K. Makromol. Chem., 1969, B. 128, S. 150.
5. Hiatt R. R., Bartlett P. D. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 5, p. 1149.
6. Багадасарян X. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
7. Zimm B. H., Bragg J. K. J. Polymer. Sci., 1952, v. 9, № 5, p. 476.
8. Loucheux C. Ann. Chim., 1964, t. 9, № 3—4, p. 143.
9. Kopecky K. R., Evans S. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, № 21, p. 4041.
10. Hammond G. S., Kopecky K. R. J. Polymer. Sci., 1962, v. 60, № 169, p. 54.
11. Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1289.
12. Kirchner K., Burhholz K. Angew. Makromol. Chem., 1970, B. 13, № 178, p. 137.
13. Wiesner J., Mehnert P. Makromol. Chem., 1973, B. 165, S. 1.
14. Kopecky K. R., Evans S. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, № 21, p. 4049.
15. Kirchner K. Makromol. Chem., 1966, B. 96, S. 179.
16. Kauffmann H. F., Olaj O. F., Breitenbach J. W. Ibid., 1977, B. 177, S. 939.
17. Buchholz K., Kirchner K. Ibid., 1976, B. 177, S. 935.
18. Kauffmann H. F. Ibid., 1978, B. 178, S. 3007.
19. Kopecky K., Soler J. Canad. J. Chem., 1974, v. 52, № 11, p. 2111.
20. Pryor W. A. et al. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 96, № 17, p. 5591.
21. Graham W. D., Green J. G., Pryor W. A. J. Org. Chem., 1979, v. 44, № 6, p. 907.
22. Mueller K. F. Makromol. Chem., 1964, B. 79, S. 128.
23. Olaj O. F. et al. Polym. Letters. Ed., 1977, v. 15, № 4, p. 229.
24. Olaj O. F. et al. Makromol. Chem., 1976, S. 177, S. 3065.
25. Wiesner J., Mehnert P. Chem. Engng. Techn., 1973, № 21, p. 1269.
26. Pryor W. A., Coco J. H. Makromolecules, 1970, v. 3, № 5, p. 500.
27. Котон М. М., Смолюк Т. Г. Докл. АН СССР, 1955, т. 102, № 2, с. 305.
28. Сидоров В. А. Производство винилтолуола. М.: Изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1967.
29. Лазарева Е. В., Сидоров В. А. Стабилизация мономеров. М.: Изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1973.
30. Axford W. E. Proc. Roy. Soc., 1949, v. 197, № 24, p. 374.
31. Olaj O. F. Monatsch. Chem., 1966, B. 97, № 5, S. 1437.
32. Pryor W. A., Leswell L. D. Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 11, № 2, p. 713.
33. Докукина А. Ф. и др. Журн. физ. химии, 1956, т. 30, № 1, с. 190.
34. Котон М. М., Москвина Е. М. Журн. прикл. химии, 1953, т. 26, № 6, с. 660.
35. Котон М. М., Киселева Т. М., Флоринский Ф. С. Там же, 1953, т. 26, № 6, с. 666.
36. Глухов Н. А., Котон М. М., Королева З. А. Там же, 1955, т. 28, № 12, с. 3277.
37. Cubbon R. C. P., Smith J. D. B. Polymer, 1969, v. 10, № 7, p. 479.
38. Коршак В. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1959, № 8, с. 1471.
39. Sapiro R. H., Leanstead R. P., Newitt D. M. J. Chem. Soc., 1937, v. 59, № 11, p. 1784.
40. Ходжемирова Л. К. и др. Высокомолекуляр. соединения, 1973, т. 15А, № 6, с. 1304.
41. Воронков М. Г. и др. Журн. неорган. химии, 1981, т. 17, № 7, с. 1555.
42. Hodgdon R. B., Macdonald D. I. J. Polym. Sci., 1968, v. 6, A-1, № 4, p. 711.
43. Aso C., Kunitake T., Tanaka Y., Myazaki H. Kobunshi Kagaku, 1967, v. 24, № 262.
44. Aso C., Kunitake T., Shinsenji M., Myazaki H. J. Polym. Sci., 1969, v. 7, A-1, № 2.
45. Aso C., Kunitake T., Tanaka Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 38, № 4, p. 675.
46. Аминов А. Н., Фролов А. Ф., Пайлингольд Б. Л. Промышленность синтетического каучука, 1976, № 8, с. 7.
47. Onyon P. F. Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, part 3, № 387, p. 400.
48. Аминов А. Н., Фролов А. В., Пайлингольд Б. Л. Сб. трудов Ярославского политехн. ин-та. Хим. технология, 1975, с. 3.
49. Salamone J. C., Mahmud M. U., Waterson A. C., Olson A. P. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1982, v. 20, № 5, p. 1153.
