

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИЛЬНО ВЯЗКИХ СРЕДАХ И ТРЕХМЕРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

### II. ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТОВ

*Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели*

Ранее [1, 2] нами была изучена кинетика полимеризации трех полиэфиракрилатов при 20—25° в блоке и в растворителях в присутствии инициирующей системы перекись бензоила — диметиланилин, с добавками инициатора и без него. Скорость полимеризации измеряли по термометрической методике, применявшейся в адиабатическо-изотермическом варианте [3]. Было показано, что кинетические особенности полимеризации полиэфиракрилатов (автоускорение, начиная с малых глубин превращения, специфическое действие добавок растворителей и ингибиторов) обусловлены образованием и накоплением в реакционной системе по ходу превращения полимерного продукта трехмерной структуры. На основании этих предварительных результатов были сформулированы качественные закономерности процесса трехмерной полимеризации полиэфиракрилатов.

Наша дальнейшая работа была направлена на детальное количественное изучение этого процесса на различных стадиях превращения с целью установления механизма трехмерной полимеризации.

Прежде всего оказалось необходимым решить следующие задачи:

1. Усовершенствование термометрической методики измерения скоростей трехмерной полимеризации. Сконструированная нами установка калориметрического типа с реакционной ячейкой специальной конструкции [4] позволила сократить неопределенность в отсчете начального момента реакции до 15—30 сек. и повысить чувствительность измерений, вследствие чего оказалось возможным измерять скорость полимеризации на самых ранних стадиях превращения, когда протекание процесса еще не осложнено структурообразованием.

2. Измерение концентраций свободных радикалов, накапливающихся в ходе полимеризации. Эта задача была решена путем применения методики ЭПР.

3. Синтез идеальных высоковязких разбавителей, по своим свойствам совершенно идентичных с исследуемыми олигомерными полиэфиракрилатами, но не способных к полимеризации. Были синтезированы олигомерные продукты конденсационной теломеризации, получаемые путем взаимодействия тех же полифункциональных кислот и спиртов и в том же соотношении, которые используются при синтезе полиэфиракрилатов, но в отличие от последних в качестве регулятора длины олигомерной цепи используется не метакриловая кислота, а близкая к ней по химической структуре насыщенная изомасляная кислота, так что получающиеся олигомеры не содержат концевых групп с двойной связью и поэтому не способны к радикально-цепной полимеризации.

4. Кинетическое изучение большого числа полиэфиракрилатов, различающихся природой и длиной олигомерной цепи.

В настоящем сообщении будут представлены результаты, касающиеся лишь начальной стадии полимеризации полиэфиракрилатов.

### Влияние вязкости реакционной среды на скорость полимеризации полиэфиракрилатов

В ходе предварительного изучения [1, 2] было установлено, что реакционная способность при полимеризации в блоке возрастает в ряду ТГМ-3 < МДФ-1 < МДФ-2, однако вязкость этих полиэфиракрилатов возросла в том же ряду в ~100 раз. Поэтому было неясно, является ли различие в реакционной способности полиэфиракрилатов следствием различия констант обрыва цепи  $k_t$  (из-за различия в вязкости) или же оно обусловлено влиянием природы олигомерной цепи на константу роста цепи  $k_p$ , т. е. влиянием природы олигомерной цепи на реакционную способность концевой метакрильной группы.

На последнюю возможность указывают результаты, полученные одним из нас с сотр. [5] при изучении полимеризации метакриловых эфировmono-, ди- и триэтилентгликоля; было установлено, что реакционная способность двойной связи в молекулах вышеуказанных мономеров понижена вследствие внутримолекулярной ассоциации метакрильных групп, поэтому с увеличением расстояния между двумя метакрильными группами при переходе от эфиров моноэтиленгликоля к эфирам триэтиленгликоля наблюдалось повышение реакционной способности диметакриловых эфиров.

