

ликарбонат. Также надо отметить, что продукт омыления поликарбоната, содержащего 22% хлора, при 230—250° структурируется, и характер кривой не изменяется до достижения температуры 520—540°. Дальнейшее изменение характера кривой, очевидно, вызвано протеканием деструктивных процессов.

Продукты омыления хлорированного поликарбоната, в отличие от нехлорированного исходного поликарбоната, у которого полностью отсутствуют адгезионные свойства, обладают хорошей адгезией к стеклу, стали и другим поверхностям.

### Выводы

1. Показана возможность омыления хлорметильных групп в хлорированном поликарбонате на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана; разработан метод омыления и установлены оптимальные условия проведения процесса.

2. Установлено, что продукты омыления хлорированного поликарбоната обладают более высокими механическими и адгезионными свойствами и температурой течения, чем хлорированный поликарбонат.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
13 X 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3274156, 1966; РЖХим, 1С169П, 1968.
2. Пат. США 3356631, 1967; РЖХим, 7С434П, 1969.
3. W. J. Jackson, J. R. Caldwell, K. P. Regg, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1713, 1968.
4. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, В. О. Аниашвили, Высокомолек. соед., Б12, 548, 1970.
5. R. Sheline, R. Fusion, The Systematic Identification of Organic Compounds, N. Y., 1935.

УДК 541.64

## УРАВНЕНИЕ ГАММЕТА И КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

*A. B. Чернобай, Ж. Х. Зеличенко*

В работе [1] показано, что активности ряда мономеров к однотипному полимерному радикалу и их константы гомополимеризации изменяются симбатно. Это можно представить в виде

$$(k_2/k_1)^m = (1/r_1)^n, \quad (1)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы гомополимеризации стандартного и замещенного мономеров соответственно,  $r_1$  — первая константа сополимеризации замещенных мономеров со стандартным, а  $m$  и  $n$  — коэффициенты степенной зависимости. Логарифмируя (1), получаем

$$m \lg \frac{k_2}{k_1} = n \lg \frac{1}{r_1} \quad (2)$$

Так как реакции гомо- и сополимеризации *пара*-замещенных мономеров стирола подчиняются уравнению Гаммета, то  $\lg \frac{k_2}{k_1} = \rho\sigma$ ;  $\lg \frac{1}{r_1} =$

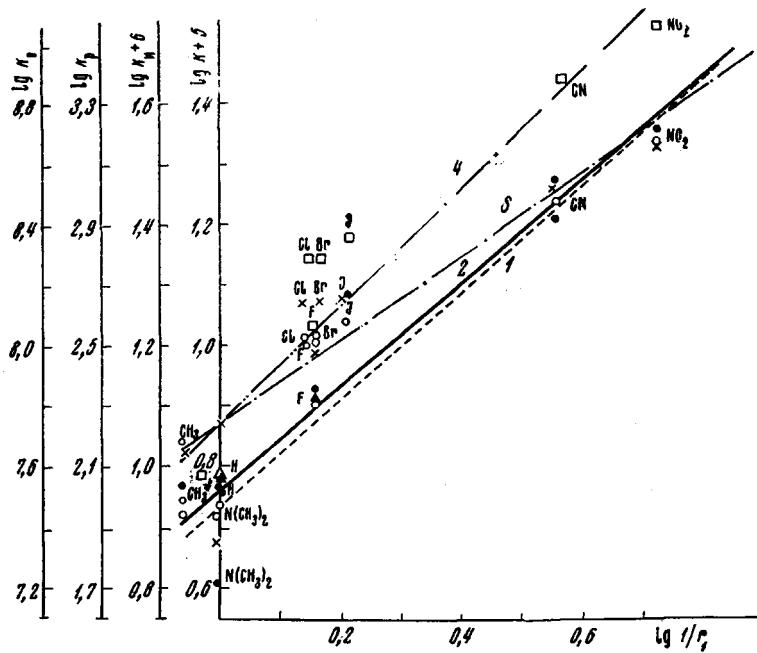


Рис. 1. Зависимость  $k$ ,  $k_{\text{и}}$ ,  $k_{\text{р}}$ ,  $k_0$  от  $r_1$  для пара-замещенных стиролов:

$1 - \lg k + 5; 2 - \lg k_H + 6; 3 - \lg k_p; 4 - \lg k_0$

$= \rho_c \sigma$ , где  $\sigma$  — константа Гаммета, а  $\rho$  и  $\rho_c$  — чувствительность мономеров в гомо- и сополимеризации соответственно. Следовательно,

$$\frac{1}{\rho} \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{\rho_c} \lg \frac{1}{r_1} \quad (3)$$

Очевидно, что уравнения (2) и (3) идентичны. Коэффициенты степенной зависимости  $m$  и  $n$  в (1) и (2) представляют собой величины, обратные чувствительности в (3).

Постулируя подчинение уравнению Гаммета всех элементарных реакций полимеризации, получим

$$\frac{1}{\rho_p} \lg \frac{k_p}{k_{p_0}} = \frac{1}{\rho_u} \lg \frac{k_{u_0}}{k_{u_1}} = \frac{1}{\rho_o} \lg \frac{k_{o_1}}{k_{o_0}} = \frac{1}{\rho_c} \lg \frac{1}{r_1} \quad (4)$$

Индексы  $p$ ,  $i$ ,  $o$ , с относятся к реакциям роста, инициирования, обрыва и сополимеризации соответственно. Из (4) следует существование линейной зависимости между всеми указанными константами. Для проверки этого положения были построены зависимости между константами скоростей реакций полимеризации для ряда мономеров *пара*-замещенных стиролов. Зависимость общей константы гомополимеризации, констант инициирования, роста и обрыва цепей от первой константы сополимеризации замещенных мономеров со стиролом показана на рис. 1. Значения констант скоростей взяты из работ [1, 2].

Из рис. 1 видно, что эта зависимость приближается к линейной. Некоторое отклонение для галоидзамещенных, вероятно, связано с экспериментальными погрешностями.

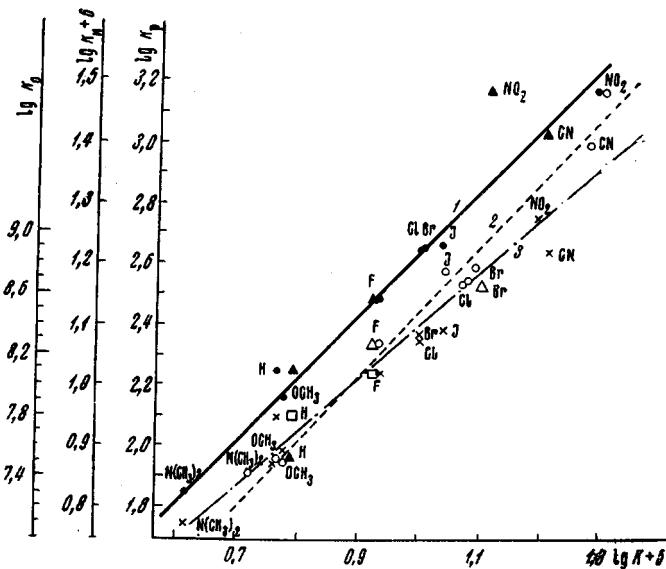


Рис. 2. Зависимость элементарных констант  $k_i$ ,  $k_p$ ,  $k_o$  от  $K$  пара-замещенных мономеров стирола:

1 —  $\lg k_p$ ; 2 —  $\lg k_i + 6$ ; 3 —  $\lg k_o$

Уравнения регрессии корреляционных прямых, полученные графическим путем, приводятся ниже

$$\lg k = 0,85 \lg \frac{1}{r_1} - 4,225 \quad (5); \quad \lg k_p = 1,4 \lg \frac{1}{r_1} + 2,25 \quad (6)$$

$$\lg k_i = 0,988 \lg \frac{1}{r_1} - 5,125 \quad (7); \quad \lg k_o = 1,93 \lg \frac{1}{r_1} + 7,76 \quad (8).$$

На рис. 2 представлена зависимость элементарных констант от общей константы гомополимеризации. Уравнения регрессии корреляционных прямых имеют вид

$$\begin{aligned} \lg k_i &= 1,155 \lg k - 0,33 \quad (9); & \lg k_p &= 2,1 \lg k + 10,7 \quad (10) \\ \lg k_o &= 2,97 \lg k + 19,75 \end{aligned} \quad (11)$$

На эти прямые, построенные по расчетным константам, хорошо ложатся экспериментальные точки [1,3]. Зависимость констант скоростей инициирования и роста цепи от констант скорости обрыва цепи дана на рис. 3. Корреляционная зависимость между этими константами хорошо описывается уравнениями для прямых

$$\lg k_p = 0,66; \quad \lg k_o = 2,83 \quad (12)$$

$$\lg k_i = 0,406; \quad \lg k_o = 8,2 \quad (13)$$

Рис. 4 дает взаимосвязь между константами скоростей роста цепи и инициирования, которая удовлетворительно выражается уравнением

$$\lg k_p = 1,68 \lg k_i + 10,75 \quad (14)$$

Учитывая, что использованные данные получены разными авторами при работе по различным методикам, приведенные выше корреляционные зависимости можно считать вполне удовлетворительными. Следует также отметить, что коэффициенты уравнений (5) — (14), выведенные графически,

близки к коэффициентам аналогичных уравнений, полученных аналитическим путем. Конечно, константы скоростей элементарных реакций полимеризации, подсчитанные по уравнениям (5) — (14), не претендуют на высокую степень точности. Однако они могут быть использованы для предварительных ориентировочных расчетов и дают полезные сведения о связи строения мономеров с их реакционной способностью в реакциях радикальной полимеризации.

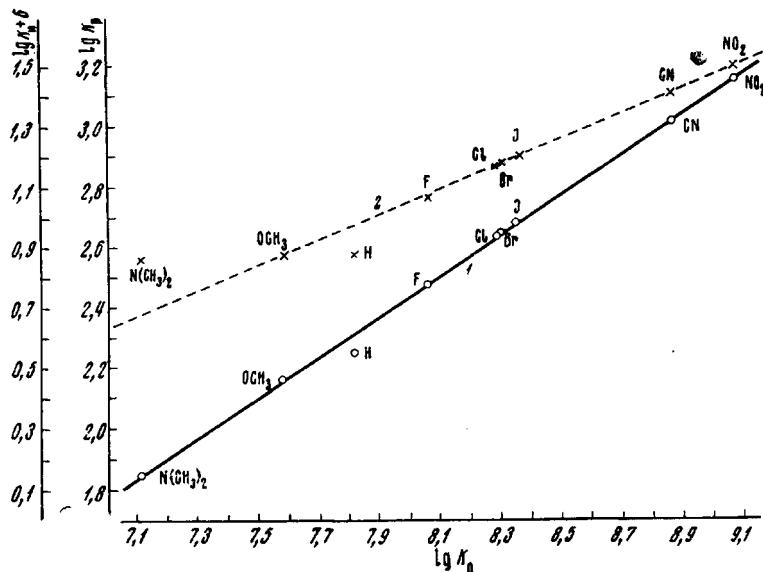


Рис. 3. Зависимость констант  $k_u$  и  $k_p$  от  $k_0$  в гомополимеризации *para*-замещенных стиролов: 1 —  $\lg k_p$ ; 2 —  $\lg k_u$

Приведенные рисунки и уравнения свидетельствуют о наличии линейных зависимостей между всеми элементарными константами скоростей гомополимеризации, общей константой скорости гомополимеризации и со-полимеризации для мономеров стирольного ряда и, следовательно, подтверждают подчинение всех реакций полимеризации уравнению Гамметта.

