

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 4

УДК 541(64+127)

## КИНЕТИКА АЛЛИЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИАЛЛИЛЦИАНУРАТА

*Н. Н. Творогов, А. А. Берлин, Л. Г. Балицкая*

Исследованы некоторые особенности полимеризации триаллилцианурата. Показано, что порядок реакции по инициатору, мономеру, а также брутто-энергия активации не являются строго постоянными величинами, как это имеет место при обычной винильной полимеризации, а зависят от концентрации инициатора и мономера, а следовательно, и от глубины превращения. Количественно обсуждается механизм, объясняющий особенности полимеризации.

Основные особенности полимеризации аллильных соединений изучали на примере полимеризации монофункциональных соединений и, в частности, на примере аллилацетата [1]. Количественное обобщение полученных результатов показало, что образование стабилизированного сопряжением аллильного радикала, образуемого в результате так называемой «деградационной» передачи цепи, обусловливает низкие скорости полимеризации, первый порядок реакции по инициатору и, наконец, получение низкомолекулярного полимера, содержащего, например, для аллилхлорида — 6, а для аллилацетата — 15—25 мономерных звеньев в цепи [2].

Ранее нами сообщались некоторые особенности полимеризации триаллилцианурата (ТАЦ). На основании полученных результатов было предположено, что аллильный радикал, образующийся в результате реакции отрыва  $\alpha$ -водорода в случае ТАЦ, по-видимому, более активен и легче регенирирует кинетическую цепь, чем аллильный радикал аллилацетата.

В данной работе приводятся дополнительные результаты исследования полимеризации ТАЦ, проведенного в широком интервале температур и концентраций перекиси бензоила (ПБ). Полученные результаты показывают, что полимеризация ТАЦ по своим кинетическим особенностям близка одновременно и к классической аллильной полимеризации, и к полимеризации обычных винильных мономеров. Изучение ее представляет несомненный интерес, позволяя лучше понять особенности полимеризации обычных винильных мономеров и, в частности, полимеризацию в высоковязких средах, где передача цепи, возможно, играет столь же существенную роль, как и при аллильной полимеризации.

### Экспериментальная часть

ТАЦ имел следующие характеристики: т. пл. 27°,  $n_D^{20}$  1,5060. ПБ дважды перекристаллизовывали метанолом из хлороформа. Бензол сушили над окисью кальция и перегоняли. С целью повышения надежности результатов опыты проводили в широком интервале температур и концентраций инициатора и только до момента гелеобразования, что позволило использовать обычный дилатометр, несколько модифицированный для облегчения заполнения его вязким мономером (рис. 1). Мономер с соответствующим количеством ПБ помещали в приемник (1) и при многократном замораживании и размораживании тщательно вакуумировали, а затем, путем переворачивания системы на 180° вокруг штифта (2) переливали в ловушку (3). В систему подавали очищенный аргон. Под давлением через капилляр (4) дилатометр (5)

заполняли мономером и снова переворачивали в исходное положение. Термостатирование дилатометра осуществляли с помощью водяной рубашки и термостата Бобстера. За понижением мениска в капилляре следили с помощью катетометра. Относительную глубину превращения определяли как текущую контракцию  $a = \Delta h \cdot S/V$ , где  $\Delta h$  — понижение уровня мениска мономера в капилляре дилатометра за время  $t$ , см;  $S$  — площадь капилляра,  $\text{см}^2$ ;  $V$  — объем дилатометра,  $\text{см}^3$ . За скорость полимеризации  $v_p$  условно принимали контракцию за единицу времени.

### Результаты и их обсуждение

Интересно отметить, что в изученном интервале концентраций инициатора и мономера логарифмическая зависимость скорости полимеризации  $v_p$  от концентрации ПБ (рис. 2) не является строго линейной. Порядок реакции по инициатору  $n$  оказался меньше единицы, причем при низких концентрациях ПБ значение  $n \approx 0,5$  и несколько возрастает как с увеличением концентрации инициатора, так и с разбавлением мономера. При высоких концентрациях ПБ значение  $n$  заметно уменьшается с понижением концентрации мономера (рис. 2, таблица). По усредненным данным, полученным из рис. 2, определена зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера, соответствующая различным концентрациям ПБ (рис. 3). В условиях эксперимента порядок реакции по мономеру оказался также несколько ниже единицы. Более того, функция  $m=f[\text{ПБ}]$ , по-видимому, экстремальна: с увеличением [ПБ] значение  $m$  сначала уменьшается, в области  $[\text{ПБ}] \approx 1\%$  имеет минимальное значение, а затем снова возрастает (таблица).

