

УЗК 541.64

ОБ «ЭФФЕКТЕ РАСТВОРИТЕЛЯ» В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Карапетян З. А., Смирнов Б. Р.

Предполагается, что одной из причин отклонения порядка реакции по мономеру n от первого при радикальной полимеризации в растворе («эффект растворителя») может быть использование при кинетических расчетах дилатометрических и калориметрических констант, определенных для полимеризации в массе и не учитывающих взаимодействия мономера и полимера с растворителем. Калориметрическим методом исследована кинетика полимеризации ММА в четыреххлористом углероде, хлорформе, 1,2-дихлорэтане, уксусной кислоте, смеси циклогексан : 1,2-дихлорэтан = 1 : 1 и бензole. В кинетических расчетах использовали теплоты полимеризации, определенные для каждой системы. Показано, что во всех случаях $n \approx 1$, за исключением системы с уксусной кислотой, в которой $n < 1$.

Теория цепной радикальной полимеризации дает следующее выражение для скорости брутто-процесса ($w = d[M]/dt$) при вещественном инициировании

$$w = (k_p/k_o)^{0.5} (k_{\text{расп}}^{\text{и}} f)^{0.5} [I]^{0.5} [M]^{1.0}, \quad (1)$$

где $k_{\text{расп}}$, k_p и k_o — константы скорости распада инициатора, роста и обрыва цепи; f — эффективность инициирования; $[I]$ и M — концентрации инициатора и мономера. При полимеризации и в массе и в растворе практически всегда наблюдается теоретический порядок скорости по инициатору $m=0.5$, если мономер достаточно чист и не содержит ингибирующих фрагментов. Относительно же порядка по мономеру n в научной литературе сложилось мнение, что теоретическое значение $n=1$ для начальной скорости полимеризации в растворах практически никогда не наблюдается [1–3]: обычно $1 \leq n \leq 1.5$, но есть сообщения, что, возможно, $n > 1.5$ и $n < 1$ [4, 5]. В течение нескольких десятилетий, прошедших с момента открытия «эффекта растворителя», ему посвящено множество работ, выдвинут ряд теорий явления, но общепризнанного объяснения эффект так и не получил.

Среди причин, приводящих к значению $n \neq 1$, есть факторы, достаточно хорошо изученные. Хорошо известно, что стадии инициирования (точнее, выхода инициирующего радикала из клетки) и обрыва цепи при радикальной полимеризации являются диффузионно-контролируемыми процессами. Поэтому если вязкость смеси мономера с растворителем существенно отличается от вязкости мономера, этот фактор может сказаться на скорости инициирования и обрыва цепи. Известно также, что $k_{\text{расп}}^{\text{и}}$ перекисных инициаторов зависит от полярности среды (на распад азотнико-ионных инициаторов этот фактор практически не влияет). Влияние среды на стадию инициирования цепи может быть количественно учтено. Для этого необходимо определить скорость инициирования при данном разбавлении полимеризата растворителем, например, методом ингибирования [1, с. 35]. Влияние вязкости растворителя на k_o учесть сложнее. В одних случаях наблюдается корреляция k_o с вязкостью растворителя [6, 7], в других такой корреляции нет [8]. В работе [9] предлагается нормировать скорость полимеризации на вязкость смеси мономер — растворитель $\eta_{\text{см}}$, оп-

ределяемую экспериментально

$$w = K[M]\eta_{cm}^{0.5} \quad (2)$$

Вторая причина возможного изменения n заключается в химическом взаимодействии с растворителем. Если при этом образуется малореакционный, но все же способный к регенерации цепи радикал, то n может стать равным 1,5, а в определенных случаях — даже двум. Подробно теория явления рассмотрена в работе [10]. Такой эффект наблюдали в растворителях, содержащих функциональные группы, например, аллильный водород или нитрогруппы [11, 12].

