



ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1974

УДК 541(127+64)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

Н. А. Платэ, А. Г. Пономаренко

Рассмотрены литературные и собственные данные авторов по элементарным константам реакций роста и обрыва цепи при радикальной полимеризации ряда *n*-алкилметакрилатов от метилметакрилата до цетилметакрилата. Показано, что для этих мономеров, образующих при полимеризации цепи гребнеобразных макромолекул, наблюдается практически постоянное значение константы скорости роста цепи в массе (~300) и закономерное экспоненциальное падение константы скорости обрыва, пропорциональное числу атомов углерода в боковой эфирной группе алифатического строения. Предложено объяснение этому явлению, связанное с затруднением сегментальной диффузии макрорадикалов из-за взаимодействия алкильных групп, столь характерного для гребнеобразных полимеров. Высказана и экспериментально обоснована гипотеза, объясняющая наблюдающиеся значения кинетических порядков реакции по мономеру, больших единицы, тем, что изменяется константа обрыва цепи при полимеризации в растворе.

Метилметакрилат и другие эфиры метакриловой кислоты служили и продолжают служить объектами постоянного внимания со стороны исследователей, как удобные модели для проверки различных кинетических схем радикальной полимеризации в блоке и растворах. При этом иногда создается впечатление, что эта область исследования представляет собой уже нечто завершенное, где установлены и многократно проверены качественные и количественные соотношения и надежно оценены величины соответствующих кинетических параметров процесса полимеризации.

Подробный анализ литературных данных показывает, однако, что здесь существует много нерешенных проблем, а имеющиеся данные часто противоречат друг другу, в особенности там, где речь идет о значениях констант скоростей элементарных стадий реакции. Кроме того, комплекс уникальных свойств, обнаруженный недавно для широкого круга гребнеобразных полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов [1], заставляет обратить внимание на кинетику полимеризации эфиров метакриловой кислоты, где можно ожидать проявления черт, связанных со спецификой формирования цепи гребнеобразных полимеров.

Сравнительный анализ литературных данных по кинетике радикальной полимеризации в ряду *n*-алкилакрилатов вкупе с некоторыми собственными данными авторов и является предметом настоящей статьи.

Полимеризация метилметакрилата (ММА). Наиболее изученным в кинетическом отношении мономером ряда *n*-алкилметакрилатов (АМА) является MMA. Многочисленные работы по кинетике радикальной полимеризации MMA всесторонне анализировались в монографиях [2–4], поэтому нет необходимости в подробном их обсуждении. Остановимся лишь на точности определения констант.

Таблица 1

Константы скоростей радикальной полимеризации
ММА в блоке

T, °C	k_p	$k_o \cdot 10^{-8}$	$k_p/k_o \cdot 10^6$	Литера- тура
	л/моль·сек			
0	41,6	2,69	16	[6]
22	128	8,44	15,6	[7]
22,5	384	44	8,7	[8]
25	512,6	46,6	11	[9]
30	141	14,6	12,1	[10]
30	143	12,2	10,9	[11]
30	248	22,7	10,9	[7]
30	251	21	12	[12]
32	106	5,7	19	[13]
35,9	410±50	68±12	6	[14]
40	404	17,6	23	[15]
50	410	24	17,1	[12]
60	367	18,7	20,6	[11]

Значительное число полученных для MMA кинетических констант представляет собой широкий набор весьма противоречивых данных. В монографии Уоллинга [3] отмечено, что точные значения констант роста k_p и обрыва k_o остаются невыясненными даже для наиболее тщательно исследованных мономеров. Данные получены разными методами, в различных условиях, что затрудняет их сопоставление между собой и с константами, найденными для других мономеров. Часть опубликованных к настоящему времени результатов, содержащих наибольшую информацию о константах скоростей индивидуальных реакций роста и обрыва, применительно к низким конверсиям мономера в блоке, приведены в табл. 1, откуда следует, что значения констант, полученные разными авторами, существенно различаются между собой. В работе Зафара и сотр. [5] проанализированы причины различий между литературными значениями абсолютных констант скоростей элементарных стадий роста и обрыва и показано, что они обусловлены: а) выбором констант уравнения Марка — Куна — Хаувинка; б) различием способов оценки значений молекулярного веса или средней кинетической длины цепи на основании характеристической вязкости; в) использованием различных допущений о соотношении скоростей обрыва путем рекомбинации и путем диспропорционирования; г) величиной ошибки метода нестационарной кинетики (в упомянутой статье рассматривается только метод врачающегося сектора).

К этому следует добавить собственно ошибки экспериментальных методов, в том числе систематические ошибки приборов, а также ошибки при математической обработке результатов (во многих работах не применен даже метод наименьших квадратов). В литературе часто встречаются трехзначные числа для значений k_p и k_o , хотя действительные значения в лучшем случае неточны на 20%, а в отдельных случаях отличаются между собой на порядок.