Для выяснения возможных причин различной реакционной способности полиэфиракрилатов, различающихся природой и длиной олигомерной цепи, были проведены измерения начальной скорости полимеризации  $w_0$  для большого числа олигомеров (см. таблицу), различающихся по вязкости. Полимеризацию проводили при 50° в присутствии 0,5 вес. % дициклогексилпероксидикарбоната (I) [6] в качестве инициатора в блоке, а также в растворах в бензole и высоковязком растворителе, представляющем собой олигомерный продукт конденсационной теломеризации, получаемый взаимодействием диэтиленгликоля, фталевой кислоты и регулятора — изомасляной кислоты, со степенью полимеризации  $n = 2$  (условное название ИДФ-2). Измерение  $w_0$  проводили усовершенствованным термометрическим методом (калориметрический вариант [4]). Синтез [1, 7], очистка и номенклатура олигомеров описаны ранее; ТГМ-3 — диметакрилаттриэтиленгликоль; МГФ-9 — диметакрилат-(бис-триэтиленгликоль)фталат; остальные полиэфиракрилаты представляют собой полиэфиры общей формулы  $L(AB)_n AL$ , где  $L$  и  $B$  — остатки одно- и двусосновных кислот, соответственно;  $A$  — остаток двухатомного спирта. Цифра после сокращенного названия олигомера представляет собой во всех случаях, за исключением ТГМ-3 и МГФ-9 (это промышленные марки), величину  $n$ , а буквенные сокращения в названиях расшифровываются

Начальные скорости  $w_0$  полимеризации полиэфиракрилатов в блоке и в растворе в ИДФ-2  
(50°; концентрация 1 0,5 вес. %)

Олигомер или мономер	Вязкость при 25°, стп.	$w_0 \cdot 10^{-2}$ мин. <sup>-1</sup>			$k_t, л/моль\cdot сек$ при полимеризации в блоке
		в блоке	50% ИДФ-2*	75% ИДФ-2	
ТГМ-3	10	3	5	8	$2,3 \cdot 10^6$
МГФ-9	95	7	9,8		$3,6 \cdot 10^5$
МДФ-1	60	4	4,3	8	$1,9 \cdot 10^6$
МДФ-2	1000	17,5	14		$1,4 \cdot 10^5$
МБФ-1	115	5	6	8	$6,4 \cdot 10^5$
МДА-1	55	3		7,5	$2,3 \cdot 10^6$
ММА-1		0,75	1	1,2**	$4,0 \cdot 10^7***$

\* Вязкость ИДФ-2 равна 800—900 стп. \*\* 80% ИДФ-2.  
\*\*\* Литературное значение  $3 \cdot 10^7$  при 50°.

следующим образом: Д — остаток диэтиленгликоля; Б — бутандиола; А, Ф, И и М — адипиновой, фталевой, изомасляной и метакриловой кислот, соответственно; ММА — метилметакрилат.

Полученные результаты показывают, что разбавление реакционной системы растворителем, вязкость которого выше, чем вязкость соответствующего полизэфиракрилата, во всех случаях уменьшает  $w_0$ , в то время как разбавление растворителем с меньшей, чем у полизэфиракрилата вязкостью, наоборот, увеличивает  $w_0$ . Так, например, добавка в ТГМ-3 20% (по весу) бензола снижает величину  $w_0$  на ~15%; добавка такого же количества бензола к значительно более вязкому МГФ-9 уменьшает  $w_0$  на ~100%. Из таблицы видно, что добавка высоковязкого идеального разбавителя ИДФ-2, собственная вязкость которого равна 800—900 ccm, (при 25°), к МДФ-2, вязкость которого составляет 1000 ccm, несколько снижает  $w_0$ ; добавка ИДФ-2 ко всем остальным полизэфиракрилатам, вязкость которых не превышает 115 ccm, заметно увеличивает  $w_0$ .

Чувствительность начальной скорости полимеризации  $w_0$  к вязкости реакционной среды свидетельствует о том, что практически с самого начала превращения при полимеризации всех изученных полизэфиракрилатов, включая даже сравнительно мало вязкий ТГМ-3, реакция обрыва цепи протекает в диффузионной области.