Однако аномальный порядок по мономеру наблюдают и в «инертных» растворителях, т. е. не принимающих заметного участия в актах передачи и регенерации цепи. Расчет по теории [10] с литературными значениями констант показал, что в этих случаях константы скорости передачи цепи слишком малы, а константы скорости регенерации цепи слишком велики, чтобы объяснить аномальный порядок по мономеру.

Указанные причины отклонения n от единицы тривиальны. В их основе, в сущности, лежат хорошо известные явления, имеющие количественную теорию, и их влияние на radicalную полимеризацию может быть полностью учтено. Но иногда «эффект растворителя» проявляется и после учета тривиальных факторов. Эти случаи наиболее интересны.

Согласно теории [13, 14], аномалия n обусловлена тем, что в акте роста цепи принимают участие радикалы, находящиеся в электронно-донорно-акцепторном комплексе с окружающими молекулами — мономером и растворителем. Авторы цитируемых работ дают следующее выражение для скорости полимеризации:

$$w = (k_p/k_o^{0.5}) w_n^{0.5} [M]_s \Phi^*, \quad (3)$$

где

$$\Phi^* = \frac{[M]_m}{[S](\tau_s/\tau_m) + [M]_s} \quad (3a)$$

Здесь $[M]_m$ — концентрация мономера в массе; $[M]_s$ — концентрация мономера в растворе; $[S]$ — концентрация растворителя, моль/л; τ_m и τ_s — время жизни комплекса радикала с мономером и растворителем. Если $\tau_s = \tau_m$, «эффект растворителя» отсутствует, если $\tau_s > \tau_m$, растворитель снижает скорость полимеризации, и, наоборот, если $\tau_s < \tau_m$, скорость полимеризации в растворе выше, чем в массе. Показано, что величина τ_s/τ_m постоянна для данной пары мономер — растворитель и не зависит от температуры и степени разбавления [14].

К близкому по форме выражению для скорости полимеризации приводит и теория «горячих радикалов» [15]

$$w = (k_p/k_o^{0.5}) w_n^{0.5} [M]_s \left(1 + \frac{k_p \cdot [M]_s}{k_m \cdot [M]_s + k_s \cdot [S]} \right), \quad (4)$$

где k_p^* — константа скорости роста цепи на «горячих» радикалах; k_m^* и k_s^* — константы скорости «остывания» радикалов на молекулах мономера и растворителя.

Эти теории рассматривают, несомненно, явления нетривиальные. Они как бы вскрывают тонкую структуру акта роста цепи. По предположению авторов цитируемых работ, рост цепи не является элементарным актом, а включает несколько последовательно-параллельных стадий. Однако прежде чем обсуждать нетривиальные «эффекты растворителя», обратим внимание еще на один аспект проблемы. Это методика экспериментальных исследований.

В какой мере «эффект растворителя» может быть связан с методическими погрешностями эксперимента? Исторически первым и наиболее простым методом изучения кинетики полимеризации является гравиметрия — весовое определение выхода полимера. Это методика трудоемкая и малоточная. Вследствие потерь при осаждении и фильтрации выход по-

лимера занижается, а неполное удаление непрореагированного мономера приводит к его завышению. Погрешность эксперимента по определению конверсии этим методом не менее $\pm 15\%$. В современном эксперименте весовой метод применяется редко.

Наиболее распространенным методом изучения кинетики полимеризации с 40-х гг. и до настоящего времени является дилатометрия. Процесс полимеризации сопровождается изменением объема полимеризата, которое можно регистрировать с помощью прецизионного измерителя объема — дилатометра. Чувствительность этого метода определения конверсии велика и может достигать 10^{-4} — 10^{-5} . В отличие от гравиметрии этот метод является не прямым, а косвенным. В основе его лежит предположение о линейной связи конверсии Γ с усадкой $\Delta V/V$ [16]

$$\Delta V/V = \Gamma a, \quad (5)$$

где $a = 1 - (d_1/d_2)$ — инкремент усадки; d_1 и d_2 — плотности мономера и полимера.

