

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том III

1961

№ 9

## БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 46, № 148, 1960

Д. Майзлер, Д. Шморак, М. Левин. Исследование процессов статистической деструкции полимерных цепей, стр. 289—302.

D. Mejzler, J. Schmorak, M. Lewin, Institute for Fibers and Forest Products Research. Ministry of commerce and Industry, Jerusalem, Israel.:

Приведено строгое математическое рассмотрение процессов случайной деструкции, применительно к трем основным исходным состояниям: 1) одиночная цепь определенной длины; 2) большое число цепей одинаковой длины и 3) большое число цепей различной длины. Выведено нормирующее выражение для определения числа и веса фракций с данным коэффициентом полимеризации, теоретически вероятное для данной степени деструкции во всех трех случаях. Использовано вероятностное приближение для вывода математического выражения зависимости степени деструкции от времени. При выводе этой зависимости сделано предположение о том, что вероятность  $P$  того, что связь, еще не разрушенная к моменту времени  $t$ , будет разрушена за промежуток времени  $t$  от  $t$  до  $t + \Delta t$ , выражается в следующем виде:  $P = \phi(t) \Delta t$ , где  $\phi(t)$  необязательно константа. Вместо хорошо известной ранее предложена формула  $\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^m)$ . Эта формула включает старую как частный случай (когда  $\phi(t) = \text{const}$ ). Показано, что выведенная формула лучше описывает экспериментальные результаты, полученные при исследовании деструкции полистирола и целлюлозы в растворах.

Р. Л. Миллер, Л. Е. Нильсон. Характеристика стереорегулярных полимеров. I. Теория, стр. 303—316.

R. L. Miller, L. E. Nielsen, Research Department. Plastics Division. Monsanto Chemical Company, Springfield, Massachusetts.

На основе общей теории сополимеризации получено математическое описание структуры цепей гомополимеров (стереоспецифических или нет). Полученное выражение описывает распределение последовательностей конфигураций звеньев, длину этих последовательностей и связей, возникающих на стадии роста при реакциях полимеризации. Полученная модель объясняет возможность существования стереоблоков, а также указывает на большую чувствительность структуры в результате непосредственного воздействия на структуру цепи (аналогично, например, «предшествующему» мономерному эффекту или влиянию поверхности катализатора). Показано, что в общем случае для характеристики структуры цепи необходимо знание по крайней мере двух независимых параметров. Показано, что использованный метод определения тактичности имеет простой математический вид и является однозначным.

В. Е. Гуд, Ф. Х. Оуэнс, Р. П. Феллманн, В. Х. Снайдер, Д. Е. Мур, Кристаллические акриловые полимеры. I. Стереоспецифическая анионная полимеризация метилметакрилата, стр. 317—331.

W. E. Goode, F. H. Owens, R. P. Fellmann, W. H. Snyder, J. E. Moore, Research Division, Rohm and Haas Co, Bristol, Pennsylvania.

Методом анионной полимеризации в присутствии литийорганических соединений в растворе в толуоле при низкой температуре порядка  $-70^\circ$  получен изотактический (тип II) полиметилметакрилат. Присутствие небольших количеств примесей простых эфиров приводит к понижению изотактичности полимера. Степень эффективности понижения стереоспецифичности полуколичественно может быть объяснена на основании рассмотрения простых эфиров как оснований Льюиса. Некоторые соединения Гриньяра также приводят к образованию полимеров с высокой степенью изотактичности; в то же время другие соединения этого типа вызывают понижение стереоспецифичности. Природа неорганического компонента таких инициаторов, повидимому, обуславливает характер пространственного присоединения в процессе получения полимера. Вероятно образование комплекса галогенид магния — мономер.

**Х. Марон, Мей-мей Вонг, Н. Накаджима.** Теория термодинамического поведения растворов неэлектролитов. IV. Применение теории к низкомолекулярным системам, стр. 333—353.

H. Maron, Mei-mei Wang, N. Nakajima, Department of Chemistry and chemical Engineering, Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio.