Картина, однако, выглядит значительно лучше при сравнении данных, полученных одинаковыми методами в идентичных условиях.

Применение одного и того же метода и одной и той же аппаратуры для получения данных в широком интервале температур снижает систематическую ошибку в оценке энергии активации роста E_p и обрыва цепи E_o . Известные из литературы значения E_p и E_o для MMA приведены в табл. 2.

Видно, что значения E_p колеблются в пределах от 4,4 до 6,3 ккал/моль, и в общем неплохо согласуются между собой. В то же время для E_o даются

Таблица 2

Энергия активации роста и обрыва цепи при полимеризации
ММА в блоке

E_p	E_0	Примечания	Литера- тура
кал/моль			
4,4±1,0	0	—	[14]
4,7	0,4	Рассчитано по литературным данным	[2]
4,7	1,2	То же	[3]
5,0±0,2	0±0,5	Рассчитано в предположении об обрыве рекомбинацией	[12]
5,0±0,2	4,0±0,5	Рассчитано в предположении об обрыве диспропорциони- рованием	[12]
5,8	0,5	—	[8]
6,3	2,8	—	[11]

значения от 0 до 4,0 ккал/моль, и такой разброс, казалось бы, нельзя считать удовлетворительным. Но поскольку известно, что в случае MMA обрыв идет по смешанному механизму и соотношение констант обрыва диспропорционированием и рекомбинацией ($k_{\text{од}}/k_{\text{оп}}$) и их относительный вклад зависят от температуры [12], то E_0 для MMA и должна принимать различные значения между 0 и 4,0 ккал/моль в зависимости от диапазона температур, в котором производятся измерения.

Значение $E_0 \sim 0$, найденное авторами [12, 14], означает, по существу, что изменение k_0 с температурой меньшей ошибки эксперимента.

Полимеризация АМА в блоке. При переходе от MMA к высшим гомологам этого ряда число опубликованных данных по кинетике радикальной полимеризации существенно уменьшается. Тем не менее, по имеющимся в литературе значениям кинетических констант можно судить о влиянии длины алкильной группы мономера на кинетику его полимеризации (табл. 3), здесь и далее мономеры обозначены сокращенно как MA-*n*, где *n* — число атомов углерода в эфирной группе АМА.

Таблица 3
Константы радикальной полимеризации АМА в блоке

Мономер	T, °C	$k_p/k_0^{1/2}$	$k_p/k_0 \cdot 10^6$	k_p	$k_0 \cdot 10^{-6}$	Литература
				л/моль·сек		
MA-1(MMA)	30	0,061	12,0	251	21	[12]
MA-2	30	0,048	17,2	126	7,35	[10]
	60	0,104	—	—	—	[16]
MA-3	30	0,070	10,3	467	45	[17]
	60	0,132	—	—	—	[18, 19]
MA-4	30	0,116	36	362	10,2	[17]
	60	0,134	—	—	—	[19]
	60	0,20	—	—	—	[20]
MA-6	70	0,46	—	—	—	[21]
MA-8	60	0,197	—	—	—	[19]
	70	0,42	—	—	—	[21]
MA-9	30	—	170 *	—	—	[22]
	60	0,49	—	—	—	[23]
MA-16	30	—	—	—	3	[24]
	70	1,08	—	—	—	[25]
	70	1,06	—	—	—	[26]

* Данные для 3,5,5-триметилгексилметакрилата в растворе этилацетата.

В таблицу нами не включены данные Харди и сотр. [25], которые пытались рассчитать k_p для цетилметакрилата (МА-16) при 30°, используя собственные значения $k_p/k_0^{1/2}$, пересчитанные к 30°, и значение k_0 из работы [24]. К сожалению, в расчетах Харди была допущена ошибка, и неверные значения k_p и $k_p/k_0^{1/2}$ для МА-16 были использованы другими исследователями в статьях и монографиях [2, 21, 27]. Если же провести расчеты с исправлением ошибки Харди, то получаются совершенно нереальные значения k_p , по всей видимости, вследствие неверно определенного Добо и Фризом [24] значения k_0 . Авторы [24] определили k_0 из отношения скоростей радиационно-инициированной полимеризации МА-16 и MMA, применив грубые допущения о равенстве скоростей инициирования в обоих случаях и о независимости k_0 от температуры. К тому же, по-видимому, неудачно было выбрано завышенное значение k_0 для MMA из работы [14].