По данным рис. 4 оценивали брутто-энергию активации полимеризации, инициируемой 0,1 и 7,2% ПБ. На этом же рисунке представлены данные, полученные для начальных глубин полимеризации ТАЦ, инициируемой 1% ПБ. Оказалось, что значение  $E_{bp}$  также зависит от концентрации ПБ. При низких значениях концентрации ПБ  $E_{bp}=17 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ , тогда как при ПБ=7,2% составляет величину  $\sim 27 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$ . Таким образом, в отличие от обычных винильных мономеров, при полимеризации ТАЦ значения  $n$ ,  $m$  и  $E_{bp}$  не являются строго постоянными. Они зависят как от

**Порядок реакции по инициатору, мономеру и брутто-энергия активации  $E_{bp}$ , реакции полимеризации ТАЦ, инициируемой различным количеством ПБ при  $80^\circ$**

[ПБ], %	[ТАЦ], %					
	100			42		20
	$n$	$m$	$E_{bp}$	$n$	$m$	$n$
0,1	$0,54 \pm 0,05$	—	$17,0 \pm 1,5$	—	—	—
0,25	$0,60 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,10$	—	$0,7 \pm 0,1$	$0,90 \pm 0,10$	$0,75 \pm 0,05$
0,5	$0,65 \pm 0,03$	$0,83 \pm 0,07$	—	$0,7 \pm 0,1$	$0,83 \pm 0,07$	$0,75 \pm 0,05$
1,0	$0,70 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,07$	$17,0 \pm 2,0$	$0,7 \pm 0,1$	$0,79 \pm 0,07$	$0,72 \pm 0,05$
2,5	$0,74 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,07$	—	$0,7 \pm 0,1$	$0,84 \pm 0,07$	$0,68 \pm 0,05$
5,0	$0,75 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,05$	—	$0,7 \pm 0,1$	$0,85 \pm 0,05$	$0,65 \pm 0,07$
8,0	$0,75 \pm 0,10$	$0,89 \pm 0,04$	$27,0 \pm 1,5$	$0,7 \pm 0,1$	$0,89 \pm 0,04$	$0,63 \pm 0,10$

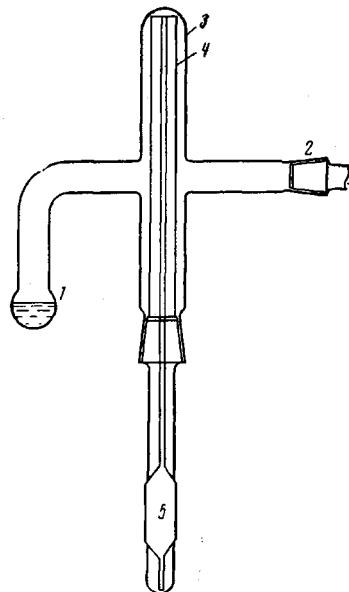


Рис. 1. Схема дилатометра. Пояснение см. текст

концентрации мономера (и, поэтому и от глубины превращения), так и от концентрации инициатора. Следовательно, указанные величины должны определяться как мгновенные, соответствующие вполне определенным условиям реакции.