Предпринято исследование для доказательства применения теории термодинамического поведения растворов неэлектролитов Марона к системам с низкими молекулярными весами. Для этой цели исследованы три системы различной степени сложности, именно: 1) четыреххлористый углерод — циклогексан; 2) ацетон — хлороформ; 3) вода — этиловый спирт. Первая из этих систем дает небольшой положительный параметр взаимодействия  $n$ , который существенно не зависит от объема фракции  $v_2$ , но уменьшается с температурой  $T$ . С другой стороны, система ацетон — хлороформ дает большие величины  $\mu$ , отрицательные по своему значению и сильно зависящие как от температуры, так и от  $v_2$ . Аналогично система вода — этиловый спирт дает большие значения  $\mu$ , зависящие от температуры и  $v_2$ , однако в этом случае они положительны. Выведенные соотношения как функции температуры и  $v_2$  удовлетворительно описывают термодинамику изученных систем. Обсуждается роль наблюдаемых параметров взаимодействия.

**Д. Х. Вольман, Д. В. Симонс, Д. Р. Сид, С. Стерлинг.** Исследование сорбции водяных паров крахмалом. Термодинамические и структурные изменения декстролина, амилозы и амилопектина, стр. 355—364.

D. H. Volman, J. W. Simons, J. R. Seed, C. Sterling, Department of Chemistry, Department of Food Science and Technology, University of California, Davis, California.

На примере продажного декстролина, выделенного с помощью сухой кислотной обработки, амилозы, перекристаллизованной из *n*-бутинала, и амилопектина, осажденного из метанола, получены изотермы сорбции водяных паров в области температур от 10 до 40°.

Рассчитаны дифференциальные термодинамические функции для сорбции водяных паров на различных материалах и определены константы БЭТ. Замечательной особенностью полученных термодинамических функций является полное сходство их в случае амилопектина и амилозы. Предложена модель для процесса сорбции. Получены рентгенограммы для образцов крахмала, находящихся в равновесии с водяными парами при различных относительных давлениях водяных паров. Основные изменения объясняются на основании явлений внутримолекулярного набухания. По мере увеличения относительного давления водяных паров кристалличность образцов постепенно падает и в конце концов исчезает. Однако в случае амилозы и амилопектина на рентгенограммах появляются новые рефлексы при увеличении степени сорбции. Появление этих рефлексов объясняется на основании образования промежуточных решеток в процессе набухания кристаллов крахмала.

**А. Оплатка, Д. Михаэльс, А. Качальский.** Термоэластические свойства открытых систем, стр. 365—374.

A. Oplatka, J. Michaeli, A. Katchalsky. The Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel.

Рассматриваются термоэластические свойства неизолированной релаксирующей системы, находящейся в равновесии с внешней баней, содержащей проникающий реагент, в отношении двух изотермических параметров — изменения степени набухания, в зависимости от степени деформации, и изотермической энталпии разбавления набухшей релаксирующей фазы — по аналогии с соответствующими изолированными системами. Использован термодинамический анализ для расчета термоэластических свойств модели Флори — Ренера для набухшего каучука. Обсуждаются экспериментальные результаты, взятые из литературы.

**В. М. Солтман.** Кинетика гетерогенной стереоспецифической полимеризации пропилена, стр. 375—381.

W. M. Saltman, Research Division, Goodyear Tire Rubber Company, Akron, Ohio.

Проведено теоретическое исследование кинетики полимеризации пропилена на катализаторе  $Al(C_2H_5)_3-TiCl_3$ . Предложена схема реакции, которая, на основании использования уравнений адсорбции, позволяет рассчитать скорости роста и обрыва. Рассчитанный коэффициент полимеризации находится в качественном соответствии с экспериментальными результатами, полученными Наттом; при этом оказывается, что единичная реакция обрыва может объяснять основную часть наблюдаемых экспериментальных результатов. Роль твердой фазы еще не совсем ясна, однако можно предположить, что эта фаза принимает участие в процессах вторичных реакций обрыва. Рост цепей связан с адсорбцией алюминийалкила и экспериментально найденные значения скоростей роста указывают на то, что полимеризация происходит тогда, когда алкил реагирует с мономером на почти полностью заполненной поверхности, причем мономер может быть либо адсорбирован, либо нет. Прежде чем происходит реакция обрыва, образовавшийся полимерный алюминийалкил десорбируется и может

находиться в свободном состоянии в растворе. Обрыв происходит только тогда, когда этот алкил вновь адсорбируется или реагирует с другого типа поверхностью, активной для реакций обрыва. Рассмотренный процесс аналогичен процессам, идущим при энзиматических реакциях.