50. Pass F. J. Polym. Sci., 1948, v. 3, № 3, p. 327.
51. Guttmann V. Ibid., 1948, v. 3, № 3, p. 336.
52. Schmid H., Guttmann V. Ibid., 1948, v. 3, № 3, p. 325.
53. Dostal H., Raff R. Z. phys. Chem., 1937, B. 32b, № 6, S. 417.
54. Breitenbach J. W., Bremer G. Chem. Ber., 1943, B. 21, № 11, S. 1124.
55. Guttmann V. J. Polym. Sci., 1948, v. 3, № 5, p. 642.
56. Котон М. М., Киселева Т. М. Докл. АН СССР, 1953, т. 88, № 3, с. 465.
57. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Грищенко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971, с. 99.
58. Жулин В. М. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 7, с. 1511.
59. Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А., Степухович А. Д., Скрипко Л. А. Высокомолекуляр. соединения, 1974, т. 16А, № 3, с. 672.
60. Тюдеш Ф., Фюрст В., Азори М. Химия и технология полимеров, 1960, № 1, с. 78.
61. Goldfinger G., Sceist J., Mark H. J. Phys. Chem., 1943, v. 47, № 5, p. 578.
62. Mayo F. R., Gragg R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 4, p. 1284.
63. Russel K. E., Tobolsky A. V. Ibid., 1953, v. 75, № 18, p. 5052.
64. Pryor W. A., Jino M., Newkome G. R. Ibid., 1977, v. 99, № 18, p. 6003.
65. Barr N. J. et al. Europ. Polym. J., 1978, v. 14, № 4, p. 245.

66. *Moad G., Rizzardo E., Solomon D. H.* Polym. Bull., 1982, v. 6, № 11—12, p. 589.
67. *Рубан Л. В., Буаченко А. Л., Нейман М. Б.* Высокомол. соед., 1967, т. 9А, с. 1559.
68. *Bartlett P. D., Trifan D. S. J.* Polym. Sci., 1956, v. 20, № 96, p. 457.
69. *Breitenbach J. W., Breitenbach H. L. Z. phys. Chem.*, 1942, B. 190a, № 1, S. 361.
70. *Breitenbach J. W., Karlinger H.* Monatsch. Chem., 1951, B. 82, S. 95.
71. *Долголлоск Б. А., Короткина Д. Ш.* Журн. общ. химии, 1957, т. 27, с. 2546.
72. *Курбатов В. А.* Высокомолекуляр. соединения, 1982, т. 24А, № 7, с. 1347.
73. *Schneider R., Siegel H., Kopf H.* Lieb. Ann. Chem., 1981, № 10, S. 1812.
74. *Braude E. A., Jackman L. M., Linstead R. P.* J. Chem. Soc., 1954, № 10, p. 3548.
75. *Rembaum A., Schwartz M. J.* Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 4468.
76. *Тюдеш Ф., Шиманди Л.* Высокомолекуляр. соединения, 1962, т. 4, № 8, с. 1272.
77. *Курбатов В. А. и др.* Там же, 1983, т. 25Б, с. 4.
78. *Kopecky K. R., Hall M. C.* Canad. Chem. J., 1981, v. 59, № 21, p. 3095.
79. *Wiesner J., Mehnert P.* Kolloid Z.-Z. Polymere, 1973, B. 251, № 8, S. 607.
80. *Жулин В. М., Стасина Г. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 11, с. 2586.
81. *Howard J. A., Tait J. C.* J. Org. Chem., 1978, v. 43, № 22, p. 4279.
82. *Stein D. J., Mostafa L. M.* Angew. makromol. Chem., 1968, B. 2, № 22, S. 39.
83. *Kopecky K. R., Hall M. C.* Canad. J. Chem., 1981, v. 59, № 21, p. 3090.
84. *Saito J., Toda Sh., Tanaka Sh.* Chem. Letters, 1982, № 3, p. 311.
85. *Chong Gen K. et al.* J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, № 26, p. 7761.
86. *Трубников А. В. и др.* Высокомолекуляр. соединения, 1978, т. 20А, с. 2450.
87. *Walling Ch., Briggs E. J.* Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 7, p. 1141.
88. *Bamford C. H., Dewar M. J. S.* Proc. Roy. Soc., 1949, v. 197A, № 24, p. 356.
89. *Lingnau J., Meyerhoff G.* Macromolecules, 1984, v. 17, № 4, p. 941.
90. *Stickler M., Meyerhoff G.* Makromol. Chem., 1978, B. 179, S. 2729.
91. *Stickler M., Meyerhoff G.* Polymer, 1981, v. 22, p. 928.
92. *Brand E., Stickler M., Meyerhoff G.* Makromol. Chem., 1981, B. 181, S. 913.
