

УДК 541(64+515).547.315

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛКИЛЬНЫХ И БЕНЗОАТНЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ С ДИЕНОВЫМИ КАУЧУКАМИ

© 1998 г. Л. В. Замойская, В. М. Денисов, А. В. Якиманский, В. Н. Згонник,
Э. П. Скворцевич, С. И. Виноградова

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

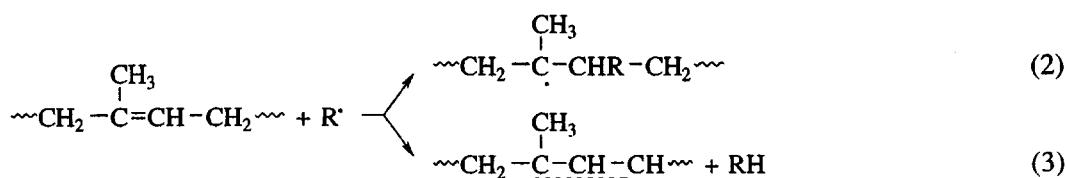
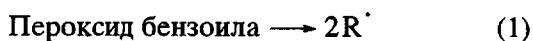
Поступила в редакцию 01.07.97 г.
Принята в печать 04.11.97 г.

Путем квантово-химических расчетов получены величины тепловых эффектов реакций метильного и бензоатного радикалов с бутеном-2, моделирующим фрагмент цепи полибутадиена. Показано, что реакция присоединения алкильного радикала к бутену-2 в энергетическом отношении более выгодна по сравнению с реакцией отрыва атома водорода. Методом ПМР установлено, что основным направлением прививочной полимеризации MMA на олигобутадиен под действием системы AlEt₃–пероксид бензоила является реакция присоединения алкильных, а не бензоатных радикалов к двойным связям. Инициирование бензоатными радикалами хотя и возможно через отрыв атома водорода от α -углеродного атома бутадиенового звена, но эта реакция по сравнению с основной составляет 3–4%.

Реакции свободных радикалов с макромолекулами каучуков, содержащими двойные связи и подвижные атомы водорода, в настоящее время продолжают привлекать внимание исследователей, так как лежат в основе прививочной полимеризации, используемой при создании ударопрочных, вибропоглощающих и других полимерных материалов.

Впервые исследование механизма прививочной полимеризации было проведено Allen с сотр. [1, 2] на примере системы НК–пероксид бензоила–MMA, используя меченный ¹³C пероксид бензо-

ила. Было установлено, что стадия инициирования этого процесса протекает по двум направлениям: путем присоединения бензоатного радикала к двойным связям НК и отрыва подвижного атома водорода от α -углеродного атома изопренового звена. В обоих случаях происходит генерирование радикальных активных центров на макромолекулах каучука. В целом процесс может быть представлен следующей схемой реакций:



Кинетический анализ полимеризации показал, что 35–40% привитых цепей образуется по реакции (2), остальные – по реакции (3), т.е. скорости обеих реакций близки. Однако более поздние исследования Cameron и др. [3–6] в этой области, проведенные с использованием синтетических ди-

еновых каучуков, выделили реакцию (3) как единственно возможное направление.

В работе Голубева с сотр. [7] методом спиральной ловушки исследованы механизм и кинетика реакций полизопрена со свободными радикалами различной природы – *трет*-бутилоксильными (R'),

трет-бутильными (R'') и циклогексил-оксикарбоксильными (R'''). Результаты этой работы указывают на высокую активность макромолекул каучука по отношению к радикалам, а также характеризуют двойную связь как наиболее реакционноспособное место в полизопрене.

В отличие от этих результатов, данные, имеющиеся по прививочной полимеризации, свидетельствуют о сравнительно низкой частоте прививки¹. Как следует из литературных данных, только одна–две боковые цепи MMA [6] или стирола [5] способны образоваться на макромолекуле полибутадиена независимо от используемой концентрации пероксида бензоила и мономера, при этом происходит значительный расход инициатора.

Существующие противоречивые сведения о механизме прививочной полимеризации и установленное несоответствие между механизмами взаимодействия свободных радикалов с полидиенами в модельных условиях и в процессах прививки послужили основой для постановки настоящего исследования.

