

$T_{пл}$  однооснорастянутого, что связано с большей деформацией макромолекул при двухосном растяжении.

На рис. 2 представлены также теоретические кривые для двухосного и одноосного растяжений, полученные при расчетах по формуле (9) и по формуле Флори [1] при  $m=300$ . При расчете было использовано значение  $\Delta H=3,93$  ккал/моль, что соответствует примерно двум мономерным единицам в статистическом сегменте. Для полихлоропрена число мономерных единиц в статистическом сегменте в литературе обычно принимают от 2,3 [8] до 5,5 [9].

Как видно из рис. 2, за исключением малых деформаций, наблюдается хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными результатами. Возможная причина различий при малых степенях растяжений связана, очевидно, с образованием в этих условиях кристаллов не из вытянутых, а из сложенных цепей.

Таким образом, формула (9) вполне может быть использована для расчета температур плавления двухоснорастянутых полимеров.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
21 V 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 15, 397, 1947.
2. H. G. Kim, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., 6, A-2, 181, 695, 1968.
3. Oono Ryo, Miyasaka Keizo, Ishikawa Kinzo, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1477, 1973.
4. G. K. Elyashevich, V. G. Baranov, S. Ya. Frenkel, J. Macromolec. Sci., B13, 255, 1977.
5. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
6. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 17, 223, 1949.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
8. В. Г. Баранов, Г. Т. Ованесов, К. А. Гаспарян, Ю. К. Кабалаян, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР. 247, 119, 1974.
9. A. N. Gent, J. Polymer Sci., A3, 3787, 1965.

УДК 541.64:547 (39+532)

### РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ БЕНЗИЛОВОГО РЯДА В БЕНЗОЛЕ И ГЕКСАФТОРБЕНЗОЛЕ

Суровцев Л. Г., Булатов М. А.

Исследование радикальной полимеризации в массе метакриловых эфиров ароматических спиртов бензильного ряда [1] показало, что они имеют необычно высокую константу скорости роста цепи по сравнению с алифатическими метакрилатами. Для незамещенного бензилметакрилата это обстоятельство отмечалось и ранее [2]. Авторы последней работы в дальнейшем исследовали полимеризацию бензилметакрилата также в бутаноле и бензилбутирате [3], которые по вязкости близки к мономеру. Они нашли, что константа скорости роста цепи при полимеризации в растворе остается столь же высокой, как и в массе. Причины высокой скорости остались неясными.

Мы исследовали кинетику полимеризации в растворе бензилметакрилата (БМА), 4-феноксibenзилметакрилата (ФБМ) и 2,3,5,6-тетраметилбензилметакрилата (ТМБМ), полимеризация которых в массе была изучена ранее [1].

Таблица 1

## Характеристика мономеров

Характеристика	Мономер		
	БМА	ФБМ	ТМБМ
Плотность, $g/cm^3$	1,042	1,121	—
Вязкость, <i>сст</i> (25°)	2,08	13,32	—
Теплота полимеризации, <i>ккал/моль</i>	13,45	12,68	11,38

Таблица 2

## Фотополимеризация бензилметакрилата в растворе

[M], моль/л	$v_n \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$\tau$ , сек.	$v_{II} \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$[R^*] \cdot 10^4$ , моль/л	$k_0 \cdot 10^4$ , л/моль·сек	$k_p \cdot 10^{-3}$ , л/моль·сек	$\frac{k_p}{k_0} \cdot 10^5$
Бензол, 60°							
3,55	6,50	0,93	5,08	6,06	177	3,22	1,820
2,87	6,50	0,90	3,75	5,85	190	2,39	1,260
1,43	6,55	0,60	1,23	3,93	425	2,26	0,532
0,71	6,60	0,48	0,38	3,19	648	1,73	0,266
Бензол, 70°							
2,87	6,50	0,85	5,30	5,52	214	3,32	1,560
1,43	6,60	0,52	1,51	3,43	550	3,00	0,545
Гексафторбензол, 60°							
2,87	6,50	0,75	3,57	4,87	285	2,55	0,890
1,43	6,60	0,67	1,54	4,42	336	2,42	0,720
Гексафторбензол, 70°							
2,87	6,50	0,69	4,83	4,48	325	3,74	1,150
1,43	6,60	0,60	1,85	3,96	420	3,40	0,810