Величина  $w_0$  в случае полимеризации в блоке различных полизэфиракрилатов (см. таблицу) возрастает в ряду ТГМ-3  $\approx$  МДА-1 < МДФ-1 < МБФ-1 < МГФ-9 < МДФ-2; вязкость тех же полизэфиракрилатов возрастает в ряду ТГМ-3 < МДА-1  $\approx$  МДФ-1 < МГФ-9 < МБФ-1 < < МДФ-2, т. е. во всех случаях, за исключением МГФ-9, величина  $w_0$  изменяется симбатно с изменением исходной вязкости полизэфиракрилатов.

При проведении полимеризации тех же полизэфиракрилатов в условиях приблизительно одинаковой вязкости реакционной системы (добавление до 75% высоковязкого идеального разбавителя ИДФ-2) (см. таблицу) различие в величинах  $w_0$  нивелировалось и наблюдались практически совпадающие величины  $w_0$ .

Мы полагаем, что выравнивание величин  $w_0$  при выравнивании вязкости реакционной среды и симбатное изменение  $w_0$  для различных полизэфиракрилатов с изменением их исходной вязкости можно интерпретировать в рамках следующих предположений: а) при глубинах превращения, близких к нулю, величина константы роста цепи  $k_p$  практически однаакова для всех полизэфиракрилатов, т. е. химическая природа и длина олигомерной цепи лишь очень слабо влияет на реакционную способность концевых метакрильных групп; б) константа скорости обрыва цепи  $k_t$  сильно уменьшается с увеличением вязкости реакционной среды; в) величина  $k_t$  в условиях одинаковой вязкости слабо зависит от природы и длины олигомерной цепи.

По-видимому, наблюдавшаяся одним из нас с сотр. [5] при полимеризации диметакриловых эфиров моно-, ди- и триэтиленгликоля внутримолекулярная ассоциация метакрильных групп возможна лишь для таких эфиров, в молекулах которых обе двойные связи находятся достаточно близко друг от друга; очевидно, что в случае олигомеров, изученных нами, это последнее условие не выполняется.

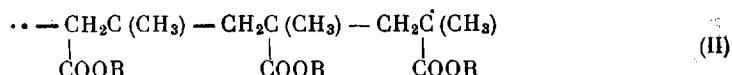
Таким образом, можно сделать вывод, что различие в кажущейся реакционной способности изученных полизэфиракрилатов при полимеризации их в блоке обусловлено не различной химической природой входящих в олигомерную цепь остатков полиятомного спирта и двухатомной кислоты, а является следствием главным образом различия в физических свойствах реакционной среды (вязкость).

Тот факт, что величина  $k_p$  для изученных полизэфиракрилатов слабо зависит от длины олигомерной цепи, согласуется с известными литературными данными [8, 9], касающимися реакционной способно-

сти двойной связи в эфирах метакриловой кислоты; действительно при  $30^\circ$   $k_p$  в случае полимеризации  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$  равна 350 л/моль·сек для  $\text{R} = \text{CH}_3$ ; 467 для  $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$ , и 362 для  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ ; т. е. с увеличением длины  $\text{R}$  величина  $k_p$  практически не уменьшается. Рассматривая полизифиракрилаты как эфиры метакриловой кислоты, в которых  $\text{R}$  представляет собой олигомерную цепь, можно сделать достаточно обоснованное предположение, что величина  $k_p$  для полизифиракрилатов практически не отличается от  $k_p$  для вышеуказанных эфиров метакриловой кислоты. Тогда, взяв литературное значение константы роста цепи для MMA  $k_p \approx 400$  л/моль·сек (при  $50^\circ$ ), значение [6] константы скорости распада  $I$   $k_0 = 8,46 \cdot 10^{-6}$  сек.<sup>-1</sup> (при  $50^\circ$  в бензоле) и принимая, что эффективность инициирования ( $f$ , обычно равная  $\sim 0,5$ ) и  $k_p$  зависят от вязкости значительно слабее, чем константа обрыва цепи  $k_t$ , можно по величине  $w_0$  оценить значения  $k_t$  (для глубин превращения, близких к нулю) для различных случаев, представленных в таблице.