**Схема полимеризации. Сопоставление теории с экспериментом.** Хотя кинетика полимеризации ТАЦ, на первый взгляд, сущест-

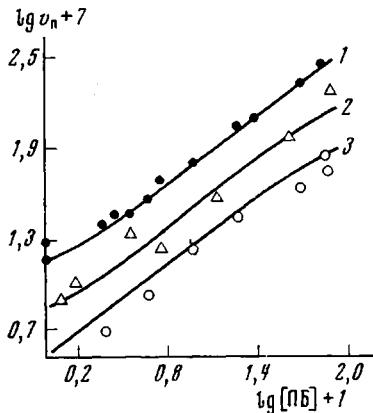


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\lg v_n$  от  $\lg [\text{ПБ}]$  при  $80^\circ$  и  $[\text{ТАЦ}] = 100$  (1); 42 (2) и 20% (3) в бензole. Здесь и на рис. 3, 5 сплошные линии — теоретически рассчитанные

Рис. 3. Зависимость  $\lg v_n$  от  $\lg [\text{ТАЦ}]$  при  $80^\circ$  и  $[\text{ПБ}] = 8$  (1); 2,5 (2); 1 (3); 0,5 (4) и 0,25% (5)

Рис. 4. Зависимость  $\lg v_n$  от температуры при  $[\text{ПБ}] = 7,2$  (1); 1 (2) и 0,1% (3)

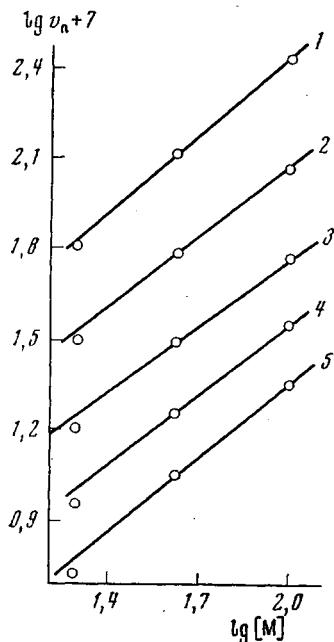


Рис. 3

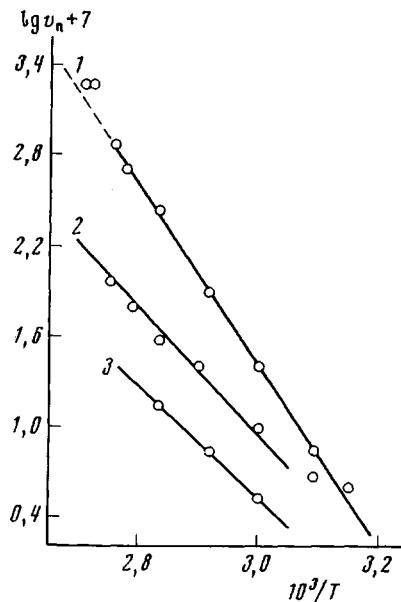
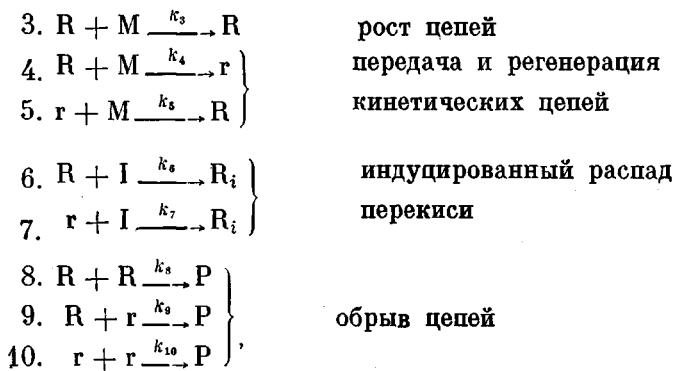


Рис. 4

венно отличается от обычной аллиловой полимеризации, тем не менее ее особенности, как показал анализ моделей, удовлетворительно объясняются схемой, предложенной Литтом и Эйрихом [1] для количественного описания изменения концентрации аллилацетата в процессе полимеризации относительно концентрации ПБ





где  $R_i$  и  $R$  — радикал инициатора и растущий радикал соответственно,  $r$  — сравнительно малоактивный аллильный радикал, образующийся в результате отрыва радикалом  $R$   $\alpha$ -водорода от молекулы мономера;  $I$  и  $M$  — молекулы инициатора и мономера, а  $k_i$  — константы скоростей соответствующих реакций.