В качестве растворителей были выбраны бензол и гексафторбензол как растворители, хорошо растворяющие мономер и полимер и имеющие малое значение константы передачи цепи через растворитель при полимеризации бензилметакрилата в интервале температур 50–80° С [4]. В отличие от работы [3] выбранные растворители имели вязкость значительно меньше вязкости мономеров. Сенсibilизатором служил бензил, концентрация его [1] во всех опытах была 0,05 моль·л<sup>-1</sup>. Кинетику полимеризации изучали калориметрически с использованием дифференциального изотермического микрокалориметра, оборудованного приставкой для прерывистого освещения ячеек [5]. Ошибка в измерении количества теплоты и конверсии не превышала 0,5%, скорости полимеризации – 2,0%. Фотоиницирование проводили светом ртутно-кварцевой лампы СВД-120А через стеклянный фильтр, пропускающий 76% света при 365 нм и 19% при 312 нм. Скорость фотоиницирования определяли методом добавок ингибитора – дифенилпикрилгидразила с точностью ±2,0%. Методика экспериментов и расчетов, а также свойства и очистка мономеров подробно описаны в работе [1]. Некоторые свойства хроматографически и кинетически чистых мономеров приведены в табл. 1.

В табл. 2–4 приведены кинетические параметры радикальной фотополимеризации изученных метакриловых эфиров в бензоле и гексафторбензоле, определенные на глубине 3±0,5%. Полученные данные показывают, что по характеру влияния бензол и гексафторбензол близки друг к другу.

В табл. 5 для сравнения приведены элементарные константы радикальной полимеризации тех же мономеров в массе [1]. Из сопоставления табл. 2–4 и 5 видно, что скорости инициирования при переходе к растворам практически не изменяются и не зависят от природы растворителя. Незначительное возрастание  $v_n$  с разбавлением может быть объяснено

Таблица 3

## Фотополимеризация 4-феноксibenзилметакрилата в растворе

[M], моль/л	$v_{\text{п}} \cdot 10^3$ , моль/л·сек	$\tau$ , сек.	$v_{\text{п}} \cdot 10^3$ , моль/л·сек	$[R^*] \cdot 10^9$ , моль/л	$k_0 \cdot 10^{-4}$ , л/моль·сек	$k_p \cdot 10^{-3}$ , л/моль·сек	$\frac{k_p}{k_0} \cdot 10^5$
Бензол, 50°							
3,12	6,39	6,32	16,50	40,5	3,91	1,35	34,5
1,56	6,40	5,75	6,75	36,8	4,72	1,23	25,9
Бензол, 60°							
3,12	6,46	5,50	18,90	35,5	5,11	1,75	36,3
1,56	6,55	5,25	8,12	34,4	5,53	1,58	28,6
Бензол, 70°							
3,12	6,55	4,85	24,00	31,8	6,49	2,56	39,5
1,56	6,60	4,87	11,00	31,4	6,41	2,30	35,9
Гексафторбензол, 50°							
3,12	6,35	6,25	15,60	39,7	4,03	1,30	32,3
1,56	6,45	5,15	5,45	33,4	5,82	1,09	18,8
Гексафторбензол, 60°							
3,12	6,50	5,32	18,00	34,6	5,41	1,73	31,8
1,56	6,50	4,55	6,67	32,2	6,27	1,38	22,1
Гексафторбензол, 70°							
3,12	6,55	4,65	24,90	30,9	6,95	2,55	36,7
1,56	6,60	4,30	9,57	28,3	8,22	2,27	27,6