С целью сравнительного анализа кинетики радикальной полимеризации АМА нами проведена экспериментальная оценка элементарных констант скоростей при полимеризации в блоке при 30° пяти различных мономеров — MMA, бутилметакрилата, октилметакрилата, лаурилметакрилата и цетилметакрилата, при этом частично использованы и литературные данные. Для исследования использовали мономеры чистоты 99,8–99,9%, реакцию проводили до степени конверсии 5–8%, скорость реакции оценивали дилатометрически, кинетические измерения вели с помощью метода врашающегося сектора, используя данные по вискозиметрии как растворов полимеров, так и мономеров.

Обнаруженная нами линейная зависимость скорости полимеризации от корня квадратного из концентрации инициатора I дициклогексилпероксидкарбоната (ДЦПК) позволила использовать классические выражения для расчета элементарных констант. Отношения $k_p/k_0^{1/2}$ определяли из данных по средневязкостным молекулярным весам соответствующих полимеров [28, 29]. Методом врашающегося сектора с использованием в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) (концентрации $1,42 \cdot 10^{-3}$ моль/л) определяли среднее время жизни макrorадикалов τ , зная которое рассчитывали величины k_p/k_0 с учетом темновой скорости полимеризации.

Математическую обработку результатов проводили методом наименьших квадратов, а значения эффективного порядка реакции по мономеру вычисляли методом нелинейного регрессионного анализа с использованием во всех случаях ЭВМ «Seiko-S-301».

Полученные результаты приведены в табл. 4. Эти данные по серии гомологов АМА, хорошо согласующиеся между собой, вместе с литературными данными, приведенными в табл. 3, дают возможность оценить картину в целом и сделать ряд существенных выводов.

Таблица 4
Константы скоростей при радикальной полимеризации АМА
в блоке при 30°

Мономер	$k_p/k_0^{1/2}$	τ^* , сек.	$k_p/k_0 \cdot 10^6$	k_p	$k_0 \cdot 10^{-6}$	η , спусзы
				л/моль·сек	л/моль·сек	
МА-1	0,064	1,7	12,0	251	21	0,53
МА-4	0,116	3,5	36	360	10	0,91
МА-8	0,15	$6,4 \pm 1,3$	94 ± 20	240 ± 80	$2,6 \pm 0,9$	1,92
МА-12	0,58	40 ± 10	750 ± 200	460 ± 140	$0,6 \pm 0,2$	3,96
МА-16	0,74	78 ± 15	1800 ± 350	300 ± 90	$0,16 \pm 0,04$	7,52

* Для $v = 6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек.

1. Обращает на себя внимание, что величина $k_p/k_0^{1/2}$ при переходе от МА-1 к МА-16 возрастает больше чем на порядок, а k_p/k_0 — больше, чем на два порядка. Необычно большое значение k_p/k_0 для МА-16 обусловлено большим t , которое составляет 78 ± 15 сек. при общей скорости полимеризации $v = 6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек [28].

2. Наблюдается практическое постоянство значения константы скорости роста цепи, которое колеблется около средней величины 300 л/моль·сек. Это означает, что для АМА с линейными боковыми группами k_p не зависит от длины алкильного радикала, и на реакцию роста цепи не влияют ни стерические затруднения, создаваемые этим типом заместителей, ни вязкость мономера. В таком случае вполне обоснованным выглядит предположение о том, что и энергия активации роста цепи должна быть постоянна для всех АМА [21, 25]. С учетом обнаруженной недавно независимости стереохимического строения цепи полиалкилметакрилатов той же серии от длины алифатической боковой группы [30] в условиях радикальной полимеризации соответствующих мономеров становится ясно, что широко применяемая схема влияния стерических факторов на реакцию роста цепи по крайней мере для этого ряда мономеров нуждается в существенных дополнениях.

3. Наблюдается монотонное падение значения константы скорости реакции обрыва. В ряду ММА — МА-16 k_0 падает больше чем на два порядка.

Все эти данные приводят к выводу о том, что наблюдавшиеся многими авторами эффекты повышения скорости полимеризации при переходе от низших к высшим гомологам АМА связаны, главным образом, с изменением величины k_0 , которая падает, в то время как стадия роста цепи остается, по существу, без изменений.

В работах [21, 25] уменьшение k_0 с ростом длины бокового заместителя объясняли возрастанием вязкости мономерной системы. Норт и Рид обнаружили [22], что для ММА k_0 обратно пропорциональна исходной вязкости полимеризующейся системы, для бутилметакрилата $k_0 \sim 1/\eta^{0.8}$, а в случае изононилметакрилата $k_0 \sim 1/\eta^{0.7}$. Эти данные показывают, что с увеличением длины бокового заместителя ослабляется зависимость константы обрыва от вязкости. Чтобы исключить влияние макровязкости системы, для кинетических измерений авторы использовали низкомолекулярные растворители с высокой вязкостью.