**Т. Гиллеспил.** Вязкость концентрированных растворов полимеров, стр. 383—394.

T. Gillespil, Physical Research Laboratory, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

Общее уравнение псевдопластичности, ранее выведенное на основании импульсной теории вязкости Гудева, использовано для растворов полимеров путем рассмотрения скорости рассеяния энергии в деформируемом растворе. Применение этого уравнения к растворам полимеров оправдано, в частности, тем фактом, что в противоположность другим теориям, при помощи этого уравнения можно объяснить как часто наблюдаемую линейную зависимость между текучестью и напряжением сдвига при малых значениях напряжений сдвига, так и квадратичное значение напряжений сдвига, предсказываемое другими теориями. Предпринята попытка для описания в общих чертах данных, полученных на примере водных растворов метилцеллюлозы при средних значениях величин напряжений сдвига. Появление структурной вязкости, при более или менее критических значениях концентраций, объясняется определенным типом механического сцепления, которое не имеет места в случае разбавленных растворов. Показано, что среднее значение энергии связи на эффективный молекулярный узел составляет около  $7 \text{ кДж}$  и не зависит от концентрации. Константы скоростей образования и разрыва связей не зависят от концентрации. Соответствующие константы скоростей в отсутствие сдвига уменьшаются с увеличением концентрации, что связано, по-видимому, с уменьшением скорости диффузии, как это следует из теории Смолуховского и Крамера.

**Ч. А. Куминс, А. Лондон.** Исследование электрохимических свойств мембран на основе винильных полимеров, стр. 395—408.

C. A. Kumins, A. London, Interchemical Corporation, Central Research Laboratories, New York.

Изучены электрохимические свойства поливинилацетата, поливинилхлорида и сополимера винилацетата и поливинилхлорида. Измерением мембранныго и ионного потенциалов показано, что пленки, изготовленные из таких полимеров, являются катионно-селективными с низкой обменной емкостью. Изменение мембранныго потенциала при изменении концентраций раствора соли происходит аналогично предсказываемому уравнениями Мейера, Теорелла и Сиверса для равномерно-селективных мембран. Это может быть использовано для подсчета фиксированной концентрации ионов в полимере. Полученные результаты позволяют предположить возможный механизм прохождения ионов через механически совершенные пленки.

**Л. Х. Танг.** Вязкость расплавов полиэтилена при нулевом сдвиге. стр. 409, 422.

L. H. Tung, Polychemicals Research Department, High Pressure Laboratory, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

При помощи ротационного вискозиметра типа «конус и пластинка» измерены вязкости расплавов различных фракций полиэтилена при малых скоростях сдвига. Полученные значения экстраполированы на нулевое значение скорости сдвига. Более точные определения молекулярных весов могут быть сделаны для этих фракций, поскольку они свободны от молекул с чрезвычайно большими значениями молекулярных весов. Известно, что такие молекулы присутствуют в нефракционированном полиэтилене и это препятствует использованию светорассеяния для определения молекулярных весов таких объектов. Значения вязкости при нулевом сдвиге для полиэтилена высокой и низкой плотности могут быть представлены в следующем виде

$$\log \eta = 3,4 \log M_w - C(T),$$

где  $M_w$  — молекулярный вес, определяемый светорассеянием.

При  $165^\circ$  значения вязкости при нулевом сдвиге для полиэтиленов обоих типов близки; при более высоких температурах полиэтилен с более разветвленной структурой имеет более низкую вязкость расплава. Показано, что энергия активации вязкого течения составляет  $7,5 \text{ ккал/моль}$  в случае полиэтилена высокой плотности и  $14,6 \text{ ккал/моль}$  в случае полиэтилена низкой плотности. Эта разница в значениях энергии активации указывает на наличие в случае полиэтилена низкой плотности разветвлений большого молекулярного веса. Обнаружено расхождение между молекулярными весами большого числа фракций полиэтилена высокой плотности, определенными методом светорассеяния, и молекулярными весами тех же фракций, рассчитанными из значений характеристической вязкости с использованием хорошо известных соотношений между характеристической вязкостью и молекулярным весом. Исследование полученных данных указывает на присутствие небольшого количества длинных разветвлений в полиэтилене высокой плотности, с чем, очевидно, и связано наблюдавшееся расхождение.