Известно [4], что соблюдение уравнения Гамметта эквивалентно существованию линейных соотношений между свободными энергиями активации, и наоборот.

Умножив уравнение (4) на  $2,3 RT$ , получим

$$\frac{RT}{\rho} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{RT}{\rho_0} \lg \frac{k_{20}}{k_{10}} \quad (15)$$

Так как  $RT \ln \frac{k_2}{k_1}$  есть изменение свободной энергии активации реакции полимеризации стандартного и замещенного мономеров, то уравнение (15) можно записать в виде

$$\begin{aligned} (\Delta G_1^\neq - \Delta G_2^\neq)/\rho &= (\Delta G_{p_1}^\neq - \Delta G_{p_2}^\neq)/\rho_p = (\Delta G_{u_1}^\neq - \Delta G_{u_2}^\neq)/\rho_u = \\ &= (\Delta G_{o_1}^\neq - \Delta G_{o_2}^\neq)/\rho_o = (\Delta G_{c_1}^\neq - \Delta G_{c_2}^\neq)/\rho_c \end{aligned} \quad (16)$$

В этом уравнении  $G^\neq$  — свободная энергия активации реакции, остальные обозначения те же, что и в предыдущих формулах. Сгруппировав члены уравнения (16), относящиеся к стандартному и замещенному мономерам, получим

$$\frac{\Delta G_1^\neq}{\rho} - \frac{\Delta G_{10}^\neq}{\rho_0} = \frac{\Delta G_2^\neq}{\rho} - \frac{\Delta G_{20}^\neq}{\rho_0} = \text{const}, \quad (17)$$

т. е. разность отношений свободной энергии активации мономера  $\Delta G_1^*$  к чувствительности в реакции гомополимеризации  $\rho$  и свободной энергии активации  $\Delta G_{13}^*$  к чувствительности в элементарной реакции  $\rho_3$  есть величина постоянная для всего ряда *пара*-замещенных стиролов. По данным работы [1] были подсчитаны постоянные уравнения (17). Для реакции гомополимеризации этих мономеров, реакций инициирования, роста, обрыва це-

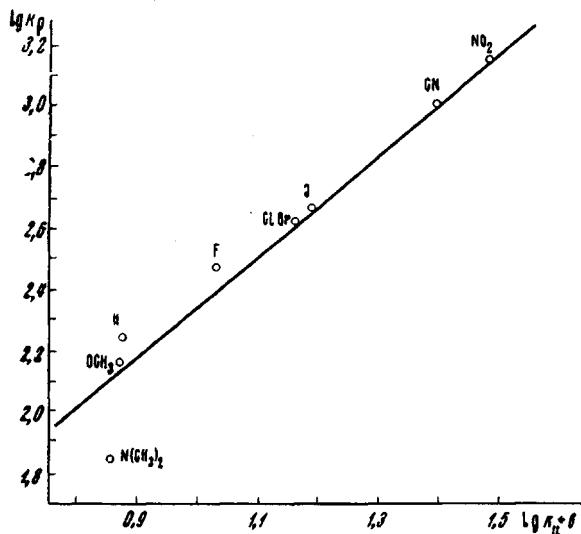


Рис. 4. Зависимость  $k_p$  от  $k_i$  в гомополимеризации *пара*-замещенных мономеров стирола

пи в гомополимеризации и роста цепи в сополимеризации эти величины практически постоянны (таблица). Постоянство значений для всего ряда *пара*-замещенных стиролов в реакциях полимеризации также подтверждает подчинение этих реакций уравнению Гамметта.