В последней графе таблицы приведены величины  $k_t$  для случая полимеризации полизифиракрилатов в блоке. Такая оценка  $k_t$  показывает, что в случае даже относительно мало вязких полизифиракрилатов (ТГМ-3)  $k_t$  в  $\sim 15$  раз меньше, чем в случае MMA; для сильно вязких полизифиракрилатов (МДФ-2)  $k_t$  отличается от  $k_t$  для MMA  $\sim$  на два порядка; с увеличением вязкости полизифиракрилатов в  $\sim 100$  раз величина  $k_t$  падает в  $\sim 10$  раз.

В 75%-ном растворе ИДФ-2  $k_t$  для всех полизифиракрилатов равняется  $(3\text{--}4) \cdot 10^6$  л/моль·сек, а для MMA в 80%-ном растворе ИДФ-2  $k_t \approx \approx 10^7$ . Такое различие  $k_t$  для MMA и полизифиракрилатов не является неожиданным, так как, очевидно, это коэффициенты диффузии макrorадикалов



в высоковязкой среде ИДФ-2 в случае R-[олигомерная цепь] будут значительно меньше, чем в случае  $\text{R} = \text{CH}_3$ , особенно если учесть, что макrorадикалы типа II, содержащие олигомерные цепи с одной непрореагировавшей концевой двойной связью в каждом звене, даже при глубинах превращения, близких к нулю, могут быть разветвленными.

В заключение необходимо отметить, что с точки зрения стерических затруднений можно было бы ожидать уменьшения величины  $k_p$  с увеличением длины олигомерной цепи. Но, по-видимому, в случае изученных нами полизифиракрилатов длина и гибкость олигомерной цепи достаточны для того, чтобы при перемещении молекул олигомера в средах, где они не фиксированы (т. е. в средах, обладающих текучестью), наличие олигомерного «хвоста» не влияло существенно на подвижность реакционноспособных концевых групп олигомеров. В этом проявляется специфика полизифиракрилатов с достаточно длинной цепью как олигомеров, приближающая их по свойствам к полимерным цепям и, как будет видно из следующих сообщений, обусловливающая целый ряд кинетических особенностей полимеризации полизифиракрилатов. Ограничение вывода о слабом влиянии длинного олигомерного «хвоста» на подвижность концевых групп областью лишь текучих сред весьма существенно, так как (как показало дальнейшее изучение) разница в гибкости олигомерных цепей для изученных полизифиракрилатов, практически нивелирующаяся в текучих средах, в случае структурированных сред, где олигомерные молекулы фиксированы (подвешены к трехмерному каркасу), приводит к существенному различию в подвижности концевых групп. В определенных случаях величина  $k_p$  может зависеть от формы олигомерной молекулы. Например, если олигомерная цепь столь длинна и гибка, что свер-

тывается в клубок, то величина  $k_p$  может оказаться уменьшенной за счет стерических затруднений. Такое уменьшение  $k_p$  мы наблюдали в ряду полиэфиракрилатов МДА- $n$  при  $n \geq 2$ . По-видимому, олигомерные молекулы, включающие длинные углеводородные цепочки остатков адипиновой кислоты, имеют форму клубков. Если олигомерная цепь очень жесткая, то с увеличением длины олигомерной молекулы величина  $k_p$  должна уменьшаться. Из стереохимических соображений следует, что при замене диэтиленгликоловых остатков на остатки бутандиола жесткость олигомерных цепей возрастает. Поэтому были синтезированы и изучены полиэфиракрилаты типа МБФ- $n$ . Несмотря на возрастание вязкости реакционной среды при переходе от МБФ-1 к МБФ-2, наблюдается некоторое уменьшение  $w_0$ , что указывает, по-видимому, на значительное падение величины  $k_p$  в ряду жесткоцепных теломергомологов МБФ-1, МБФ-2 с увеличением длины олигомерной цепи вследствие возрастания стерических затруднений.