**Анализ кинетической схемы.** Проанализируем кинетическую схему относительно изменения концентрации ПБ (т. е. скорости реакции инициирования  $v_u$ ), мономера и температуры полимеризации. В аналитическом виде строгое решение схемы не представляется возможным; целесообразно рассмотреть частный случай, а именно, совокупность реакций 1—9\*.

Тогда, принимая во внимание условие квазистационарности, имеем

$$k_9 k_8 [R]^3 + (2k_9 k_4 [M] + k_5 k_8 [M] + k_7 k_8 [I]) [R]^2 - v_u k_9 [R] - v_u k_5 [M] + v_u k_7 [I] = 0 \quad (1)$$

Так как  $[R] \ll 1$ , то ради простоты первым членом можно пренебречь \*\* и тогда квазистационарная концентрация радикалов будет равна

$$[R]_{cr} = \frac{k_5 [I]}{2k_9 \lambda [M] \left( 1 + \alpha \frac{[I]}{[M]} \right)} \left\{ \left[ 1 + 4\lambda [M]^2 [I]^{-1} \left( 1 + \alpha \frac{[I]}{[M]} \right) \times \right. \right. \\
 \left. \left. \times \left( 1 + \eta \frac{[I]}{[M]} \right) \right]^{1/2} + 1 \right\}, \quad (2)$$

где

$$\alpha = \frac{k_7 k_8}{2k_9 k_4 + k_5 k_8}; \quad \lambda = \frac{(2k_4 k_9 + k_5 k_8) k_5}{k_9^2 k_1}; \quad (3)$$

$$\eta = k_7 / k_5,$$

причем всегда  $\eta > \alpha$  и принято, что  $v_u = 2fk_1[I] \approx k_1[I]$ . Если пренебречь расходом мономера в реакции инициирования, то скорость полимеризации можно записать как сумму скоростей реакций 3—5

$$-d[M]/dt = k_3[R][M] + k_4[R][M] + k_5[r][M] \quad (4)$$

\* Действительно, из-за малой активности аллильного радикала реакцией 10 в первом приближении можно пренебречь. На это указывают и экспериментальные данные: если бы реакции 8 и 10 играли основную роль, то во всем интервале концентраций ПБ порядок реакции по инициатору был бы близок к значению 0,5.

\*\* Эта операция правомочна лишь при  $(2k_9 k_4 [M] + k_5 k_8 [M] + k_7 k_8 [I]) \gg k_9 k_8 [R]$ . Однако, несколько проигрывая в точности приближения, мы существенно упрощаем анализ схемы.

Подставляя в уравнение (4) значение

$$[r]_{ct} = \frac{k_4[R][M]}{k_5[M] + k_7[I] + k_9[R]}, \quad (5)$$

выражение для скорости полимеризации  $v_n$  можно записать как

$$-d[M]/dt = \left\{ k_3 + k_4 \left[ \frac{2 + (k_7[I] + k_9[R])/k_5[M]}{1 + (k_7[I] + k_9[R])/k_5[M]} \right] \right\} [R][M] \quad (6)$$

Значение множителя в квадратных скобках при любых концентрациях инициатора меняется от 1 до 2; при  $[I] \rightarrow \infty$ ,  $v_n = (k_3 + k_4)[R][M]$ ; при  $[I] \rightarrow 0$ ,  $v_n = (k_3 + 2k_4)[R][M]$ .

Если принять во внимание, что для аллиловых производных  $k_3/k_4 \geq 10$ , то из уравнения (6) следует, что основная масса мономера (больше 80%) прореагирует по реакции 3 и меньше 20% по реакциям 4 и 5. Следовательно, без большой ошибки для скорости полимеризации можно записать следующее выражение:

$$-d[M]/dt = v_n \approx \frac{K[I]}{\left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]}\right)} \left\{ \left[ 1 + 4\lambda[M]^2[I]^{-1} \left( 1 + \alpha \frac{[I]}{[M]} \right) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left( 1 + \eta \frac{[I]}{[M]} \right) \right]^{1/2} + 1 \right\}, \quad (7)$$