Когда этот метод был использован впервые, были выполнены калибровки зависимости (5) и было найдено, что в пределах точности определения Γ отношение (5) выполняется как по ходу процесса, так и в инертном растворителе [17]. С тех пор применение уравнения (5) стало столь привычным стереотипом, что в большинстве работ даже не считают нужным привести использованные значения параметра a . В то же время из теории растворов следует, что предположение о независимости a от типа и концентрации растворителя в общем случае неверно. Образование растворов практически всегда сопровождается объемными эффектами [18]. Растворение полимера без изменения объема — редкое исключение [19, 20], можно с уверенностью сказать, что объем раствора полимера не равен сумме объемов компонентов [20, 21].

Общее изменение объема ΔV при полимеризации в растворителе можно представить в виде

$$\Delta V = \Delta V_x + \Delta V_{sp} - \Delta V_{sm},$$

где ΔV_x — химическая контракция; ΔV_{sp} и ΔV_{sm} — объемные эффекты сольватации полимера и мономера растворителем. Изменения последних двух членов в зависимости от природы и соотношения компонентов могут быть разными как по знаку, так и по величине. Измерения ΔV_{sp} для олигомеров можно проводить по всему диапазону концентраций [20], но для полимеров это возможно только в разбавленных растворах [19, 21]. Например, для ПИБ ΔV_{sp} при соотношении $\Pi : S = 1 : 10$ в различных растворителях меняется от $+10 \cdot 10^{-3}$ до $-30 \cdot 10^{-3}$ см³/г [21]. При полимеризации ММА в массе $\Delta V_x = 0,25$ см³/г. Очевидно, что при соотношениях $M : S = 1 : 10$ величины физической и химической контракции могут быть соизмеримы. Если в определении w в растворителе методом дилатометрии считать, что $\Delta V = \Delta V_x$ (как это обычно делают), то при большой разнице $\Delta V_{sp} - \Delta V_{sm}$ погрешность в определении $w(\Delta w/w)$ может достигать 100%. Поэтому для корректных дилатометрических измерений необходима калибровка по тройной смеси мономер — полимер — растворитель.

Как экспериментальные ошибки в определении w отражаются на величине n ? Определим порядок по мономеру n формулой

$$n = \frac{\lg(w_m/w_s)}{\lg([M]_m/[M]_s)}, \quad (6)$$

Пусть истинный порядок по мономеру $n_i = 1$, но w_s определена с погрешностью $\Delta w/w$, равной погрешности дилатометрического эксперимента. Тогда определенный по уравнению (6) кажущийся порядок n_k отличается от единицы. Ниже приводится зависимость n_k от величины и знака $\Delta w/w$ для $[M]_m/[M]_s = 2$.

$\Delta w/w$	-29,2	-24,2	-18,8	-12,9	-6,7	0	+7,2	+14,9	+21,9	+23,1	+41,4
n_k	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	1,30	-1,40	1,50

Из этих расчетных данных очевидно, что при значительной экспериментальной ошибке $\Delta w/w$ эффект растворителя может быть полностью обусловлен погрешностью дилатометрического эксперимента.

Таким образом, для изучения эффекта растворителя следует в первую очередь повысить точность эксперимента. Такую возможность дает метод микрокалориметрии [22], с начала 60-х гг. широко применяемый для изучения кинетики полимеризации [23]. Используемые микрокалориметры типа Кальве (ДАК-1-1, МК) – высокочувствительные приборы, позволяющие автоматически регистрировать тепловыделение с точностью $\pm 3\%$ и изучать длительные процессы полимеризации вплоть до самых глубоких конверсий. Этот метод также косвенный, но его калибровка в отличие от дилатометрического достаточно проста и может быть выполнена легко как при полимеризации в массе, так и в растворе. Высокочувствительный метод определения остаточной ненасыщенности путем озонолиза позволяет повысить точность калибровки [24]. Предложен также метод внесения поправок на теплоты актов инициирования и обрыва цепи [25].