Норт и Рид [22] предложили рассматривать реакцию обрыва как реакцию, состоящую из трех стадий: 1) поступательная диффузия растущих полимерных клубков друг к другу до соприкосновения; 2) сегментальная диффузия активных концов макрорадикалов в объединенном клубке до положения, удобного для реакции; 3) реакция взаимодействия радикалов.

Авторы сравнили теоретические расчеты с экспериментальными данными для ряда АМА и показали, что в реакции обрыва наиболее медленной является вторая стадия, т. е. сегментальная диффузия растущих концов макрорадикалов.

Предполагая лимитирующую вторую стадию, Багдасарьян [31] вывел уравнение, согласно которому k_0 для линейных полимеров обратно пропорциональна вязкости растворителя

$$k_0 \approx 0,96 kT / \eta \bar{P}^{1/2} \quad (1)$$

Как следует из табл. 4, вязкость среды при полимеризации АМА в блоке возрастает при переходе от ММА к цетилметакрилату в 14 раз. Средняя степень полимеризации \bar{P} в исследованном ряду АМА изменилась в пределах $(1-5) \cdot 10^3$. В то же время значение k_0 в этом ряду возрастает больше чем на два порядка. Зависимость $\lg k_0$ от вязкости мономера показывает, что константа обрыва обратно пропорциональна примерно квадрату вязкости. Такая экспериментальная зависимость не укладывается в закономерность, описываемую уравнением (1), и не согласуется с результатами

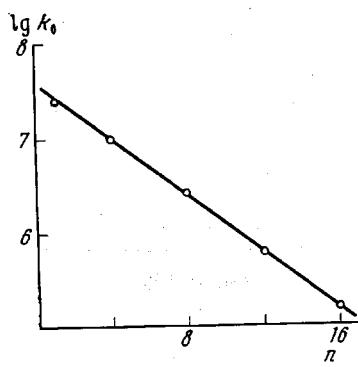


Рис. 1. Изменение константы скорости обрыва цепи при полимеризации в блоке АМА

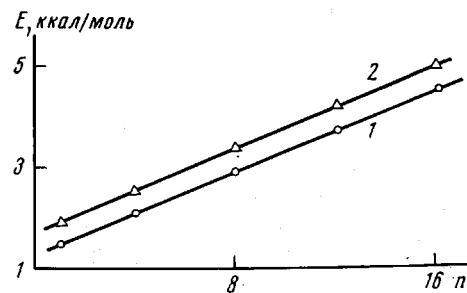


Рис. 2. Изменение E_0' (1) и E_{av} (2) в ряду АМА [29]

Норта и Рида [22], которые, как указано выше, показали, что с ростом n влияние вязкости на константу обрыва уменьшается. Более того, Батурина, Америк и Кренцель [27], изучая полимеризацию фенилметакрилового эфира *n*-цетилоксибензойной кислоты, мономера, близкого по строению к МА-16, показали, что для растворов этого мономера, когда исходная вязкость системы невелика и значительно превышает вязкость чистых растворителей, значения k_0 составляют $0,25 \cdot 10^6$ и $0,30 \cdot 10^6$ в диоксане и толуоле соответственно, т. е. это величина того же порядка, что и полученные нами значения k_0 для МА-12 и МА-16 в блоке. Отсюда следует что сравнительно низкие значения константы скорости реакции обрыва не могут быть объяснены влиянием вязкости системы, а являются скорее специфической чертой реакции образования гребнеобразных макромолекул, проявляющих

Таблица 5
Энергии активации роста и обрыва для АМА

Мономер	$f_{ин}$	$E_p - \frac{1}{2} E_0$ ккал/моль	Рассчитано		Литера- тура
			E_0'	E_p	
МА-1	0,80	4,5	1,5	5,2	[2]
МА-2	0,66	4,22	1,7	5,1	[23]
МА-4	0,48	4,0	2,1	5,0	[23]
МА-6	0,43	3,08	2,5	4,3	[21]
МА-8	0,40	2,32	2,9	3,8	[21]
	0,5	—	2,9	—	*
МА-9	0,24	2,59	3,1	4,1	[23]
МА-12	0,05	—	3,7	—	*
МА-16	0,14	2,5	4,5	4,8	[25]
	0,03	2,2	4,5	4,5	[26]
	0,06	—	4,5	—	*

* Данные настоящей работы.

вследствие взаимодействия боковых групп цепей между собой ряд аномальных свойств в растворах, гелях и расплавах [1].