Цель настоящей работы – изучение специфики действия бензоатных радикалов по сравнению с алкильными в реакции с макромолекулами диенов, а также установление механизма инициирования радикальной прививочной полимеризации полярных мономеров на диеновые каучуки под влиянием пероксида бензоила и инициирующей системы пероксид бензоила– $AlEt_3$. Последняя, как нами было показано ранее, является источником генерирования свободных радикалов двух типов: бензоатного и алкильного [8], и эффективна в процессах прививочной полимеризации [9].

В задачу исследования входило установить с помощью квантово-химических расчетов наиболее энергетически выгодное направление реакций на примере таких пар², как метильный радикал – бутен-2 и бензоатный радикал – бутен-2, и экспериментально обосновать полученные теоретические результаты путем исследования систем олигобутадиен (ОБД)–пероксид бензоила, ОБД– $AlEt_3$ –пероксид бензоила и ОБД– $AlEt_3$ –пероксид бензоила–ММА методом ПМР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители (толуол, бензол и дейтериобензол– d_6) очищали и сушили обычным способом.

¹ В качестве инициатора в реакциях прививочной полимеризации преимущественно используется пероксид бензоила.

² Выбор указанных систем обусловлен тем, что они являются модельными для изучения более сложных прививочных радикальных процессов полимеризации на каучуки диенов, а именно, протекающих с участием пероксида бензоила или инициирующей системы пероксид бензоила– $AlEt_3$.

Пероксид бензоила перекристаллизовывали из хлороформа в охлажденный этанол и сушили в вакууме. ОБД со степенью полимеризации, равной 8, синтезировали по методике [10]. Были изучены три системы: ОБД–пероксид бензоила (система А) с примерным соотношением компонентов 1 : 0.5; ОБД– $AlEt_3$ –пероксид бензоила (система Б), 1 : 1 : 0.5 и ОБД– $AlEt_3$ –пероксид бензоила–ММА (система В) с мольным соотношением³ 1 : 1 : 0.5 : 1.

Продукты реакции, полученные в указанных системах, исследовали методом ПМР на спектрометре "Bruker AC-200" (рабочая частота 200 МГц) при комнатной температуре. Реакцию между пероксидом бензоила и ОБД (система А) проводили в запаянной ампуле в вакууме, используя в качестве растворителя толуол. Загрузку реагентов осуществляли следующим образом: 0.15 г ОБД растворяли в 4 мл толуола и к раствору добавляли раствор 0.36 г пероксида бензоила в 4 мл толуола, что обеспечивало концентрацию, соответствующую 4.5 мас. % по пероксиду бензоила. Термостатирование проводили при 70°C в течение 24 ч. Далее из реакционной смеси удаляли растворитель. Для записи спектров ПМР использовали 7%-ные растворы выделенного сухого остатка и исходных ОБД и пероксида бензоила в бензоле– d_6 .

Взаимодействие в системах Б и В осуществляли в вакууме при 20°C, в качестве растворителей использовали бензол и толуол.

Продукты взаимодействия, образующиеся в данных системах, исследовали следующим образом: изучали выделенный из реакционной смеси системы Б модифицированный ОБД и исследовали недезактивированные, неразделенные реакционные смеси продуктов для систем Б и В⁴. В первом случае в раствор 0.25 г ОБД в 10 мл толуола вводили раствор 0.57 г $AlEt_3$ в 10.8 мл толуола и далее добавляли при перемешивании раствор 0.6 г пероксида бензоила в 30 мл толуола. Выдерживали смесь 30 мин при 20°C, затем осаждали в метанол. Толуол и метанол от осадка удаляли переконденсацией. Модифицированный ОБД экстрагировали из сухого остатка бензолом. Во втором случае исходные растворы всех реагентов для систем Б и В готовили в бензоле– d_6 . Методика проведения реакций была той же, но в качестве объектов исследования использовали недезактивированные, неразделенные реакционные смеси,

³ В системах А, Б и В молекулярные массы компонентов относены к ММ мономерного звена ОБД.

⁴ Из системы В модифицированный ОБД выделить не удалось вследствие образования гелеобразного продукта.