где

$$K = \frac{k_3 k_9 k_4}{2(2k_4 k_9 + k_5 k_8)} \quad (8)$$

В этом случае порядок реакции по инициатору и мономеру можно записать так:

$$n = \frac{1}{\left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]}\right)} + \frac{2\lambda[M]^2[I]^{-1} \times}{\left[1 + 4\lambda[M]^2[I]^{-1} \left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]}\right) \left(1 + \eta \frac{[I]}{[M]}\right)\right] +} \\ \times \frac{\left(\alpha \frac{[I]}{[M]} \eta \frac{[I]}{[M]} - 1\right)}{\left[1 + 4\lambda[M]^2[I]^{-1} \left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]}\right) \left(1 + \eta \frac{[I]}{[M]}\right)\right]^{1/2}} \quad (9)$$

и

$$m = \frac{\alpha \frac{[I]}{[M]}}{\left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]}\right)} + \frac{2\lambda[M]^2[I]^{-1} \times}{\left[1 + 4\lambda[M]^2[I]^{-1} \left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]}\right) \left(1 + \eta \frac{[I]}{[M]}\right)\right] +} \\ \times \frac{\left(2 + \alpha \frac{[I]}{[M]} + \eta \frac{[I]}{[M]}\right)}{\left[1 + 4\lambda[M]^2[I]^{-1} \left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]}\right) \left(1 + \eta \frac{[I]}{[M]}\right)\right]^{1/2}} \quad (10)$$

Из уравнений (9) и (10) видно, что порядок реакции по инициатору или мономеру зависит не только от соотношения констант скоростей отдельных реакций, а следовательно, и от температуры полимеризации, но и является функцией концентрации инициатора и мономера, что согласуется с экспериментальными данными. Рассмотрим два крайних случая.

1.  $[I] \rightarrow 0$ ; тогда при  $\alpha[I]/[M] \ll 1$  и  $\eta[T]/[M] \ll 1$   $n \approx 0,5$ ;  $m \approx 1$ , а для скорости полимеризации имеем

$$v_n = \frac{k_3 k_1^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} k_5^{\frac{1}{2}} [M]}{(2k_9 k_4 + k_5 k_8)^{\frac{1}{2}}} \quad (11)$$

В этом случае скорость полимеризации аллиловых производных, как и в случае классической трехстадийной полимеризации винильных мономеров, пропорциональна  $v_n^{\frac{1}{2}}$  и  $[M]$  и отличается от последней множителем

$$\gamma = \frac{k_5^{\frac{1}{2}} k_8^{\frac{1}{2}}}{(2k_9 k_4 + k_5 k_8)^{\frac{1}{2}}}, \quad (12)$$

причем  $(k_5/k_4)^{\frac{1}{2}} \leq \gamma \leq 1$ . При  $k_5 k_8 \gg 2k_9 k_4$  уравнение (11) принимает общезвестное выражение

$$v_n = \frac{k_3 v_n^{\frac{1}{2}} [M]}{k_8^{\frac{1}{2}}} \quad (13)$$

2.  $[I] \rightarrow \infty$ . В этом случае  $n$  также равно 0,5;  $m=1$ , а  $v_n = k_3 k_1^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M]/k_8^{\frac{1}{2}}$  и совершенно идентично по своему выражению скорости обычной винильной полимеризации. Таким образом, как при высоких, так и при низких концентрациях инициатора, когда  $\alpha[I]/[M]$  и  $\eta[I]/[M]$  много меньше или много больше единицы, скорость полимеризации пропорциональна  $\sqrt{v_n}$  и  $[M]$ .