Таким образом, общей закономерностью для олигомеров является относительная независимость реакционной способности концевых групп при полимеризации в текущих средах от длины и природы олигомерных цепей, хотя в некоторых случаях наряду с этой закономерностью необходим учет специфики строения олигомерных молекул.

### Механизм обрыва цепи на начальной стадии превращения

Поскольку радикал  $R$ , образующийся при распаде инициатора I и макрорадикал  $R_1$  типа II, образующийся по реакции  $R + M \rightarrow R_1$ , где  $M$  — молекула олигомера, сильно различаются по подвижности в вязкой среде, можно представить себе два механизма полимеризации полиэфиракрилатов на начальной стадии превращения, отличающиеся типом элементарной реакции обрыва цепи:

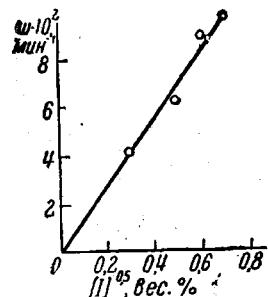
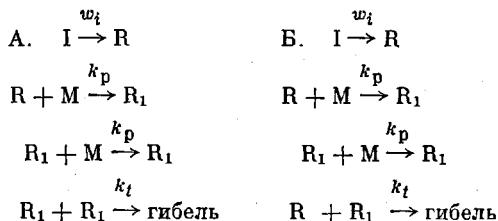


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации полиэфиракрилатов от концентрации инициатора; 50°, реакционная система МГФ-9 + 50% ИДФ-2

имеет места, и обрыв цепи протекает в основном при взаимодействии малого (а следовательно, и подвижного) радикала  $R$  с макрорадикалом  $R_1$ . Обрыв типа  $R + R$  можно не принимать во внимание вследствие того, что стационарная концентрация  $R_1$  должна быть значительно выше, чем  $R$ . Из механизма А следует:  $w_0 = k_p[M] \sqrt{w_i/k_t}$  (1) (где  $w_i$  — скорость инициирования), а из Б:  $w_0 = k_p^2/k_t [M]^2$  (2). Проведенные нами измерения  $w_0$  при различных концентрациях инициатора показывают, что во всех случаях имеет место зависимость  $w_0 \sim [I]^{0.5}$ . Типичная кривая представлена на рис. 1.

Таким образом, экспериментальные данные согласуются с уравнением (1), и, следовательно, несмотря на то, что макрорадикалы  $R_1$  в условиях наших опытов, как это следует из результатов, представленных в



Было обнаружено [10], что даже в случае полимеризации в маловязких средах заметная доля радикалов  $R$  непосредственно принимает участие в обрывах типа  $R_1 + R$ . Можно было бы ожидать, что в сильно вязкой среде обрывы типа  $R_1 + R_1$  вследствие малой подвижности  $R_1$  вообще не

имеют места, и обрыв цепи протекает в основном при взаимодействии малого (а следовательно, и подвижного) радикала  $R$  с макрорадикалом  $R_1$ . Обрыв типа  $R + R$  можно не принимать во внимание вследствие того, что стационарная концентрация  $R_1$  должна быть значительно выше, чем  $R$ . Из механизма А следует:  $w_0 = k_p[M] \sqrt{w_i/k_t}$  (1) (где  $w_i$  — скорость инициирования), а из Б:  $w_0 = k_p^2/k_t [M]^2$  (2). Проведенные нами измерения  $w_0$  при различных концентрациях инициатора показывают, что во всех случаях имеет место зависимость  $w_0 \sim [I]^{0.5}$ . Типичная кривая представлена на рис. 1.

Таким образом, экспериментальные данные согласуются с уравнением (1), и, следовательно, несмотря на то, что макрорадикалы  $R_1$  в условиях наших опытов, как это следует из результатов, представленных в

таблице, сравнительно малоподвижны, доля радикалов R, участвующих в обрыве типа R + R<sub>1</sub>, очень мала, и полимеризация полиэфиракрилатов протекает лишь по механизму A.

### Определение скорости инициирования на начальной стадии полимеризации

В ходе исследований для моделирования тех или иных физических свойств реакционной системы часто приходится прибегать к проведению процесса в различных модельных средах, в различных растворителях. Поэтому необходимо иметь информацию о влиянии той или иной среды на скорость распада инициатора.