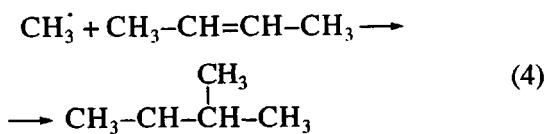
доводя полученные растворы до 7%-ной концентрации в расчете на ОБД.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

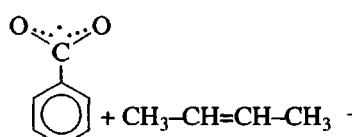
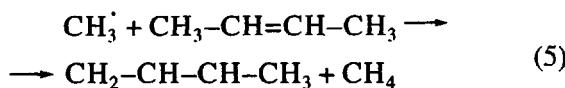
Квантово-химические расчеты

Методом модифицированного пренебрежения двухатомного перекрывания (МПДП) [11] в неограниченном по спину приближении Хартри-Фока выполнены расчеты тепловых эффектов ΔQ реакций метильного и бензоатного радикалов с бутеном-2, моделирующим фрагмент цепи полибутадиена.

В случае CH_3^+ рассматривали реакцию его присоединения к бутену-2



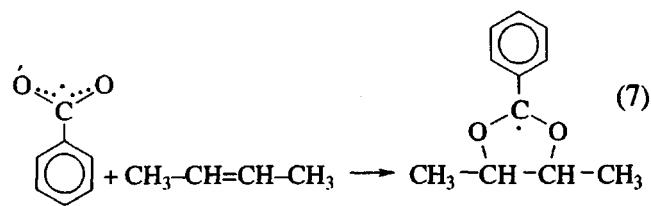
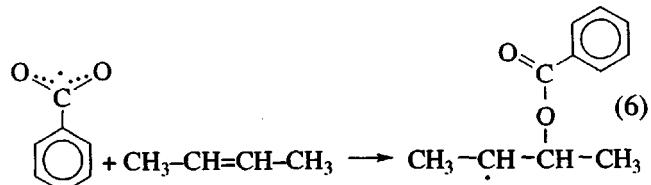
и реакцию отрыва атома водорода от бутена-2



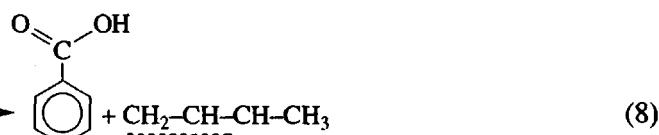
Тепловые эффекты реакций метильного и бензоатного радикалов с бутеном-2

Реакция	ΔQ , кДж/моль
(4)	-119.1
(5)	-72.3
(6)	-132.9
(7)	-203.6
(8)	-157.6

В случае $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^+$ рассматривали две возможные реакции присоединения к бутену-2



и реакцию отрыва атома водорода от бутена-2



Величины ΔQ (таблица) рассчитывали как разность между суммой энергий продуктов и реагентов реакций (4)–(8). При этом геометрическая структура всех продуктов и реагентов была полностью оптимизирована.

Видно, что реакция (4) более выгодна (более экзотермична), чем реакция (5), а из реакций (6)–(8) наиболее выгодной является реакция (7). Таким образом, алкильный радикал преимущественно присоединяется к полибутадиеновой цепи, в результате чего возможно инициирование прививки на эту цепь, а присоединение бензоатного радикала приводит преимущественно к образованию стабильных циклических радикалов бензильного типа. Последние, очевидно, более склонны к рекомбинации или другим побочным реакциям, чем к реакции прививки, что объясняет низкую эффективность бензоатных радикалов.

ПМР-исследования

Система А. На рис. 1 представлены спектры ПМР пероксида бензоила, ОБД и конечных продуктов реакции. Отнесение сигналов в спектре исходного ОБД сделано на основе литературных данных [12, 13]. Сигнал при 5.7 м. д. обусловлен протонами фрагмента $-\text{CH}=\text{CH}-$ звеньев 1,4-структур и протона CH = 1,2-структур: сигнал в области 5–5.1 м. д. отвечает протонам $=\text{CH}_2$ 1,2-структур; сигнал 2.5 м. д. соответствует группам $-\text{CH}_2-$ звеньев 1,2-структур, а также группам $-\text{CH}_2-$ концевых бутильных фрагментов инициатора; протоны $-\text{CH}_3$ бутильного фрагмента дают самый высокопольный сигнал⁵ 1.2 м. д. Содержание

⁵ В качестве инициатора при синтезе ОБД использован *втор*-BuLi.