Таблица 4

## Фотополимеризация 2,3,5,6-тетраметилбензилметакрилата в растворе

[M], моль/л	$v_{\text{п}} \cdot 10^3$ , моль/л·сек	$\tau$ , сек.	$v_{\text{п}} \cdot 10^3$ , моль/л·сек	$[R^*] \cdot 10^9$ , моль/л	$k_0 \cdot 10^{-4}$ , л/моль·сек	$k_p \cdot 10^{-3}$ , л/моль·сек	$\frac{k_p}{k_0} \cdot 10^5$
Бензол, 50°							
2,15	6,40	3,24	5,01	20,7	14,9	1,16	7,78
1,07	6,50	3,15	2,22	20,5	15,5	0,95	6,12
Бензол, 60°							
2,15	6,40	2,85	6,00	18,2	19,2	1,58	8,20
1,07	6,50	2,75	2,58	17,9	20,4	1,39	6,83
Бензол, 70°							
2,15	6,50	2,75	7,02	17,9	20,4	2,05	10,1
1,07	6,55	2,62	3,20	17,2	22,1	1,67	7,78
Гексафторбензол, 50°							
2,15	6,40	3,15	6,49	20,2	15,8	1,31	8,30
1,07	6,50	2,79	1,98	18,0	18,9	1,05	5,27
Гексафторбензол, 60°							
2,15	6,45	2,80	6,58	18,1	19,8	1,75	8,85
1,07	6,55	2,55	2,58	16,8	23,3	1,31	6,52
Гексафторбензол, 70°							
2,15	6,60	2,70	8,13	17,9	20,8	2,19	10,5
1,07	6,60	2,25	2,87	14,9	29,9	1,74	5,80

Таблица 5

Кинетические константы фотополимеризации эфиров бензилового ряда в массе при 60° [1]

Мономер	$[M]$ , моль/л	$k_i \cdot 10^7$ , л/моль·сек	$v_{10} \cdot 10^6$ , моль/л·сек	$\tau$ , сек.	$v_{10} \cdot 10^6$ , моль/л·сек	$IR \cdot 10^6$ , моль/л	$k_0 \cdot 10^{-4}$ , л/моль·сек	$k_p \cdot 10^{-4}$ , л/моль·сек	$\frac{k_p}{k_0} \cdot 10^6$
БМА	5,92	1,28	6,40	1,10	15,5	7,04	129	4,01	3,10
ФБМ	4,18	1,18	5,90	6,12	36,8	36,1	4,53	2,51	55,4
ТМБМ	4,31	0,98	4,92	3,24	18,6	15,9	19,4	2,80	14,4

увеличением эффективности инициирования вследствие уменьшения вязкости.

Время жизни растущего полимерного радикала  $\tau$  при проведении полимеризации в среде растворителя уменьшается. Увеличение температуры полимеризации также снижает  $\tau$ . В еще большей степени  $\tau$  уменьшается с уменьшением концентрации мономера в растворе. Одновременно наблюдается увеличение константы скорости обрыва цепи при полимеризации в среде растворителей. И в этом ничего удивительного нет, поскольку при разбавлении вязких жидкостей, какими являются мономеры, менее вязкими жидкостями — растворителями — увеличивается подвижность полимерных радикалов и, следовательно, возрастает возможность их взаимодействия, приводящего к обрыву цепи. Уменьшение времени жизни растущего радикала приводит к тому, что общая концентрация их в системе снижается.

Скорость полимеризации во всех исследованных растворителях ниже, чем в массе, но снижение  $v_p$  оказывается непропорциональным изменению концентрации мономера в растворе. Кинетический порядок реакции по мономеру  $m$ , вычисленный из функциональной зависимости  $\lg v_p = m \lg [M] + c$ , значительно отличается от единицы и при 60° в интервале концентраций 24–50 об. % мономера составляет 1,20–1,62.

Мономер	БМА	ФБМ	ТМБМ
$m$ в бензоле	1,62	1,25	1,25
$m$ в гексафторбензоле	1,20	1,43	1,35

Неожиданным оказалось влияние растворителей на константы скорости роста цепи:  $k_p$ , найденные из опытов, проведенных в растворе, оказались значительно ниже значений  $k_p$  полимеризации в массе. Причем с уменьшением концентрации мономера  $k_p$  быстро убывает. Рост константы обрыва цепи и уменьшение константы роста цепи приводит к резкому падению отношения  $k_p/k_0^{1/2}$  и связанному с этим снижению скорости полимеризации, непропорциональному уменьшению концентрации мономера. Мерой этого несоответствия является повышенный порядок реакции по мономеру.

