

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Kawai, T. Matsumoto, Makromolek. Chem., 115, 287, 1968.
2. Б. Я. Тейтельbaum, Н. А. Палихов и др., Высокомолек. соед., A9, 1672, 1967.

УДК 66.095.26:678.744

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ КОНСТАНТЫ РОСТА И ОБРЫВА ЦЕПИ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Глубокоуважаемый редактор!

Ранее [1, 2] нами сообщалось о влиянии AlCl_3 и AlBr_3 на скорость радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) и молекулярные веса образующегося полимера. Позднее было показано, что в присутствии подобных солей существенно изменяются скорость и состав продуктов реакции сополимеризации ряда винильных мономеров [3, 4]. Для выяснения причин указанных кинетических эффектов нами были измерены элементарные константы радикальной полимеризации MMA в присутствии различных количеств AlBr_3 . Величину k_p / k_0 определяли методом вращающегося сектора; величину $k_p / k_0^{1/2}$, скорость инициирования, передачу цепи определяли из зависимости $1 / \dot{P}_n - v[M]^2$ изменением интенсивности инициирующего УФ-облучения при постоянной концентрации AlBr_3 . В случае, когда порядок реакции по скорости инициирования $n = 0,5$, расчет элементарных констант производили по общепринятой методике [5, 6, 7]; при $n > 0,5$ соответствующие величины рассчитывали с учетом реакции мономолекулярного обрыва по методу, предложенному в работах [6, 8]. Исходную смесь готовили по методике, описанной ранее [1, 2]; полимеризацию осуществляли в кварцевых дилатометрах объемом 7–15 мл при 20°; кинетические измерения проводили на начальных стадиях превращения. Молекулярные веса ПММА определяли вискозиметрически [9]. Основные результаты измерений представлены в таблице.

Видно, что при невысоких содержаниях AlBr_3 ускорение полимеризации обусловлено в основном увеличением k_p ; k_0 практически остается постоянной, $n = 0,5$. Эти результаты соответствуют измерениям k_p и k_0 в системе MMA – ZnCl_2 при $[\text{ZnCl}_2] / [\text{MMA}] \approx 0,15$ [10]. Однако в отличие от последней, в случае с AlBr_3 наблюдается существенная передача цепи, что приводит к уменьшению молекулярных весов образующегося ПММА [1, 2]. При дальнейшем увеличении концентрации AlBr_3 в системе вплоть до $[\text{AlBr}_3] / [\text{MMA}] = 0,35$ k_p продолжает увеличиваться; одновременно заметно падает k_0 . Возрастание k_p при увеличении содержания AlBr_3 в системе в интервале $0 < [\text{AlBr}_3] / [\text{MMA}] < 0,35$ подтверждает сделанное нами ранее предположение [1, 2] об участии молекулы AlBr_3 в элементарном акте роста цепи.

При переходе к системе $[\text{AlBr}_3] / [\text{MMA}] = 0,55$ наблюдается заметное падение k_p примерно до величины, соответствующей k_p чистого MMA; одновременно еще более резко падает величина k_0 (примерно на два порядка), последнее обуславливает дальнейшее увеличение общей скорости полимеризации. Уменьшение k_p при переходе к системе состава $[\text{AlBr}_3] / [\text{MMA}] = 0,55$, вероятно, связано с затруднением присоединения комплексно-связанного мономера к комплексно-связанному радикалу роста цепи. Значительное падение k_0 на этом же участке не может быть объяснено некоторым увеличением макроскопической вязкости исходной системы (~ в 5 раз), и, по-видимому, обусловлено связыванием полимерного клубка молекулами AlBr_3 , что приводит к уменьшению диффу-

**Основные кинетические параметры при радикальной полимеризации
метилметакрилата в присутствии AlBr_3 (20° , УФ, $\lambda > 300 \text{ м}\cdot\text{м}$)**

$\frac{\text{AlBr}_3}{\text{MMA}}$	0	0,2	0,35	0,55
$v \cdot 10^5$, моль/л·сек	0,5 $1,10 \pm 0,10$	0,5 $4,40 \pm 0,80$	0,55 $5,60 \pm 0,70$	$\sim 0,60$ $10,6 \pm 2,50$
k_p/k_o	$(9,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$(12,0 \pm 2,5) \cdot 10^{-5}$	$(10,5 \pm 2,9) \cdot 10^{-4}$
$k_p/k_o^{1/2}$	$176,0$	$0,144 \pm 0,035$	$0,310 \pm 0,778$	$0,470 \pm 0,05$
k_p	590 ± 220	800 ± 310	215 ± 67	
k_o	$2,02 \cdot 10^7$	$(2,2 \pm 0,9) \cdot 10^7$	$(0,66 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(2,0 \pm 0,9) \cdot 10^5$
$(1/P_n)_0 \cdot 10^4$	0	0,6	0,9	2,8

При мечани е. v — средняя скорость полимеризации, n — порядок реакции по скорости иницирования, k_p — константа реакции роста цепи, k_o — константа реакции бимолекулярного обрыва цепи, $(1/P_n)_0$ — отрезок на оси ординат, отсекаемый прямой $(1/P_n) = f(v/[M]^n)$.

зационной подвижности звеньев макрорадикала. Известно, что лимитирующей стадией бимолекулярного обрыва при радикальной полимеризации MMA является не поступательная диффузия двух макрорадикалов друг к другу, а взаимная диффузия радикальных концов двух контактирующих клубков [11]. Наблюдаемое изменение k_p в рассмотренном интервале соотношений $0 < [\text{AlBr}_3]/[\text{MMA}] < 0,55$ коррелирует с данными о сополимеризации MMA с винилиденхлоридом в присутствии AlCl_3 и AlBr_3 [3, 4]. В этой системе было обнаружено, что скорость реакции и эффективная константа сополимеризации MMA проходят через максимум при тех же концентрациях комплексообразователя. Подробности эксперимента, результаты и детальный механизм полимеризации MMA в присутствии комплексообразователей будут рассмотрены в следующем сообщении.

М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов

Поступило в редакцию
20 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Зубов, М. В. Лачинов, Л. И. Валуев, В. Б. Голубев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B9**, 667, 1967.
2. В. П. Зубов, М. В. Лачинов, В. Б. Голубев, В. Ф. Кулкова, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C23, 147, 1967; Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Токио, 1966.
3. В. П. Зубов, Л. И. Валуев, В. А. Каргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
4. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **185**, 342, 1969.
5. M. S. Matheson, E. E. Aueg, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 497, 1949.
6. G. M. Burgnett, H. W. Melville, Technique of Organic Chemistry, v. 8, Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, 1963, ch. 20, p. 1107—1137.
7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1969.
8. G. M. Burgnett, W. W. Wright, Proc. Roy. Soc., A221, 37, 41, 1954.
9. M. G. Fox, J. B. Kinsinger, H. F. Mason, E. M. Suele, Polymer, **3**, 72, 1962.
10. C. H. Bamford, S. Brumby, R. P. Wayne, Nature, **209**, 291, 1969.
11. A. M. North, Quart. Revs., **20**, 421, 1966.