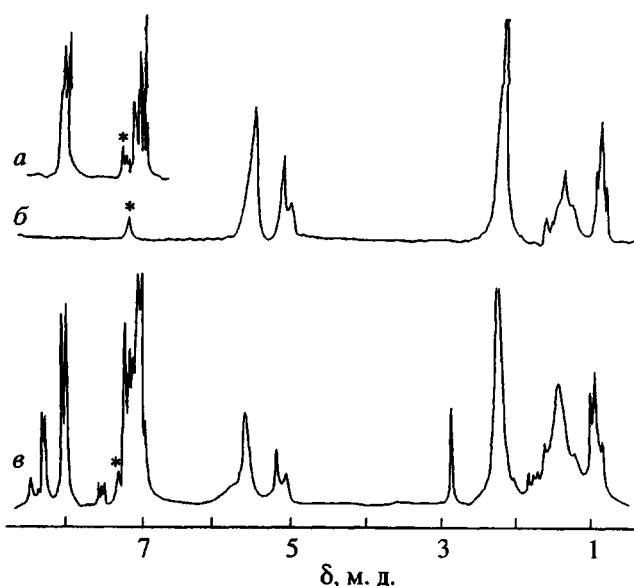


Рис. 1. Спектры ПМР растворов пероксида бензоила (а), исходного ОБД (б) и продукта взаимодействия ОБД и пероксида бензоила (в) в дейтериобензоле. Звездочкой отмечен сигнал остаточных протонов растворителя (7.25 м. д.).

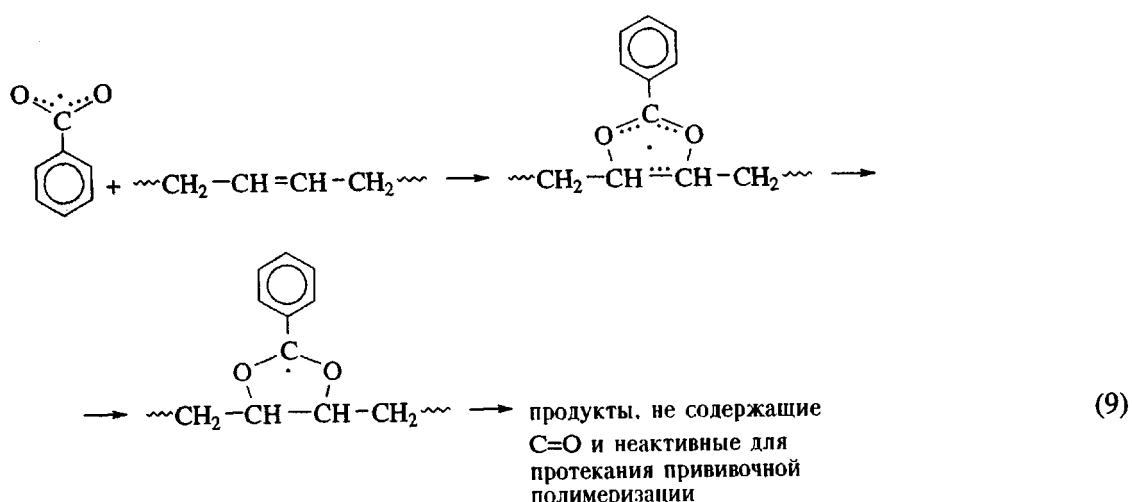
структур 1,2- и 1,4- в ОБД оценено как 32 и 68% соответственно.

Спектр исходного пероксида бензоила (рис. 1а) имеет два сигнала: в области 8.0–8.1 и 7.0–7.2 м. д., отвечающие двум α -протонам фенильного ядра и трем β - и γ -протонам соответственно. Соотношение интенсивностей этих сигналов составляет 2 : 3.