Из рис. 1 видно, что значение k_0 экспоненциально уменьшается с ростом длины бокового заместителя. Такую зависимость можно объяснить, если принять, что удлинение алкильной группы влияет только на энергию активации реакции обрыва. В таком случае E_0 пропорциональна n , а из

зависимости, приведенной на рис. 1, можно рассчитать ход изменения E_0 и вычислить E_0' (с точностью до константы a), т. е. фактически $E_0' = E_0 + a$. Полученные значения E_0' приведены в табл. 5 и на рис. 2 в виде зависимости от n . Кроме того известно, что теплоты плавления АМА линейно растут с увеличением n . Можно определить (опять с точностью до константы) энергию взаимодействия алкильных групп в жидкой фазе мономера, которая равна энергии активации вязкого течения E_{av} мономеров. Экспериментальные значения E_{av} , определенные нами в интервале температур 20–50°, приведены на рис. 2 также в виде зависимости от n . Параллельный ход обеих прямых свидетельствует в пользу того, что в основе обоих явлений лежит, по-видимому, одна и та же причина — усиление взаимодействия алкильных групп с ростом n . Учитывая данные Норта и Рида [22], можно сделать вывод, что реакция обрыва цепи при радикальной полимеризации АМА лимитируется сегментальной диффузией активных концов растущих макрорадикалов, затрудненной специфическим взаимодействием алкильных групп.

В литературе имеются температурные зависимости отношений $k_p/k_0^{1/2}$ для некоторых АМА. Соответствующие величины энергий активации приведены в табл. 5, откуда следует, что значение $(E_p - 1/2 E_0)$ уменьшается с ростом n от 1 до 16 на 2,0–2,3 ккал/моль. В работах [21, 25] предполагается, что такое уменьшение связано с возрастанием E_0 при постоянстве E_p в этом ряду. В таблице приведены также значения E_0 и E_p , рассчитанные с помощью полученных нами закономерностей и литературных данных по величинам $E_p - 1/2 E_0$. Возрастание E_0 и практическое постоянство значения E_p для мономеров, приведенных в таблице, коррелирует с предположениями Харди [25] и Борисавлевича [21]. Эти результаты хорошо согласуются и с отмеченным нами ранее постоянством значения k_p при 30° (табл. 3 и 4).

В табл. 5 приведены также значения эффективности инициирования $f_{ин}$ для некоторых АМА. Наряду с литературными данными в таблицу включены полученные нами значения $f_{ин}$ для МА-8, МА-12 и МА-16, рассчитанные из соответствующих зависимостей v от $[I]^{1/2}$. При этом нами были использованы отношения $k_p/k_0^{1/2}$ из данных табл. 4, а также величина константы распада ДЦПК $k_{расп} = 0,40 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹, пересчитанная для 30° из данных Разуваева и Термана [32]. Значения $f_{ин}$ для МА-8 и МА-16 коррелируют с результатами Борисавлевича [25, 26] и Харди [21], несмотря на то, что они получены в разных условиях и с разными инициаторами. Как следует из данных, приведенных в табл. 5, $f_{ин}$ в ряду АМА неуклонно падает с ростом длины бокового заместителя. Обращает на себя внимание факт чрезвычайно низкого значения $f_{ин}$ для высших АМА по сравнению с низшими гомологами. Объяснение этому явлению, вероятно, связано с эффектом клетки, проявляющимся вследствие высокой структурированности мономеров [21, 25, 26].

Для большинства винильных мономеров, в том числе и для MMA, при высоких степенях конверсии наблюдаются явления гель-эффекта. В работе [8] измерены значения k_p и k_0 при разных степенях конверсии MMA и показано, что k_0 с конверсией резко падает, а k_p долго остается постоянной, хотя скорость полимеризации резко возрастает. Харди и сотр. [25] нашли, что в случае цетилметакрилата (МА-16) скорость полимеризации не меняется до 68% конверсии, после чего полимеризация прекращается и в температурном диапазоне 50–80° гель-эффекта не наблюдалось. Скотт и Синоглс [33] показали, что для этилакрилата наблюдается значительное самоускорение, для бутилакрилата оно невелико, а в случае лаурилакрилата гель-эффект не обнаружен. Эти результаты показывают, что при переходе от низших членов ряда к гребнеобразным полиакрилметакрилатам явление гель-эффекта нивелируется.