**Р. Х. Вилей, Б. Девис.** Использование меченых атомов для определения реакционной способности мономеров при реакциях сополимеризации. III. Использование

ионизационного счетчика при исследовании сополимеризации стирола с *n*-метилстиролом, стр. 423—429.

R. H. Wiley, B. Devis, Department of Chemistry, Colledge of Art and Science, University of Loyisville, Loyisville, Kentucky.

При применении меченого стирола и ионизационного счетчика получены значения относительных активностей в реакции сополимеризации стирола с *n*-метилстиролом, равные соответственно  $r_1 = 0,83$  и  $r_2 = 0,96$ . Предполагается, что полученные значения являются более надежными, чем значения, полученные прямыми измерениями ( $r_1 = 0,99$  и  $r_2 = 0,94$ ). Существует определенное различие между этими величинами и значениями, найденными для данной пары мономеров при сополимеризации в присутствии триалкилалюминия и хлористого титана ( $r_1 \sim r_2 \sim 1,0$ ). Это обстоятельство требует дальнейшего детального исследования.

P. X. Гобран, M. B. Беренбаум, A. B. Тобольский. Блочная полимеризация изопрена. Кинетические константы из «dead-end» теории (теории неактивного конца цепи), стр. 431—440.

R. H. Gobran, M. B. Berenbaum, Thiokol Chemical Corporation, Trenton, New Jersey, A. V. Tobolsky, Princeton University, Princeton, New Jersey.

Теория радикальной полимеризации Тобольского применена при рассмотрении блочной полимеризации изопрена. В качестве инициаторов полимеризации при 60—90° использованы перекись бензоила и динитрил азоизомасляной кислоты. Изопрен обнаруживает превращение с образованием неактивного конца цепи («dead-end») при всех условиях. Для этой системы не был обнаружен эффект Тромсдорфа. Скорость распада использованных инициаторов при различных температурах ( $k_d$ ) была получена непосредственно из кривых превращение — время без каких-либо дополнительных предположений. Полученные с помощью такого метода значения  $k_d$  хорошо согласуются с литературными данными, полученными на основе других методов. Исходя из полученных значений  $k_d$ , оказалось возможным подсчитать  $(k_p/k_t^{1/2}) f^{1/2}$ , где  $k_p$  — удельная скорость роста,  $k_t$  — удельная скорость обрыва и  $f$  — эффективность инициатора. Это в свою очередь позволяет сравнить эффективность перекиси бензоила и 2-азодизобутилнитрила как свободнорадикальных инициаторов блочной полимеризации изопрена. Были получены также значения  $(k_p/k_t^{1/2})$  для полимеризации инициируемой динитрилом азоизомасляной кислоты, и оказалось, что эти величины значительно ниже в случае изопрена по сравнению с метилметакрилатом или стиролом. Высокие значения  $k_p/k_t^{1/2}$ , найденные для изопрена, объясняют низкую степень превращения при блочной полимеризации изопрена. Из полученных значений  $k_p$  можно рассчитать  $k_t$ . Впервые получены значения скоростей обрыва для изопрена. Было найдено, что константа скорости составляет  $1,34 \cdot 10^8$  л/моль·сек и не изменяется в пределах 60—90°. Высокие значения  $k_t$  обусловливают небольшой молекулярный вес продукта, получающегося при блочной полимеризации изопрена.

Используя ранее полученные значения  $(k_p/k_t^{1/2}) f^{1/2}$  и  $k_d$  для инициатора, теоретически предсказан ход полимеризации изопрена как функции времени. Общий ход кривой превращения хорошо воспроизводится. На основании степени превращения предсказывается также характер распределения по молекулярным весам.