Оказалось, что при полимеризации в растворе в силу различия в теплотах взаимодействия мономер – растворитель – полимер тепловой эффект полимеризации зависит от природы и концентрации растворителя [12, 24, 26]. Если в кинетических расчетах по калориметрическим измерениям полимеризации в растворе не пользоваться индивидуальной калибровкой тепловыделения q_p , а использовать стандартную теплоту полимеризации q_{ct} , и затем определить n , то в случае $q_p > q_{ct} n < 1$, и наоборот, при $q_p < q_{ct} n > 1$.

В настоящей работе n определяли на примере радикальной полимеризации ММА при 333 К в смеси (50 об. %) со следующими растворителями: четыреххлористым углеродом, хлороформом, 1,2-дихлорэтаном, уксусной кислотой, смесью (1 : 1) циклогексана с 1,2-дихлорэтаном и бензолом, в котором, по данным работы [17], нет аномалий полимеризации MMA. Методика эксперимента описана в работах [24, 27]. При выборе растворителей мы стремились выявить их природу по полярности и совместимости с полимером. Скорости полимеризации рассчитывали с индивидуальными q_p (табл. 1), исходя из допущения об их независимости от конверсии. Полимеризацию проводили с $[DAK] = 7,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л [24] и $[DAK] = 7,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Зависимости приведенных скоростей $w/[M]$ от времени t и Γ приведены на рис. 1 и 2. При измерениях на калориметре ДАК-1-1 существует период начальной неопределенности, равный 20–30 мин, поэтому $(w/[M])_0$ находили экстраполяцией к $t \rightarrow 0$ и $\Gamma \rightarrow 0$. Обе экстраполяции дают величины начальных скоростей, различающиеся не более, чем на $\pm 1\%$.

Скорость инициирования w_i ДАК при 333 К в смесях MMA – растворитель определяли ингибиторным методом [1, с. 35] по периоду индукции τ

$$\tau = [X]/w_i \quad (7)$$

$$w_i = 2f k_{\text{расп}}^n [I] \quad (7a)$$

где $[X]$ и $[I]$ – заданные концентрации ингибитора и инициатора, моль/л. Ингибитор – стабильный иминоксильный свободный радикал 2,2'-6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксила [28]; $[X] = 8,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л, инициатор $[DAK] = 7,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Готовили исходную смесь MMA с удвоенными концентрациями $[X]$ и $[DAK]$, затем смешивали равные объемы этой смеси и растворителя – такая процедура обеспечивала постоянство отношения $[X]:[DAK]$. Эффективность f рассчитывали по уравнению (7а) из w_i при допущении, что $k_{\text{расп}}^n = 1,2 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$ [1, с. 51] и не зависит от природы растворителя.

Для изучения ММР продукты полимеризацию прекращали на $\Gamma \approx 10\%$. Полимер растворяли в ацетоне, высаживали этианолом, сушили в вакууме с остаточным давлением $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. при комнатной температуре до постоянного веса. ММ полимеров определяли методом ГПХ на хроматографе типа «Waters-200» в растворе ТГФ при 298 К на стирогелевых колонках пористостью $3 \cdot 10^3$, $3 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^5$ Å. Калибровочные константы $D_1 = 3,09 \cdot 10^{12}$, $D_2 = 0,833$.

Порядки по мономеру n рассчитывали по выражению

$$n = \lg \frac{(w/\sqrt{w_i})_s}{(w/\sqrt{w_i})_m} \lg \frac{[M]_m}{[M]_s} \quad (8)$$

Отношения констант $k_p/k_o^{0,5}$ рассчитывали из начальных значений $(w/[M])_0$ по выражению

$$k_p/k_o^{0,5} = (w/[M])_0 / \sqrt{w_i} \quad (9)$$

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные параметры кинетики полимеризации ММА в массе и 50 об.% растворителей, 333 К