Нами было обнаружено, что распад перекисей в гликолях протекает со значительно большей скоростью, чем в бензоле, толуоле и тому подобных растворителях. Так, константы скорости распада перекиси бензоила и дициклогексилпероксидикарбоната в бензоле при 50° равны 1,1·10<sup>-6</sup> сек.<sup>-1</sup> и 8,46·10<sup>-5</sup> сек.<sup>-1</sup> соответственно, а в триэтиленгликоле 4,5·10<sup>-5</sup> сек.<sup>-1</sup> и 2·10<sup>-4</sup> сек.<sup>-1</sup> соответственно.

Поскольку все изучавшиеся нами полиэфиракрилаты (за исключением МБФ-1) и идеальный высоковязкий разбавитель ИДФ-2 содержат в олигомерной цепи остатки диэтилен- и триэтиленгликолей, можно было бы ожидать, что ускоряющее действие последних при этом в какой-то степени сохранится. Поскольку же различные полиэфиракрилаты содержат разные количества гликолевых остатков в олигомерной цепи, инициатор должен был бы распадаться с различной скоростью в каждом из полиэфиракрилатов, и это необходимо было бы учитывать при сравнении  $w_0$  (см. таблицу). Поэтому возникла необходимость измерения скоростей распада инициаторов (перекисей) в олигомерах.

Обычные методы определения концентрации перекисей в таких средах, как полиэфиракрилаты, ИДФ-2 или им подобных, очень неудобны вследствие нерастворимости олигомеров (и особенно образующихся при изучении распада перекисей трехмерных полимеров) в реагентах, используемых для химического определения перекисей. Необходимость экстракции приводит к усложнению и удлинению процедуры определения концентрации перекисей в этих случаях и к тому же не позволяет получать достаточно точные результаты.

Нами был разработан следующий кинетический метод определения констант скоростей  $k_0$  распада перекисей (применимый для инициаторов любого типа).

Мы вывели [11] уравнения для текущей глубины  $\Gamma_t$  и скорости  $w_t$  инициированной полимеризации с учетом расходования инициатора. Анализ этих уравнений показывает, что в случае инициаторов, величина  $k_0$  для которых удовлетворяет соотношению  $k_0 > 4k_p^2 [I]_0/k_t$  (где  $[I]_0$  — начальная концентрация инициатора), полимеризация не доходит до конца (конечная глубина превращения  $\Gamma_\infty$  меньше 100%). В этом случае  $k_0 = 2w_0/\Gamma_\infty$  ( $w_0$  — начальная скорость полимеризации,  $\Gamma_\infty$  — предельная глубина превращения).

Если же  $k_0 < 4k_p^2 [I]_0/k_t$ , то  $\Gamma_\infty$  всегда  $\approx 100\%$  и соотношение (1) неприменимо для определения  $k_0$ .

В этом случае  $k_0$  можно определить несколько сложнее из зависимости:

$$\lg \frac{[M]_t}{w_t} = \lg \frac{[M]_0}{w_0} + 0,217 k_0 t$$

(где  $[M]_0$  и  $[M]_t$  — начальная и текущая концентрации мономера), по наклону прямой в координатах « $\lg [M]_t/w_t - t$ ».

Этот метод позволяет по одной кинетической кривой рассчитывать  $k_0$  для данных условий. На рис. 2 представлена зависимость

$\lg [M]_t / w_t = f(t)$ , по которой рассчитана константа скорости распада ( $k_0 = 9,8 \cdot 10^{-5}$  сек.<sup>-1</sup>) дициклогексилпероксидикарбоната (1) в ИДФ-2 при 50°. Опыты проводят следующим образом: смесь растворителя

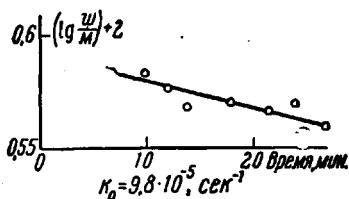


Рис. 2. Определение константы  $k_0$  скорости распада дициклогексилпероксида карбоната в среде 80% ИД-Ф-2 + 20% ММА при 50° кинетическим методом

расчете  $k_l$  скорость инициирования правильно полагали одинаковой в случае всех рассматриваемых реакционных систем.