Таким образом, введение в полимеризующуюся систему маловязких «инертных» разбавителей, таких, как бензол или гексафторбензол, приводит к росту константы скорости обрыва и уменьшению константы скорости роста цепи. В этом существенное отличие данных систем от полимеризации БМА в бутаноле или бензилизобутирате [3], имеющих вязкость, близкую к вязкости мономера.

Повышенная полимеризационная активность исследованных соединений обусловлена, по-видимому, ассоциацией мономерных молекул в растворах этих соединений (для БМА это было показано экспериментально [6]) и образованием в ассоциатах лабильных заготовок, возможность существования которых неоднократно обсуждалась в работах [7–9]. В свете этого предположения концентрационная зависимость  $k_p$  (а равно и повышенное значение порядка реакции по мономеру) получает разумное

Таблица 6

Энергии активации роста и обрыва цепи ( $\pm 1,0$  ккал/моль), при полимеризации метакриловых эфиров бензильного ряда в растворе

[M], моль/л	$E_p$	$E_o$	[M], моль/л	$E_p$	$E_o$
БМА – бензол			ФБМ – ГФБ		
2,87	7,4	2,7	3,12	7,4	5,9
1,43	6,4	5,8	1,56	8,0	3,8
БМА – гексафторбензол			ТМБМ – бензол		
2,87	8,7	3,0	2,45	6,3	3,4
1,43	7,7	5,0	1,07	8,5	3,9
ФБМ – бензол			ТМБМ – гексафторбензол		
3,12	7,0	5,6	2,45	5,6	3,0
1,56	6,9	3,4	1,07	5,6	4,5

объяснение как результат постепенного разрушения ассоциатов по мере разбавления мономера инертным растворителем. Однако экспериментальных данных проведенного исследования недостаточно, чтобы однозначно подтвердить предполагаемый механизм.

В табл. 6 приведены значения энергии активации реакций роста  $E_p$  и обрыва цепи  $E_o$  при полимеризации в растворах. Энергия активации реакции роста цепи при разбавлении системы растворителем, как правило, несколько уменьшается. Исключение составляют ТМБМ в бензоле и ФБМ в гексафторбензоле. В отличие от этого энергия активации обрыва цепи, как правило, при разбавлении возрастает, за исключением систем ФМБ в бензоле и гексафторбензоле, где  $E_o$  с разбавлением системы убывает.

Известно, что реакция обрыва цепи лимитируется диффузией. В связи с этим повышенная чувствительность  $k_o$  к температуре обусловлена, по-видимому, увеличением проницаемости полимерного клубка в бинарном растворителе бензол – мономер при повышении температуры.

Институт химии Уральского  
научного центра АН СССР

Поступила в редакцию  
25 IV 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Суrowцев, М. А. Булатов, К. А. Чарушников, С. С. Спасский, Ж. физ. химии, 46, 2684, 1972.
2. К. Yokota, M. Kani, V. Ishii, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1325, 1968.
3. К. Yokota, A. Kondo, Makromolek. Chem., 171, 113, 1973.
4. М. А. Булатов, Л. Г. Суrowцев, ВИНТИ, Деп. № 55-78, 1978.
5. Л. Г. Суrowцев, М. А. Булатов, Высокомолек. соед., А14, 2106, 1972.
6. М. А. Bulatov, L. G. Suroutsev, Preprints Intern. Symp. Macromolec., v. 1, Madrid, p. 19.
7. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
8. А. А. Берлин, Н. М. Творогов, Г. В. Королев, Докл. АН СССР, 170, 1073, 1966.
9. М. А. Булатов, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., А14, 600, 1972.

УДК 541.64:532.77

### О ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ФОРМУЕМЫХ ИЗ РАСТВОРА

Нехаенко Е. А., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л.,  
Генин Я. В.

Известно, что качество растворителя оказывает большое влияние на деформационно-прочностные свойства, долговечность, пористость и структуру полученных из раствора пленок полимеров [1–3]. Мы использовали это обстоятельство для регулирования структуры и свойств пленок блок-