Анализ сигналов в области 7.0–8.5 м. д. в спектре продуктов взаимодействия пероксида бензоила с ОБД (рис. 1в) показывает, что в системе существует

вуют в заметных количествах три типа бензоатных фрагментов и по крайней мере один тип фенильных циклов с заместителем, отличным от карбонильного углерода. Можно предположить, что около 30% пероксида бензоила не расходуется в реакции (спектр совпадает с исходным), примерно 15–20% в результате отрыва атома водорода от ОБД превращается в бензойную кислоту (в обоих случаях вид сигналов характерен для низкомолекулярных соединений), около 10–15% переходит в бензоатные фрагменты с менее разрешенными сигналами (что может свидетельствовать о меньшей подвижности циклов, например, в случае присоединения бензоатного радикала к цепочке ОБД) и до 40% пероксида бензоила превращается в соединение с фенильными фрагментами, не содержащими карбонильной группы, о чем свидетельствует увеличение интенсивности сигнала в области 7.0–7.5 м. д. Образование соединений такого типа указывает на то, что значительная часть пероксида бензоила претерпевает превращения, не связанные с его участием в процессе образования радикальных активных центров на макромолекулах каучука. Количество двойных связей в ОБД при взаимодействии с пероксидом бензоила уменьшается на ~40%.

Таким образом, основываясь на полученных результатах, можно предположить, что установленные конечные продукты возникли вследствие протекания трех типов реакций (6)–(8), описанных выше, из которых количественно преобладает реакция (7), т. е. взаимодействие между ОБД и пероксидом бензоила реализуется по реакции



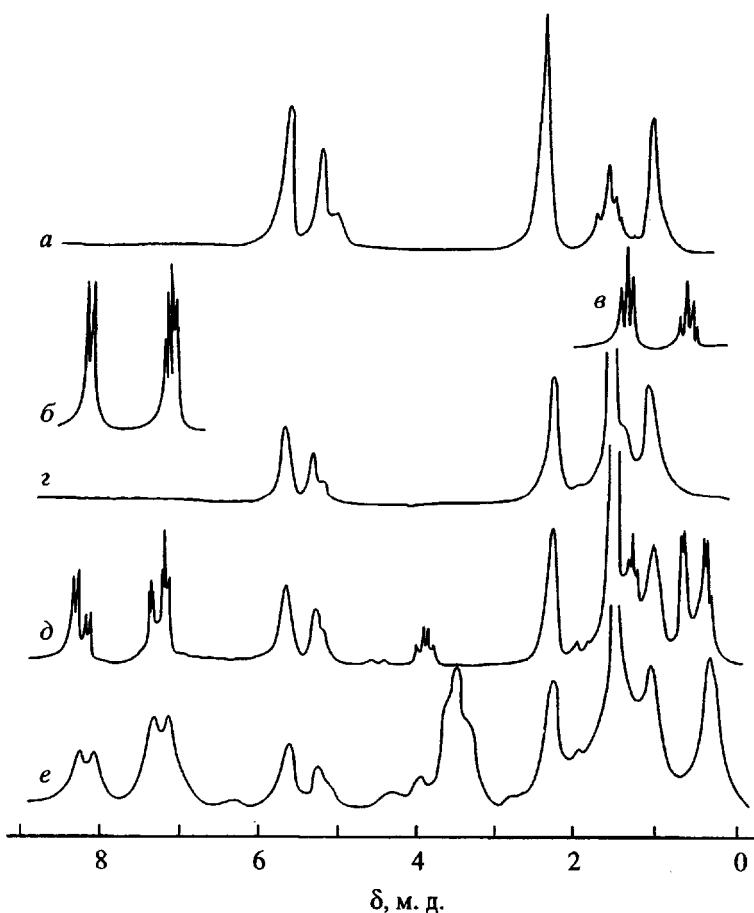
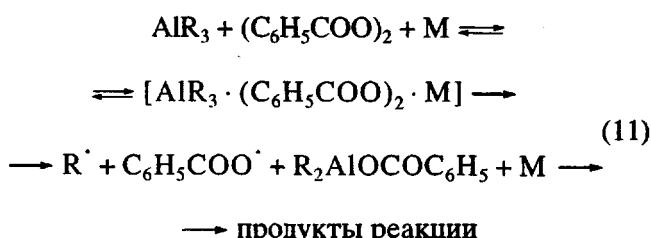
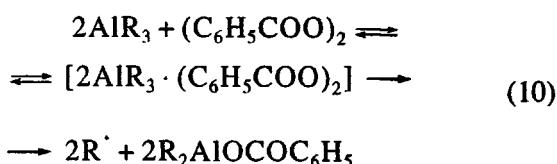


Рис. 2. Спектры ПМР растворов ОБД (а), пероксида бензоила (б), AlEt_3 (в), модифицированного ОБД, выделенного из реакционной смеси системы Б (г), продуктов недезактивированной и неразделенной реакционной смеси систем Б (д) и В (е) в дейтериобензоле.