Среда, в которой проводили полимеризацию	q_p , кДж/моль	Количество опытов	$w_{II} \cdot 10^7$, моль/л·с	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	f	n	$k_p/k_o^{0,5} \cdot *$, (л/моль·с) ^{0,5}
В массе	$58,82 \pm 0,67$	8 4	8,477 0,848	— 748	— 295	— 2,52	0,46	1 1	0,096/— 0,102/0,092
Четыреххлористый углерод	$61,00 \pm 0,88$	5 4	7,595 0,760	— 400	— 172	— 2,32	0,41 —	1,04 0,97	0,099/— 0,104/0,101
Хлороформ	$61,80 \pm 0,88$	9 4	9,760 0,976	— 359	— 163	— 2,19	0,53 —	0,94 0,90	0,098/— 0,109/0,109
1,2-Дихлорэтан	$61,92 \pm 0,71$	10 4	9,493 0,950	— 376	— 165	— 2,27	0,51 —	0,90 0,90	0,100/— 0,112/0,109
Уксусная кислота	$62,80 \pm 0,96$	5 4	9,283 0,928	— 547	— 231	— 2,36	0,50 —	0,62 0,72	0,112/— 0,124/0,150
Смесь 1,2-дихлорэтан : циклогексан = 1 : 1	$63,47 \pm 0,67$	4 4	8,546 0,852	— 366	— 160	— 2,28	0,46 —	0,99 1,03	0,094/— 0,100/0,100
Бензол	$57,03 \pm 0,96$	4 3	9,460 0,916	— 423	— 182	— 2,31	0,50 —	1,01 0,96	0,084/— 0,096/0,118

* В числителе — расчет по уравнению (9), в знаменателе — по уравнению (10).

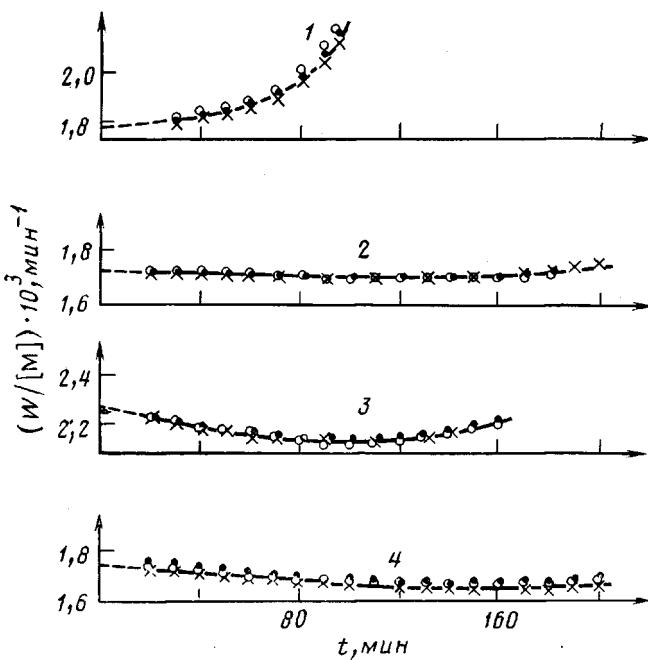


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации $w/[M]$ MMA в массе (1) и растворителях (50 об. %): четыреххлористом углероде (2), уксусной кислоте (3) и бензоле (4) от времени. Точки разных типов обозначают результаты параллельных опытов. Штриховая линия — экстраполяция $w/[M]$ к $t=0$