Так как константа скорости имеет не только кинетическое, но и термодинамическое описание — уравнение Винн-Джонсона и Эйринга

$$k = \frac{k' T}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}, \quad (18)$$

где  $k'$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $^{\circ}\text{К}$ ,  $h$  — постоянная Планка,  $\Delta S^*$  — энтропия активации,  $\Delta H^*$  — энタルпия активации,  $R$  — газовая постоянная, то наличие линейности между всеми элементарными

#### Постоянные уравнений линейности свободных энергий активации реакций полимеризации *пара*-замещенных производных стирола

Заместитель	Постоянная реакций, * ккал/моль				Заместитель	Постоянная реакций, * ккал/моль			
	роста цепи	обрыва цепи	иницирования	роста цепи в сополимеризации		роста цепи	обрыва цепи	иницирования	роста цепи в сополимеризации
$N(CH_3)_2$	17,9	23,2	—	12,2	Br	17,6	23,2	2,95	12,2
$OCH_3$	17,6	23,2	2,95	12,1	I	17,6	23,2	2,95	12,3
H	17,4	23,4	2,97	12,3	CN	17,6	23,2	2,95	12,2
F	17,6	23,2	2,95	12,1	$NO_2$	17,6	23,2	2,96	12,2
Cl	17,6	23,2	2,95	12,2	Среднее значение	17,6	23,2	2,95	12,2

\* Рассчитаны по формуле (17).

константами полимеризации винильных ароматических мономеров позволяет рассчитывать кинетические и термодинамические параметры полимеризации без проведения громоздких экспериментальных исследований, определив одну из рассматриваемых констант.

### Экспериментальная часть

Константы очищенных мономеров: стирол — т. кип.  $145^{\circ}/760 \text{ мм}$ ;  $n_D^{20} 1,5470$ ; 4-фторстирол — т. кип.  $45^{\circ}/15 \text{ мм}$ ;  $n_D^{20} 1,5134$ ; 4-хлорстирол — т. кип.  $60^{\circ}/5 \text{ мм}$ ;  $n_D^{20} 1,5655$ ; 4-бромстирол — т. кип.  $86^{\circ}/15 \text{ мм}$ ;  $n_D^{20} 1,5963$ ; 4-нитrostирол — т. пл.  $24^{\circ}$ , т. кип.  $100-102^{\circ}/4 \text{ мм}$ .

Скорость гомополимеризации мономеров изучали дилатометрически в растворе в диметилформамиде; в качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты.

Константы гомополимеризации рассчитывали, исходя из условия подчинения реакции полимеризации первому порядку по концентрации мономера и 0,5 по концентрации инициатора  $k = v [I]^{0.5} [M]$ .

Скорость инициирования определяли по методу Бэмфорда с сотр. [5] в растворе в диметилформамиде в присутствии хлорного железа. Константы инициирования рассчитывали по изменению в реакционной смеси концентрации хлорного железа.

### Выводы

1. Установлено наличие линейных зависимостей между общими и элементарными константами гомополимеризации и роста цепи в сополимеризации.

2. Выведены уравнения регрессии, позволяющие рассчитывать кинетические и термодинамические параметры реакций полимеризации без проведения громоздких экспериментальных исследований.

3. Показано существование линейности свободных энергий активации в процессах радикальной полимеризации винильных ароматических мономеров и рассчитаны константы соответствующих уравнений.

Всесоюзный электротехнический  
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
13 X 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Ч е р н о б а й, Ж. Х. З е л и ч е н к о, Высокомолек. соед., A11, 1470, 1631, 1969.
2. Х. С. Б а г д а с а р ь я н, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
3. M. I m o t o, M. K i n o s h i t a, N. N i s h i g a k i, Makromolek. Chem., 86, 217, 1965.
4. К. Л е й д л е р, Кинетика органических реакций, изд-во «Мир», 1966.
5. C. M. B a m f o r d, A. D. J e n k i n s, R. J o h n s t o n, Proc. Roy. Soc., A239, 214, 1957.