Полимеризация в растворе. Исходя из общепринятой схемы кинетики радикальной полимеризации, скорость реакции должна возрастать пропор-

Таблица 6

Эффективный порядок реакции по мономеру и изменение энергии активации реакции обрыва для АМА при полимеризации в бензole при 30°

Мономер	Эффективный порядок по мономеру	$-\Delta E_a$, ккал/моль
МА-1	1,1±0,1	0,10
МА-4	1,2±0,1	0,32
МА-8	1,4±0,1	0,49
МА-12	1,7±0,1	0,55
МА-16	1,9±0,1	0,67

что, по мнению авторов, связано с изменением исходной вязкости системы, которая влияет на k_0 . В работе [38] была исследована кинетика полимеризации MMA в девяти различных растворителях и в массе при 60° при начальных степенях конверсии. Были определены индивидуальные константы роста и обрыва и найдено, что эффективный порядок по мономеру зависит от величины k_0 , причем последняя обратно пропорциональна вязкости мономерной смеси. В работе [34] исследована полимеризация MMA в различных растворителях и показано, что в бензоле скорость полимеризации следует первому порядку по мономеру, тогда как в бензиловом спирте порядок по мономеру переменный. Эти различия авторы опять-таки объясняют изменением вязкости растворов.

Йокота и Итон [35] определили эффективный порядок по мономеру при полимеризации MMA в растворителях различной природы в широком диапазоне вязкостей и получили величины, изменяющиеся в пределах 0,27–1,3, что объяснили изменением k_0 с вязкостью системы.

Растворитель	Метилаль	Этилацетат	Изопропилацетат	Толуол	Ацетон
Эффективный порядок по мономеру	1,30	1,22	1,10	1,03	1,01
Растворитель	Бензол	Бензил-ацетат	N,N-Диметиланилин	β-Фенил-этилацетат	Диметилфталат
Эффективный порядок по мономеру	1,00	0,84	0,80	0,64	0,27

Нами была исследована кинетика полимеризации нескольких АМЛ в бензоле при 30° с использованием в качестве инициатора ДЦПК. Эффективные значения порядка по мономеру находили при концентрации мономера выше 50% (табл. 6). При переходе от MMA к MA-16 эффективный порядок по мономеру возрастает от 1,0 до 1,9. С уменьшением концентрации мономера порядок по мономеру понижается до единицы. Скотт и Синоглс [33] изучали зависимость скорости полимеризации лаурилакрилата от концентрации мономера, используя в качестве растворителя *n*-лаурилпропионат. В такой среде начальная вязкость не зависит от концентрации мономера. Авторы показали, что порядок по мономеру в этом случае практически не отличается от порядка по мономеру, измеренного в гептане и этилацетате. Эти результаты показывают, что высокие порядки по мономеру в случае высших АМА, равно как и рассмотренное выше понижение k_0 нельзя, по-видимому, объяснить возрастанием вязкости мономерной среды.

Хенричи-Оливе и Оливе [40] показали, что отклонения от первого порядка по мономеру не могут быть связаны и с полярностью среды, так как

ционально концентрации мономера. В случае MMA это подтверждено экспериментально для ряда систем [34, 35], однако чаще такая зависимость далеко не линейна [33, 36–39]. Зафар [38] исследовал влияние ароматических галогенсодержащих растворителей на процесс полимеризации MMA, инициированный ДАК. При этом было найдено, что зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера нелинейна,

нет корреляции между порядком реакции по мономеру и диэлектрической проницаемостью среды.

Для объяснения отклонений порядка по мономеру от первого в литературе выдвигались различные предложения, сводящиеся к модификации той или иной элементарной стадии схемы радикальной полимеризации.

Матесон [41] предложил объяснить высокие порядки по мономеру «эффектом клетки». Но при высоком порядке по мономеру должен снижаться порядок по инициатору, чего в большинстве случаев, в том числе и для АМА, не наблюдается [28, 33].

Привлекательную в свое время гипотезу «горячих» радикалов предложил Тюдеш. Согласно его предположениям, в реакции роста участвуют наряду с обычными и возбужденные радикалы — для них реакция идет без энергии активации. Однако до сих пор нет экспериментальных доказательств существования «горячих» радикалов в этих системах, и к тому же выведенная Тюдешем формула [42] не объясняет порядков по мономеру выше 1,5.

Выдвинутая Оливе [43] теория радикальных комплексов имеет много противоречий с экспериментальными результатами [44], так как порядок по мономеру мало чувствителен к полярности растворителя и мономера, что не согласуется с выводами этой теории.

Бернет и Лоан [45] пытались объяснить отклонения в порядках по мономеру от первого передачей с вырождением цепи, однако при этом порядок по инициатору должен отличаться от 0,5, что также не согласуется со многими экспериментальными данными. По этим же причинам исприменимо, по-видимому, для АМА и объяснение этого эффекта первичным радикальным обрывом, предложенное Бэмфордом и сотр. [46].