При средних значениях  $0 < [I] < \infty$  зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора и мономера имеет более сложный характер: зависимость  $v_n$  от  $[I]$  проходит через максимум, а от  $[M]$  — через минимум. Столь сложная зависимость связана с конкуренцией реакций 4, 5, 8 и 9. Действительно при высоких значениях  $[I]$ , когда концентрация растущих радикалов велика, основной реакцией их превращения является реакция бимолекулярного обрыва. В этом случае порядок реакции по инициатору стремится к 0,5. По мере уменьшения концентрации инициатора уменьшается вклад реакции 8; роль реакции перекрестного обрыва возрастает, возрастает и значение  $n$ . При дальнейшем уменьшении концентрации инициатора заметно возрастает роль реакции регенерации цепей, значение  $n$  начинает падать и, наконец, реализуются условия, когда времена жизни аллиловых радикалов становятся настолько большими, что, несмотря на свою невысокую активность, они, прежде чем погибнуть по реакции 9, практически успевают регенерировать кинетическую цепь. В этом случае отрыв  $\alpha$ -водорода приводит не к деградационной, а к активной передаче цепи и  $n \rightarrow 0,5$ . Из изложенного выше следует, что при очень малых или очень больших концентрациях инициатора приведенная скорость реакции  $v_n/[M]$  не должна зависеть от глубины полимеризации. При некоторых средних значениях концентрации инициатора приведенная скорость полимеризации должна возрастать с глубиной превращения. В этом случае полимеризация с самого начала должна сопровождаться автоускорением реакции, если даже реакция обрыва цепей и не протекает в диффузионно-контролируемой области.

Анализ схемы реакций 1—9 показывает, что зависимость  $v_n$  от температуры в общем случае не должна подчиняться уравнению Аррениуса.

Действительно, из уравнения (7) для  $E_{6p}$  имеем

$$\begin{aligned}
 E_{6p} = & E_3 + E_9 + E_4 - 2k_4\alpha\beta(E_4 + E_9) - \frac{\alpha}{\eta}(E_5 + E_8) - \\
 & - \frac{\alpha \frac{[I]}{[M]}}{\left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]}\right)} \left[ (E_7 + E_8) - 2k_4\alpha\beta(E_9 + E_4) - \frac{\alpha}{\eta}(E_5 + E_8) \right] + \\
 & + \frac{2\lambda[M]^2[I]^{-1}}{A} \left[ \eta \frac{[I]}{[M]} \left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]}\right) (E_7 - E_5) + \alpha \frac{[I]}{[M]} \left(1 + \eta \frac{[I]}{[M]}\right) (E_7 + E_8) - \right. \\
 & \quad \left. - 2k_4\alpha\beta \left(\alpha \frac{[I]}{[M]}\right) \left(1 + \eta \frac{[I]}{[M]}\right) (E_8 + E_4) - \frac{\alpha}{\eta} \left(\alpha \frac{[I]}{[M]}\right) \times \right. \\
 & \quad \times \left(1 + \eta \frac{[I]}{[M]}\right) (E_5 + E_8) + 2k_4\alpha\beta \left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]}\right) \left(1 + \eta \frac{[I]}{[M]}\right) (E_4 + E_5 + E_9) + \\
 & \quad + \frac{\alpha}{\eta} \left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]}\right) \left(1 + \eta \frac{[I]}{[M]}\right) (2E_5 - E_8) - \\
 & \quad \left. - \left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]}\right) \left(1 + \eta \frac{[I]}{[M]}\right) (2E_9 + E_4) \right], \tag{14}
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 A = & \left[ 1 + 4\lambda[M]^2[I]^{-1} \left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]}\right) \left(1 + \eta \frac{[I]}{[M]}\right) \right] + \\
 & + \left[ 1 + 4\lambda[M]^2[I]^{-1} \left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]}\right) \left(1 + \eta \frac{[I]}{[M]}\right) \right]^{\frac{1}{2}}, \tag{15}
 \end{aligned}$$

$$\beta = k_9/k_7 k_8; \quad (2k_4\alpha\beta + \alpha/\eta) = 1$$

Таким образом, если полимеризация ТАЦ протекает, в основном, в рамках рассматриваемой схемы (реакции 1–9), то порядок реакции по инициатору, мономеру, а также энергия активации должны быть функцией концентрации инициатора, мономера и температуры. Нетрудно заметить, что этот вывод и характер зависимостей кинетических параметров от концентрации инициатора и мономера, полученные при анализе схемы, качественно согласуются с результатами эксперимента.