M. Матзимото, D. Охянаги. Соотношение между вязкостью и молекулярным весом поливинилацетата, стр. 441—454.

M. Matsumoto, Y. Ohyanagi, Research Laboratory, Kurashiki, Rayon Co., Std. Kurashiki, Okayama, Japan.

Определено соотношение между значением характеристической вязкости и величиной молекулярного веса поливинилацетата (ПВАц) и сравнено с результатами, полученными другими авторами. Методом светорассеяния определен средневесовой молекулярный вес, а при помощи метода концевых групп и осмотического давления — среднечисленный молекулярный вес. На основании полученных значений молекулярных весов было найдено, что  $M_w/M_n$  для малых степеней превращения ПВАц равно 2, как это и следует из теории. Получены следующие соотношения:  $[\eta] = 1,02 \cdot 10^{-2} M_w^{0,72}$  в ацетоне;  $[\eta] = 1,07 \cdot 10^{-2} M_w^{0,71}$  в метилатилкетоне;  $[\eta] = 3,14 \times 10^{-2} M_w^{0,6}$  в метаноле и  $[\eta] = 9,20 \cdot 10^{-2} M_w^{0,5}$  в θ-растворителе, где  $[\eta]$  выражено в мл/г и в качестве θ-растворителя выбрана смесь метилизопропилкетона (72,7 объемн. %) и *n*-гептана (27,3 объемн. %). Эти соотношения были превращены в соотношения для идеально гомогенных фракций. Соотношение для ацетона  $[\eta] = 1,08 \times 10^{-2} M^{0,72}$  было сравнено с соотношением, взятым из литературных данных и приведенным к идеально гомогенным фракциям в ацетоне при 30°. При этом было получено хорошее соответствие. Были определены также среднеквадратичный радиус

вращения ( $s^2$ ) и второй вириальный коэффициент  $A_2$  в ацетоне и метилэтилкетоне и полученные результаты сопоставлены с литературными данными.

**Ф. Е. Эберт, Ч. С. Прайс.** Полиэфиры. X. Концевые группы в полиэтиленоксиде, стр. 455—474.

F. E. Ebert, C. C. Price, Department of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania.

Хлористый цинк при высоких концентрациях (10% и больше) или смеси изопропилата алюминия с хлористым цинком, катализируют полимеризацию окиси этилена с образованием полимера низкого молекулярного веса. Анализ концевых групп полимера дает соотношение гидроксильных групп и атомов хлора 1 : 1 в том случае, когда в качестве катализатора был применен хлористый цинк. При использовании алюминий-цинкового катализатора полимер наряду с концевыми изопропоксигруппами содержит концевые гидроксильные группы и атомы хлора в соотношении 2 : 1. Такая структура полимера находится в соответствии с координационным механизмом роста, предложенным ранее. Хлористый цинк при комнатной температуре реагирует с окисью этилена и окисью пропилена, образуя нерастворимые «комплексы». Эти «комpleксы» могут быть регенерированы, и было найдено, что они катализируют полимеризацию окиси этилена. Однако эти комплексы не так активны, как чистый хлористый цинк, и являются плохими катализаторами полимеризации окиси пропилена. Анализ комплексов показывает, что они представляют собой смеси с большим содержанием хлористого цинка. Было найдено, что эффективным катализатором полимеризации окиси этилена является гидрат окиси цинка, а не окись.

**Д. Е. Хэм.** Идеализированная спираидальная стереоспецифическая полимеризация, стр. 475—479.

D. E. Ham, Arpence Chemical Company, Kansas City, Missouri. ■

В работе рассматривается механизм, описывающий наблюдаемый эффект определенной стереоспецифической полимеризации, связанный со спираидальной стереоспецифической полимеризацией. В качестве контролирующего фактора такой полимеризации принимается присущее спирали понижение потенциальной энергии, имеющее место при присоединении мономера к растущей цепи. Предполагается, что две комбинации типа  $\sim m_d m_d m_d \sim$  и  $\sim m_i m_i m_i \sim$  из восьми возможных неупорядоченных комбинаций трех мономерных единиц двух изомеров могут приводить к спираидальной полимеризации. Остальные комбинации не будут давать специфического спирального роста и будут приводить к цепям атактической структуры. На основании сделанного предположения относительно идеализированной спираидальной полимеризации могут быть сделаны различные выводы относительно соотношений изотактичности и атактичности, молекулярного веса каждой части и степени изотактичности изотактического полимера.