В случае высших АМА при разбавлении мономера инертным растворителем ослабляются взаимодействия между алкильными боковыми группами, что должно приводить к уменьшению E_0 . Если предположить, что присутствие растворителя уменьшает E_0 на величину, пропорциональную концентрации растворителя $[S]$, т. е. на $\Delta E[S] = \Delta E(1 - [M]_{\text{пп}})$, то можно вывести формулу для общей скорости полимеризации в растворе

$$v_{\text{пп}} = [M]_{\text{пп}} \exp \left\{ \frac{\Delta E}{2RT} (1 - [M]_{\text{пп}}) \right\}, \quad (2)$$

где $v_{\text{пп}} = v/v_{100\%}$ — приведенная скорость полимеризации, т. е. отношение скорости полимеризации в растворе к скорости полимеризации в блоке, а $[M]_{\text{пп}} = [M]/[M]_{100\%}$ — приведенная концентрация мономера, т. е. отношение мольной концентрации мономера в растворе к мольной концентрации мономера в блоке. Использование приведенных значений скоростей полимеризации позволяет сравнить экспериментальные данные для различных мономеров.

Из экспериментальной зависимости $v_{\text{пп}}$ от $[M]_{\text{пп}}$ с помощью уравнения (2) рассчитывают ΔE для всех экспериментальных точек и определяют среднее значение $\bar{\Delta E}$. Затем по полученному значению $\bar{\Delta E}$ рассчитывают эмпирическую зависимость $v_{\text{пп}}$ от $[M]_{\text{пп}}$, используя то же уравнение (2).

Из рис. 3 видно, что точки, соответствующие экспериментальным данным, для МА-16 хорошо ложатся на кривую, рассчитанную по формуле (2). Аналогичные зависимости получены нами и для других мономеров (МА-1, МА-4, МА-8 и МА-12). Рассчитанные значения $\bar{\Delta E}$ уменьшаются

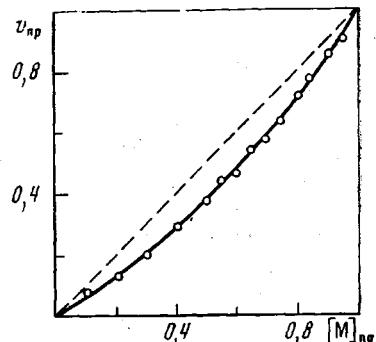


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от концентрации МА-16 в бензоле

при переходе от МА-16 к ММА (табл. 6). При постоянстве значений константы обрыва с разбавлением теоретическая кривая переходит в прямую, обозначенную на рис. 3 пунктиром, это соответствует реакции с первым порядком по мономеру. Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных кривых, во-первых, подтверждает предположение о дополнительном падении E_0 при разбавлении системы. Во-вторых, нам представляется, что кажущееся завышение порядка реакции по мономеру (табл. 6) можно объяснить изменением k_0 при введении в систему растворителя.

Таким образом, основные особенности полимеризации АМА сводятся, по существу, к тому, что в таких системах с увеличением длины боковой алкильной группы возрастает время жизни макрорадикалов, уменьшается величина k_0 , тогда как значение k_p остается практически постоянным. Изменение эффективного порядка реакции по мономеру также может быть связано с изменением величины k_0 . Отсюда возрастание суммарной скорости полимеризации и необычно большие молекулярные веса гребнеобразных макромолекул [1, 24] (очень легко получить обычной полимеризацией полилаурил- и полицетилметакрилат молекулярного веса $(2-5) \cdot 10^6$). Обнаруженная нами зависимость величины k_0 от числа углеродных атомов в боковой группе мономера (рис. 1) означает, что звенья мономера создают энергетический барьер в реакции обрыва цепи взаимодействием двух макрорадикалов.

Этот барьер может быть связан с сольватацией макрорадикалов молекулами мономера за счет взаимодействия структурно-подобных алифатических цепей эфирных групп. Известные явления структурной упорядоченности гребнеобразных полимеров в расплаве, гелеобразование в среде растворителей, структурно-подобных цепям [1], подтверждают возможность такого объяснения. В этом случае при полимеризации в массе создаются условия для «захвата» макрорадикалов средой и растет время жизни радикалов, достигая минуты и более, что, в общем, не типично для обычных радикальных процессов полимеризации. Такая ситуация реализуется и в мономерных жидкокристаллических системах [27, 47], где взаимодействие боковых цепей еще более сильное, чем в случае алкильных групп и в системах метилметакрилат — хлористый цинк и метилметакрилат — фосфорная кислота [48], где также затруднена реакция обрыва и создаются условия для полимеризации по механизму «живых цепей» с участием макрорадикалов.