Количественное сопоставление теории и результатов эксперимента. Оценка констант полимеризации. Для количественного сопоставления теории с результатами эксперимента необходимо оценить величины  $\alpha$ ,  $\eta$  и  $\lambda$ . Последние находятся при решении системы уравнений (9) и (10). Действительно из (9) и (10) находим:

$$\begin{aligned}
 \frac{[I]_1}{[I]_2} = & \frac{[n_1\alpha^2\varphi_1^2 + (3n_1 + m_1 - 2)\alpha\varphi_1 + (2n_1 + m_1 - 2)] \times}{[(m_1 - 1)\alpha^2\varphi_1^2 + (m_1 - n_1)\alpha\varphi_1 + (1 - n)] [n_2\alpha^2\varphi_2^2 +]} \times \\
 & \times \frac{[(m_2 - 1)\alpha^2\varphi_2^2 + (m_2 - n_2)\alpha\varphi_2 + (1 - n_2)]}{[(3n_2 + m_2 - 2)\alpha\varphi_2 + (2n_2 + m_2 - 2)]}, \tag{16}
 \end{aligned}$$

где  $\varphi_1 = [I_1]/[M]$ ,  $\varphi_2 = [I_2]/[M]$ .

Из уравнений (9), (10) и (16) легко оценить величины  $\alpha/[M]$ ,  $\eta/[M]$  и  $\lambda[M]^2$ . Для блочной полимеризации при начальных глубинах превращения и при  $80^\circ$  эти величины оказались равными  $4 \pm 1$ ;  $34 \pm 4$  и  $0,6 \pm 0,4$  соответственно.

Определив таким образом  $\alpha$ ,  $\eta$  и  $\lambda$  (при  $[M]=100\%$  примем  $\alpha/[M]=3$ ,  $\eta/[M]=30$  и  $\lambda[M]^2=1$ ), можно оценить и величину  $K$ . На рис. 5, согласно уравнению (7), представлена зависимость значений условных скоростей полимеризации ТАЦ, полученных при различных концентрациях мономера и ПБ от параметра  $B$ , где

$$B = \frac{[I]}{\left(1+\alpha \frac{[I]}{[M]}\right)} \left\{ \left[ 1+4\lambda[M]^2[I]^{-1} \left(1+\alpha \frac{[I]}{[M]}\right) \left(1+\eta \frac{[I]}{[M]}\right) \right]^{1/2} + 1 \right\}. \quad (17)$$

То, что скорость полимеризации оказалась действительно прямо пропорциональной параметру  $B$ , а угловой коэффициент прямой независимым от

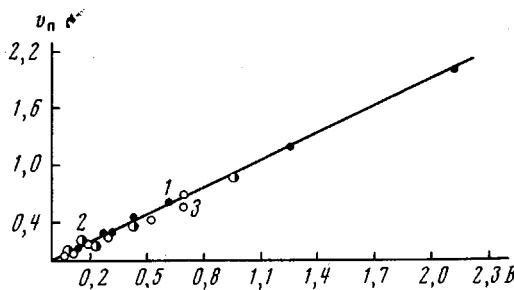


Рис. 5. Зависимость  $v_n \cdot 10^5$  от параметра  $B$  при  $[TAЦ]=100$   
(1); 42 (2) и 20% (3)

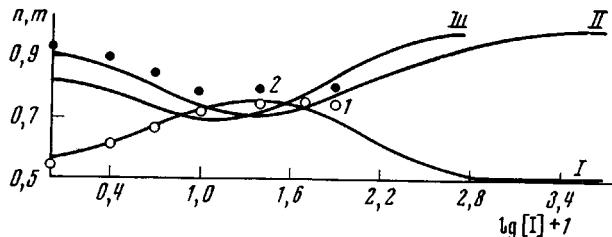


Рис. 6. Теоретические кривые зависимости  $n$  (I) и  $m$  (II, III) от  $[I]$  при  $[TAЦ]=100$  (I, II) и 42% (III). Точки – экспериментальные данные для  $n$  (1) и  $m$  (2)

концентрации мономера, указывает на применимость уравнения (7), а следовательно, и на удовлетворительное согласие теории и эксперимента.