через промежуточное переходное состояние, представляющее собой стабильный радикал бензильного типа, что согласуется с основными выводами квантово-химических расчетов. Ответственными за полимеризацию являются реакции типа (6) и (8), из которых предпочтительнее реакция отрыва атома водорода.

Системы Б и В. Ранее нами было установлено, что системы типа AlR_3 -пероксид бензоила ($R = \text{C}_2\text{H}_5$; *изо*- C_4H_9) являются эффективными низкотемпературными радикальными инициаторами полимеризации полярных виниловых мономеров [8, 14, 15]. Как показано в работах [8, 16], специфика действия указанных систем состоит в том, что в модельных условиях в зависимости от присутствия или отсутствия в инициирующей системе полярного мономера М обнаружены различные механизмы взаимодействия между AlR_3 и пе-

роксидным соединением, представленные реакциями



Реакция (10) протекает практически мгновенно даже при -60°C с образованием свободных алкильных радикалов, ранее являвшихся заместителями у атома алюминия. Присутствие мономера М

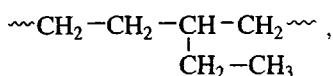
позволяет регулировать скорость процесса, благодаря способности последнего образовывать комплекс с AlR_3 [8]. В данном случае происходит генерирование двух типов свободных радикалов – алкильного и бензоатного (реакция (11)).

Возможность участия свободных радикалов двух типов при прививке мономера М на полидиены под влиянием инициирующих систем указанного типа привело к необходимости установления предпочтительного направления реакции инициирования в таких процессах. С этой целью нами исследовались системы Б и В. На рис. 2 представлены спектры ПМР исходного ОБД; пероксида бензоила; AlEt_3 ; модифицированного ОБД, выделенного из реакционной смеси системы Б и продуктов недезактивированной и неразделенной реакционной смеси для систем⁶ Б и В. Исходные и выделенные модифицированные образцы ОБД сравнивали по спектрам⁷ а и г.

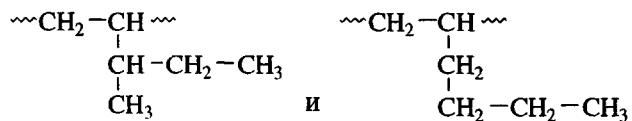
В спектре исходного ОБД сигналы фрагментов $-\text{CH}=\text{CH}-$ и $-\text{CH}=\text{CH}_2$ с хим. сдвигами в области 5–6 м. д. позволяют оценить содержание звеньев с 1,2- и 1,4-структурой, которое составило 32 и 68% соответственно. Сигнал концевого втор-бутильного фрагмента инициатора позволяет определить среднюю длину цепи ОБД. Однако в интенсивность высокопольного сигнала протонов метильных групп инициатора дает вклад также концевая метильная группа, отвечающая 1,4-структуре последнего звена ОБД. Эта ситуация вносит неопределенность, и в зависимости от доли таких концевых метильных групп среднюю длину цепи можно оценить величиной 6–9 звеньев. Независимые данные позволяют оценить длину цепей ОБД в 8 звеньев [10].

Таким образом, в среднем в цепи исходного ОБД содержится 4.8 звеньев 1,4-структуры и 3.2 звеньев 1,2-структуры.

Модификация приводит к присоединению по двойным связям этильных радикалов. Это существенно меняет вид спектра: уменьшаются сигналы, обусловленные ненасыщенными фрагментами и близкими к ним группами; резко возрастают сигналы в области алифатических групп (с хим. сдвигами менее 1.8 м. д.). В цепи ОБД наряду с исходными звеньями появляются модифицированные, причем для модифицированного звена 1,4-структуры возможна единственная конфигурация



а в звеньях 1,2-струкутуры присоединение этильной группы может осуществляться двояко:



Анализ интенсивностей сигналов в спектре модифицированного ОБД показывает, что соотношение звеньев 1,2- и 1,4- (36 : 64) сохраняется практически неизменным. Это свидетельствует о близкой вероятности реакции присоединения свободных этильных радикалов по двойным связям в указанных структурах. Модифицированными оказались 2.6 звена 1,4-струкутуры и 1.7 звена 1,2-струкутуры в цепи ОБД, т.е. присоединение этильных радикалов произошло более, чем в 50% звеньев ОБД. В звеньях 1,2-струкутуры радикал атакует дальний от основной цепи атом углерода в группе с боковой двойной связью (т.е. группу $\text{CH}_2=$). Сигнал, отвечающий присоединенным к двойным связям ОБД бензоатным радикалам, в спектре ПМР отсутствует.