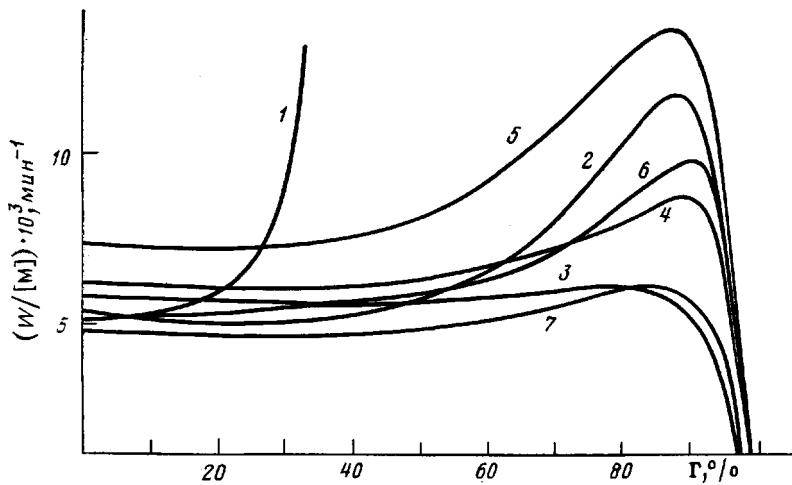


Рис. 2. Зависимость приведенной скорости полимеризации ($W/[M]$) MMA в массе (1) и растворителях (50 об. %): хлористом углероде (2), хлороформе (3), 1,2-дихлорэтане (4), уксусной кислоте (5), смеси (1 : 1) циклогексана с 1,2-дихлорэтаном (6), бензоле (7) от конверсии Γ

при допущении $n=1$, и из среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n по выражению

$$k_p/k_0^{0.5} = \bar{P}_n \sqrt{w_n/[M]} \quad (10)$$

Оценка влияния растворителя на P_n по уравнению Майо с литературными значениями констант передачи цепи [29] показывает, что при использованных концентрациях растворителей вклад линейного обрыва полимерных цепей второго порядка малости по сравнению с квадратичным.

Результаты эксперимента, исходные и рассчитанные параметры приведены в табл. 1. Все исследованные растворители, за исключением уксусной кислоты, ведут себя при полимеризации MMA как «инертные» (рис. 2). Порядки по мономеру n , рассчитанные по формуле (8), для этих раствори-

Таблица 2

Сравнение средних значений порядка по мономеру n , полученных в настоящей работе, с литературными данными для полимеризации MMA в растворителях

Среда, в которой проводили полимеризацию	n	
	данные настоящей работы	лит. данные
В массе	1,0	1,0 [31]
Четыреххлористый углерод	1,0	0,91 _д * [30]
Хлороформ	0,92	1,2 _д [32]
1,2-Дихлорэтан	0,90	1,09 _д * [30]
Уксусная кислота	0,67	—
Смесь циклогексан : 1,2-дихлорэтан = 1 : 1	1,01	1,04 _г [4]
Бензол	0,99	— 1,2 _г [4] 1,0 _д [6] 1,0 _д [33]

* Вычислено по данным работы [29].

Примечание. Индекс «д» указывает, что величина получена дилатометрическим, а индекс «г» — гравиметрическим методами.

рителей неотличимы в пределах погрешности эксперимента от единицы. В табл. 2 сравниваются средние значения n , найденные в настоящей работе, с литературными данными. Отношения констант $k_p/k_o^{0,5}$, рассчитанные по формулам (9) и (10), близки между собой, погрешность находится в пределах экспериментальной ошибки при определении $(w/[M])_0$ и \bar{P}_n . Эффективность инициирования слабо зависит от природы растворителей, что вполне соответствует литературным данным [30–34]. Среднее значение $k_p/k_o^{0,5}=0,101\pm 0,006$ при 333 К близко приводимому в литературе [1, с. 118] для гомополимеризации MMA.

Из исследуемых нами растворителей только в уксусной кислоте наблюдается истинный «эффект растворителя»: $n < 1$. Этот результат не согласуется с гипотезой «горячих радикалов», которая объясняет только случаи с $1 < n < 1,5$ [15], однако не противоречит теории Оливэ [14]. Не исключено, что уксусная кислота относится к средам, способным к образованию комплексов с радикалами [5, 35, 36]. Комплексообразование может существенно изменить реакционную способность радикалов (т. е. соотношение констант $k_p/k_o^{0,5}$), что внешне проявляется как изменение порядка по мономеру.