## Выводы

- При  $50^\circ$  термометрическим методом измерены начальные скорости полимеризации (инициированной дициклогексилпероксидикарбонатом) олигомерных полиэфиракрилатов, различающихся длиной и природой олигомерных цепей; полимеризацию проводили как в блоке, так и в растворах в высоковязком идеальном разбавителе, представляющем собой олигомер, близкий по химической структуре к полиэфиракрилатам, но не способный к радикально-цепной полимеризации.
  - Показано, что при полимеризации в блоке полиэфиракрилатов, различающихся по вязкости, величина  $w_0$  возрастает с увеличением исходной вязкости олигомера. При полимеризации тех же полиэфиракрилатов в условиях одинаковой вязкости (разбавление высоковязким растворителем)  $w_0$  практически одинаковы.
  - Полученные результаты интерпретированы в предположении, что величина константы роста цепи одинакова для всех изученных полиэфиракрилатов и что обрыв цепи с самого начала полимеризации протекает в диффузионной области; оценены величины констант обрыва цепи для различных полиэфиракрилатов.
  - Кинетическим методом определена константа распада инициатора полимеризации дициклогексилпероксидикарбоната непосредственно в реагирующей среде.

## Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
19 VI 1961

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Ю. М. Филипповская, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция I, стр. 47.
  2. Г. В. Королев, Л. И. Махонина, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 198, 1961.
  3. Г. В. Королев, Б. В. Павлов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 1, 1936, 1959.
  4. Г. В. Королев, Авт. свид. № 137304, кл. 421, 335, Бюллетень изобретений, 1961, № 7.
  5. А. А. Берлин и др., Сб. статей по общ. химии, 2, 1554, 1953.
  6. А. Г. Разуваев, Л. М. Терман, В. Р. Лихтеров, В. С. Этлис, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 53.
  7. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Докл. АН СССР, 123, 282, 1958; Высокомолек. соед., 1, 7, 951, 1959; А. А. Берлин, Т. Я. Ке-

- Фели, Ю. М. Филипповская, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед.,  
2, 411, 1960.  
8. Уоллинг. Свободные радикалы в растворах, Изд. ин. лит., М., 1960 г.  
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР,  
М., 1959 г.  
10. G. Nepprich-Olive, S. Olive, Makromolek. Chem., 37, 71, 1960.  
11. Б. В. Павлов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., 1, 869, 1959.

---

POLYMERIZATION IN HIGHLY VISCOS MEDIA AND THREE DIMENSIONAL  
POLYMERIZATION II. THE INITIAL STAGE OF POLYMERIZATION  
OF POLYACRYLATES.

G. V. Korolev, A. A. Berlin, T. Ya. Kefeli

S u m m a r y

The initial rates ( $w_0$ ) of the dicyclohexylperoxide dicarbonate-initiated polymerization of oligomeric polyacrylate-esters, differing in the length and nature of the oligomeric chains have been measured by a thermometric method. The polymerization was carried out in block as well as in solutions of a highly viscous ideal diluent, which was an oligomer closely related to the polyacrylate esters in chemical structure, but incapable of undergoing radical-chain polymerization. It has been shown that on block polymerization of polyacrylates differing in viscosity the value of  $w_0$  increases with increase in the initial viscosity of the oligomer. When polymerized under conditions of equiviscosity (dilution with the highly viscous solvent) the same oligomers have practically equal values of  $w_0$ . The results have been interpreted on the assumption that the rate constant for chain propagation is the same for all the polyacrylates and that the chain termination from the very beginning of the polymerization takes place in the diffusion region. The chain termination constants have been evaluated for the various polyacrylates. The degradation constant of the initiator has been determined directly in the reaction medium by means of the kinetic method.