Если учесть значение удельной контракции (при  $80^\circ$  она равна  $\sim 0,24$ ) и выразить скорость полимеризации в молях на литр в секунду, то значение  $K$ , определенное как тангенс угла наклона функции  $v_n=f(B)$ , оказывается равным  $5 \cdot 10^{-4}$ .

Полученные величины  $\alpha=34,5$ ,  $\eta=345$ ,  $\lambda=7,6 \cdot 10^{-3}$  и  $K=5 \cdot 10^{-4}$  позволили оценить значения и других отношений констант:  $k_4 k_8 k_5 / k_9^2 k_1 = -2,6 \cdot 10^{-1}$ ,  $k_4 k_9 / k_7 k_8 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_3 / k_4 = 40$ ,  $k_4^2 / k_8 = 5,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $k_4 k_3 / k_8 = 2,2 \cdot 10^{-5}$ ,  $k_4 k_5 / k_9 = 1,2 \cdot 10^{-7}$ ,  $k_4 k_9 / k_5 k_8 = 4,5$ . Эти результаты показывают, что особенность полимеризации ТАЦ связана не только с увеличением, по сравнению с обычными аллиловыми мономерами, вероятности регенерации цепей, но и с уменьшением константы скорости реакции передачи цепей (для аллил-ацетата  $k_3/k_4 \approx 22$ ;  $k_7/k_5 \approx 600$ ).

На основании значений  $\alpha$ ,  $\eta$ ,  $\lambda$  и  $K$  рассчитаны также и теоретические значения  $v_n$ ,  $n$  и  $m$ .

На рис. 2, 5, 6 эти результаты сопоставлены с экспериментально найденными. Нетрудно заметить количественное согласие между этими величи-

нами. Несколько заниженные (относительно теоретической величины) экспериментальные значения скорости реакции, полученные при ТАЦ=20% (рис. 2), возможно, являются следствием не учитываемого схемой ингибирования полимеризации радикалами растворителя (бензола), вероятность образования которых растет с разбавлением мономера. Ограниченностей данных не позволяет установить — зависит ли порядок реакции по мономеру от концентрации последнего. Анализ схемы предсказывает эту зависимость. Если это так, то найденные нами значения  $m$ , как средние, скорее надо отнести не к блочной полимеризации, а к полимеризации ТАЦ в растворе бензола (при  $[TAЦ] \approx 42\%$ ). Поэтому на рис. 6 наряду с теоретической кривой  $m=f[I]$  для  $[TAЦ]=100\%$  приведена и теоретическая зависимость  $[TAЦ] \approx 42\%$ .

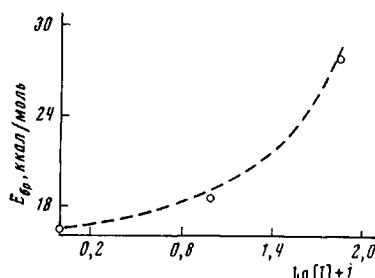


Рис. 7. Зависимость  $E_{bp}$  от  $[I]$ . Точки — экспериментальные данные, пунктирная линия — качественный характер зависимости, рассчитанной из уравнения (14)

$\eta$  слабо меняется с температурой и что в исследованном интервале температур величина  $4\lambda[M]^2[I]^{-1}$  существенно больше единицы. Меньшее значение  $\lambda$  можно ожидать для полимеризации аллилацетата. В этом случае температурная зависимость  $E_{bp}$  должна проявляться более резко, что и наблюдается при радиационной полимеризации [3].

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
31 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. N. G. Gaylord, F. R. Eirich, J. Amer. Chem. Soc., 74, 334, 1952; N. G. Gaylord, F. M. Kijawa, J. Polymer Sci., 21, 321, 329, 1956; N. G. Gaylord, M. Katz, H. F. Mark, J. Polymer Sci., B2, 151, 1964; M. Litt, F. R. Eirich, J. Polymer Sci., 45, 379, 1960.
2. P. D. Bartlett, R. Altschul, J. Amer. Chem. Soc., 67, 812, 816, 1945.
3. С. А. Долматов, Л. С. Поляк, Кинетика и катализ, 7, 27, 1966; 6, 797, 1965.