**Д. П. Кеннеди, Р. М. Томас.** Гетерофазная полимеризация изобутена в присутствии хлористого алюминия, стр. 481—492.

J. P. Kennedy, R. M. Thomas, Esso Research and Engineering Co, Chemicals Research Division, Linden, New Jersey.

Исследована низкотемпературная полимеризация изобутена в присутствии  $AlCl_3$  в хлористом метиле. Получены доказательства существования захваченных и активных карбониевых ионов. В ряде случаев графическая зависимость превращения мономера в полимер выше определенного коэффициента полимеризации от времени реакции выражается в виде горизонтальной прямой линии. В других опытах была определена зависимость коэффициента полимеризации полизобутена от концентрации мономера. Было найдено, что по мере увеличения количества хлористого метила до значений порядка 0,10 моля от изобутена заметно возрастает молекулярный вес; дальнейшее разбавление приводит к уменьшению молекулярного веса. Показано, что увеличение диэлектрической постоянной не связано с увеличением молекулярного веса. Было показано, что логарифм коэффициента полимеризации обратно пропорционален логарифму концентрации катализатора при значениях порядка  $10^{-3} - 10^{-2}$  вес. % ( $7,53 \cdot 10^{-6} - 10^{-5}$  моль/л<sup>-1</sup>)  $AlCl_3$  на мономер. При более высоких значениях концентрации катализатора коэффициент полимеризации не зависит от концентрации катализатора. Это справедливо для неразбавленных систем, а также для систем хлористый метил — изобутен, содержащих 0,65 и 0,25 моля мономера.

Произведение коэффициента полимеризации на концентрацию мономера падает по мере увеличения последней.

**Р. А. Мендельсон.** Определение размеров макромолекул полиэтилена высокого давления на основании исследования свойств растворов, стр. 493—505

R. A. Mendelson, Research Department, Plastics Division, Mon Santo Chemical Co., Texas City, Texas.

Для оценки среднечисленного и средневесового значений молекулярных весов, среднеквадратичного расстояния между концами макромолекул и второго вириального коэффициента проведено измерение осмотического давления, вязкости и светорассеяния при повышенных температурах 17 образцов полиэтилена высокого давления

и пяти фракций одного из изученных образцов. Полученные данные были использованы для устранения влияния исключенного объема и полидисперсности на молекулярные размеры. В качестве меры невозмущенной молекулы были рассчитаны величины  $(\langle R_0^{-2} \rangle_w / M_w)^{1/2}$  и  $(\langle R_0^{-2} \rangle_w / \langle R_{0f}^{-2} \rangle)^{1/2}$ , где  $\langle R_{0f}^{-2} \rangle$  относится к свободно вращающейся полиметиленовой цепочке. Для определения величины боковых ответвлений были рассчитаны значения  $\langle R_0^{-2} \rangle$  и  $[\eta]$  на основании известного из литературы уравнения для полиэтилена низкого давления, с молекулярным весом, соответствующим молекулярному весу образцов полиэтилена высокого давления. Результаты настоящей работы согласуются с ранее опубликованными исследованиями относительно того факта, что в случае полиэтилена высокого давления может иметь место очень широкое распределение по молекулярным весам. В большом числе случаев наблюдали молекулы весьмама распрымленной конфигурации. При исследовании различных фракций полиэтилена получены результаты, указывающие на то, что разветвленность растет с ростом молекулярного веса. Предполагается, что существенная ошибка происходит при расчете величины  $\langle R_0^{-2} \rangle$  для образцов с широким распределением по молекулярным весам, что связано с широким разбросом используемой функции. Этот фактор плюс нестрогая гидродинамическая теория не позволяют количественно оценить размеры боковых ответвлений; наряду с этим наблюдаются существенные отклонения при исследовании неразветвленного (низкого давления) и разветвленного полиэтилена.

**Р. Г. Колдуэлл, Л. Иргиг.** О механизме полимеризации, заторможенной гидрохиноном, стр. 507—516.

R. G. Caldwell, J. L. Ihrig, Department of Chemistry, University of Hawaii, Honolulu, Hawaii.

Дилатометрически исследовано влияние гидрохинона, 1,4-нафтилиндиола и бензохинона на скорость полимеризации метилметакрилата. Показано, что степень замедления реакции фенолами в отсутствие воздуха очень мала и сильно зависит от присутствия примесей. Анализ кинетических данных указывает на то, что промежуточные радикалы, возникающие при реакции между полимерными радикалами и фенолами, исчезают из раствора при повторном инициировании полимеризации. Сравнение с результатами, полученными при замедлении бензохиноном, указывает на то, что радикалы семихинона не образуются при первоначальной реакции фенолов с полимерными радикалами. Это позволяет предположить, что промежуточные радикалы, возникающие при фенольном затормаживании, представляют собой комплексы фенолов с полимерными радикалами, которые могут включать водородные связи. Распад таких комплексов вызывает повторное инициирование полимеризации.