93. *Stickler M., Meyerhoff G.* Ibid., 1981, B. 181, S. 131.
94. *Takajuchi O.* Kagaku Chem., 1982, v. 37, № 3, p. 241.
95. *Naruchi K., Miura M.* Polymer, 1981, v. 22, № 12, p. 1716.
96. *Starkweather H. W., Taylor G. B. J.* Amer. Chem. Soc., 1930, v. 52, № 12, p. 4708.
97. *Schulz R. C.* Makromol. Chem., 1955, B. 17, S. 62.
98. *Хардин А. П. и др.* Журн. прикл. химии, 1976, т. 69, № 11, с. 2562.
99. *Шерлин С. М. и др.* Журн. общ. химии, 1938, т. 8, № 1, с. 22.
100. *Stoner G. G., McNulty J. C.* J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 4, p. 1531.
101. Полимеризация виниловых мономеров/Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1973, с. 186.
102. *Dykstra H. R.* J. Amer. Chem. Soc., 1934, v. 56, № 6, p. 1625.
103. *Магнишян А. А. и др.* Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 8, с. 1384.
104. *Магнишян А. А. и др.* Арм. хим. журнал, 1982, т. 35, № 3, с. 181.
105. *Oancea D. et al.* Plaste und Kautschuk, 1979, B. 26, № 4, S. 213.
106. *Банзырев Г. И. и др.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 8, с. 1762.
107. *Pickard J. M., Jones E. G.* J. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1978, v. 19, p. 591.
108. *Hwang J. S., Tsionis C. P.* Polymer, 1981, v. 22, № 11, p. 1462.
109. *Cope A. C.* Organic Reactions. L.—N. Y.: John Wiley, 1962, v. 12, p. 53.
110. *Назаров И. Н. и др.* Журн. общ. химии, 1955, т. 25, № 2, с. 307.
111. *Duschek Ch. et al.* Z. Prakt. Chem., 1970, B. 312, № 1, S. 15.
112. *Гапон Е. Н.* Журн. общ. химии, 1931, т. 1, № 3—4, с. 496.
113. *Гапон Е. Н.* Там же, 1931, т. 1, № 6, с. 770.
114. *Turnbull A. G., Hull H. S.* Austral. J. Chem., 1968, v. 21, № 7, p. 1789.
115. *Фельдблом В. Ш. и др.* Пром-сть синтетического каучука, 1980, № 3, с. 4.
116. *Шантарович П. С., Шляпников И. А.* Высокомол. соед., 1961, т. 3, с. 1364.
117. *Богданова О. В. и др.* Пром-сть синтетического каучука, 1966, № 2, с. 13.
118. *Гапон Е. Н.* Журн. общ. химии, 1931, т. 1, № 6, с. 779.
119. *Walling C., Peisach J.* J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 5, 5819.
120. *Денисов Е. Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
121. *Firestone R.* Tetrahedron, 1977, v. 33, № 39, p. 3009.
122. *Billingham N. C. et al.* Nature, 1967, v. 213, № 4, p. 494.
123. *Billingham N. C. et al.* Trans. Faraday Soc. II, 1969, v. 65, № 554, p. 470.
124. *Leeming P. A., Lehrle R. S., Robb J. G.* SCI Monograph. (Soc. Chem. Ind. London), 1963, № 29, p. 203.
125. *Billingham N. C. et al.* J. Polym. Sci. C, 1968, № 16, p. 3423.
126. *Ebdon J. R., Lehrle R. S., Robb J. C.* Trans. Faraday Soc. II, 1970, v. 66, p. 421.
127. *Старинчикова А. Ф., Светлов А. К.* В сб.: Исследования в области получения и применения термореактивных смол и ионитов. М.: Изд. НИИТЭхим, 1983, с. 26.
128. *Магарил Р. Э.* Механизмы и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970.
129. *Russell F. R., Hottel H. C.* Ind. Eng. Chem., 1938, v. 30, № 2, p. 183.
130. *Lacher J. R., Tompkin C. W., Park J. D.* J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 1694.
131. *Coyner E. C., Hillman W. S.* Ibid., 1949, v. 71, № 1, p. 324.
132. *Small R. D., Scaino J. C.* Chem. Phys. Letters, 1977, v. 48, № 2, p. 354.
133. *Small R. D., Scaino J. C.* J. Phys. Chem., 1977, v. 81, № 9, p. 828.
134. *Буаченко А. Л., Вассерман А. М.* Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
135. *Roth W. R., Scholtz B. P.* Chem. Ber., 1982, B. 115, № 9, S. 1197.
136. *Джайлкрист Т., Стэрр P.* Органические реакции и орбитальная симметрия. М.: Мир, 1976, с. 203.