Высокая структурированность полимеризующейся системы и замедление скорости реакции обрыва цепей, наблюдаемое для высших АМА, приводит к тому, что для них как бы вырождается явление гель-эффекта и отсутствует ускорение реакции на глубоких степенях конверсии. Реакция с самого начала как бы идет в условиях, близких к тем, которые реализуются при наступлении гель-эффекта. Повышение степени конверсии практически не сказывается на дальнейшем уменьшении скорости диффузии макрорадикалов, и без того затрудненной специфическим взаимодействием алкильных групп; дальнейшего гель-эффекта при этом не проявляется.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозве, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
2. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 113.
3. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 76.
4. К. Бэмфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 95.
5. М. М. Zafar, R. Mahmood, L. Khan, H. A. Jilany, Makromolek. Chem., 166, 219, 1973.
6. C. Bamford, M. Dewar, Proc. Roy. Soc., A197, 356, 1949.

7. G. Burnett, Mechanism of Polymer Reactions, New York, 1954, p. 230.
8. P. Hyden, H. Melville, J. Polymer Sci., 43, 201, 1960.
9. B. Chinmaynandam, H. Melville, Trans. Faraday Soc., 50, 73, 1954.
10. K. Yokota, M. Kani, Y. Ishii, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1325, 1968.
11. M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 497, 1949.
12. G. Schulz, G. Henrich-Olivé, S. Olivé, Z. phys. Chem., 27, 1, 1961.
13. W. Bengough, H. Melville, Proc. Roy. Soc., A249, 455, 1959.
14. M. Mackay, H. Melville, Trans. Faraday Soc., 45, 323, 1949.
15. S. Benson, A. North, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1339, 1959.
16. J. Bevington, B. Malpass, J. Polymer Sci., A2, 1893, 1964.
17. M. Burnett, P. Evahs, H. Melville, Trans. Faraday Soc., 49, 1096, 1105, 1953.
18. G. Cameron, D. Grant, M. Grassie, J. Polymer Sci., 36, 173, 1959.
19. T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, J. Polymer Sci., A2, 2901, 1964.
20. B. Matyska, J. Kössler, V. Srajer, Collect. Czechosl. Chem. Com., 23, 1456, 1958.
21. R. Borisavljević, S. Ivanović, D. Kasanović, Hem. Ind., 26, 45, 1972.
22. A. M. North, G. A. Reed, J. Polymer Sci., A1, 1311, 1963.
23. S. Khanna, N. Chatterjee, Trans. Faraday Soc., 58, 1827, 1962.
24. J. Dobo, K. Friese, Plaste und Kautschuk, 9, 188, 1962.
25. Д. Харди, К. Ниграи, Н. Федорова, Г. Ковач, Высокомолек. соед., 4, 1872, 1962.
26. Р. Борисављевић, С. Ивановић, Д. Косановић, Гласник Хем. дружтв. Београд, 35, 419, 1970.
27. А. А. Батурина, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 202, 586, 1972.
28. А. Г. Пономаренко, Н. А. Платэ, Л. С. Рыжих, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., Б15, 647, 1973.
29. Н. А. Платэ, А. Г. Пономаренко, ВИНИТИ, Деп. № 7083-73 от 17.Х.1973.
30. Т. Зейферт, Л. Б. Строганов, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., Б16, 643, 1974.
31. Х. С. Бағдасарьян, Высокомолек. соед., Б9, 10, 1967.
32. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Ж. общ. химии, 30, 2387, 1960.
33. G. E. Scott, E. Senogles, J. Macromolec. Sci., A4, 1105, 1970.
34. T. Otsu, N. Toru, Mem. Fac. Engng, Osaka City Univ., 12, 123, 1971.
35. K. Jokota, M. Iton, J. Polymer Sci., B6, 825, 1968.
36. D. B. Anderson, G. M. Burnett, A. C. Cowan, J. Polymer Sci., A1, 1465, 1963.
37. T. Yugimura, Y. Minoura, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2835, 1966.
38. G. Burnett, G. Cameron, M. Zafar, Europ. Polymer J., 6, 823, 1970.
39. M. Zafar, Makromolek. Chem., 157, 219, 1972.
40. G. Henrich-Olivé, S. Olivé, Makromolek. Chem., 42, 251, 1960.
41. M. S. Matheson, J. Chem. Phys., 13, 584, 1945.
42. Ф. Тюдеш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, «Мир», 1966.
43. G. Henrich-Olivé, S. Olivé, Makromolek. Chem., 96, 221, 1966.
44. G. E. Scott, E. Senogles, J. Macromolec. Sci., C9, 49, 1973.
45. G. M. Burnett, Y. D. Loan, Trans. Faraday Soc., 51, 219, 1955.
46. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Trans. Faraday Soc., 55, 1451, 1959.
47. Ю. Б. Америк, Диссертация, 1974.
48. Е. С. Гарина, Т. М. Кузнецова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 209, 380, 1973; Г. С. Георгиев, А. Н. Каплан, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед. А14, 177, 1972.