Таким образом, хотя круг объектов настоящей работы невелик, можно заключить, что эффект растворителя существует, но число сред, в которых наблюдается это явление, по-видимому, гораздо меньше, чем сообщается в литературе. В большинстве же обычных растворителей корректно определенный порядок процесса по мономеру близок к единице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. Изд. перераб. и доп. М., 1966. С. 39.
2. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М., Л., 1965. С. 203.
3. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. С. 167.
4. Платэ Н. А., Пономаренко А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2635.
5. Чернобай А. В., Гринаковская А. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. № 9. С. 1134.
6. Yokota K., Itoh M. // J. Polymer Sci. B. 1968. V. 6. № 12. P. 825.
7. Burnett G. M., Cameron G. G., Zafar M. M. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 6. P. 823.
8. Daimon H., Kumanotani J. // Makromolek. Chem. 1975. B. 176. № 8. S. 2359.
9. Pařenik V., Pavlánek J., Zath D. // Collekt. Czechosl. Chem. Commun. 1977. V. 42. № 8. P. 2511.
10. Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 787.

11. Карапетян З. А., Смирнов Б. Р., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 1969.
12. Карапетян З. А., Орешко Г. В., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 903.
13. Henrici-Olivé G., Olivé S. // Z. Phys. Chem. 1965. B. 47. № 5/6. S. 286.
14. Henrici-Olivé G., Olivé S. // Z. Phys. Chem. 1966. B. 48. № 1/2. S. 35.
15. Тюдёш Ф. Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горючих радикалов. М., 1966.
16. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 719.
17. Schulz G. V., Harborth G. // Angew. Chemie. 1948. B. 59. № 3. S. 90.
18. Фиалков Ю. А., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л., 1973. С. 127, 140.
19. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. М., 1978. С. 320.
20. Тагер А. А., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С., Кузнецов В. Н., Плюснина Т. А., Солдатов В. В., Цилиноткина М. В. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 9. С. 1991.
21. Cuniberti C., Bianchi U. // Polymer. 1966. V. 7. № 4. P. 151.
22. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М., 1963.
23. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., 1967. С. 120.
24. Карапетян З. А., Агоян Е. Г., Рошупкин В. П., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А., 1983. Т. 25. № 2. С. 303.
25. Смирнов Б. Р., Карапетян З. А. // Теорет. и эксперим. химия. 1987. Т. 21. № 3. С. 502.
26. Кригер А. Г., Грачев В. П., Смирнов Б. Р., Фрончек Э. В., Морозов В. А., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 231.
27. Поздняк Т. Н., Карапетян З. А., Лисицын Д. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 201.
28. Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы. М., 1970. С. 96.
29. Хусин Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. Т. 1. М., Л., 1965. С. 230.
30. Burnett G. M., Dailey W. S., Pearson J. M. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 1216.
31. Schulz G. V., Harborth G. // Makromolek. Chem. 1947. B. 1. № 1/2. S. 106.
32. Yamamoto T., Yamamoto T., Hirota M., Kamachi M., Nozakura Sh. // Nippon Kagaku Kaishi. 1984. № 5. P. 774.
33. Kamachi M., Der Jang Liaw, Nozakura Sh.-I. // Polymer J. 1981. V. 13. № 1. P. 41.
34. Arnett L. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 8. P. 2027.
35. Kamachi M. // Advances in Polymer Sci. Berlin, Heidelberg, N. Y., 1981. V. 38. P. 54.
36. Кабанов В. А., Топчук Д. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1324.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28.IV.1986

ON THE «SOLVENT EFFECT» IN RADICAL POLYMERIZATION

Karapetyan Z. A., Smirnov B. R.

S u m m a r y

In kinetic calculations of radical polymerization in solution the dilatometric and calorimetric constants are used determined for the bulk polymerization without taking into account the interaction of monomer and polymer with a solvent. This fact can be a reason of deviation of the reaction order towards a monomer n from the first one – the «solvent effect». Kinetics of polymerization of MMA in CCl_4 , chloroform, 1,2-dichlorethane, acetic acid, cyclohexane:1,2-dichloethane (1 : 1) mixture and benzene has been studied by calorimetric method. The polymerization heats determined for each system were used in kinetic calculations. For all cases $n \approx 1$ except the system with acetic acid where $n < 1$.