В спектрах *д* и *е* на рис. 2 также отмечено значительное уменьшение содержания двойных связей в ОБД (около 60%) и появление интенсивного сигнала, относящегося к присоединенному этильному радикалу. Однако в этих спектрах присутствуют также сигналы, характеризующие участие бензоатных радикалов в реакциях с двойными связями ОБД, а именно, небольшой сигнал при 8.3 м. д. (присутствует только в спектре *д*) и усиленный сигнал в области 7.0–7.5 м. д., отнесенный к продукту неэффективной для прививочной полимеризации реакции бензоатных радикалов с каучуком. Однако доля приведенных реакций невелика и может быть оценена в ~10% относительно общего уменьшения содержания двойных связей в ОБД.

Кроме того, в спектрах обнаружены и другие продукты, отвечающие реакциям бензоатного и этильного радикалов. Так, небольшой сигнал при 4.3 м. д. соответствует протонам фрагмента $-\text{CH}_2-\text{OCO-Ph}$ этилбензоата (продукта рекомбинации этильного и бензоатного радикалов). Отмечены также сигналы, характерные для бензойной кислоты (7.1 и 8.2 м. д.) и непрореагировавшего пероксида бензоила (7.2 и 8.0 м. д.).

Определены сигналы, относящиеся к продуктам превращения AlEt_3 . Два сигнала в области 0.2–0.7 м. д., как можно полагать, отвечают протонам фрагмента $\text{Al}-\text{CH}_2-$ для ассоциированной димерной формы диэтилалюминийбензоата (рис. 2,

⁶ Спектры *д* и *е*, записанные сразу после завершения реакции и через двое суток, не различались.

⁷ Подробное описание ПМР-спектра исходного ОБД дано на рис. 1б.

спектр δ). В области 1.25 и 3.8 м. д. расположены сигналы, характерные для протонов фрагмента $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OAl}$.

Так как в обеих системах (Б и В) в реакциях участвовало эквивалентное количество пероксида бензоила и AlEt_3 (мольное отношение пероксида бензоила : $\text{AlEt}_3 = 1 : 2$), можно было ожидать полного расходования указанных реагентов. Однако в спектрах наблюдаются сигналы непрореагировавшего пероксида бензоила, это дает основание предположить, что AlEt_3 расходуется и в побочных реакциях, например, с этилбензоатом.

Выше было показано, что в отсутствие полярного мономера взаимодействие между пероксидом бензоила и AlEt_3 реализуется по реакции (10). Однако в спектре δ (рис. 2) мы видим конечные продукты, которые могли возникнуть в результате взаимодействия не только этильных, но и бензоатных радикалов с ОБД. По-видимому, ОБД может выполнять функцию комплексообразующего соединения по отношению к AlEt_3 , подобно полярному мономеру⁸. Следовательно, и в системе Б взаимодействие может частично реализоваться по реакции (11).

В системе В установлено иное количественное соотношение конечных продуктов по сравнению с системой Б. Замедление скорости реакции в присутствии мономера М приводит к увеличению количества неизрасходованного пероксида бензоила. В соответствии с этим отмечено увеличение содержания продуктов побочных реакций, протекающих с участием AlEt_3 . Основной конечный продукт — диэтилалюминийбензоат в этой системе проявляется в спектре в виде синглета, что, по-видимому, объясняется существованием исходного AlEt_3 в закомплексованной с мономером неассоциированной форме. Появление сигнала в области 3.3–3.7 м. д. обязано метильным протонам сложноэфирной группы прореагировавшего мономера. Несимметричная форма сигнала может свидетельствовать об олигомерной структуре привитого ПММА⁹.

В области 2.5–2.9 м. д. имеется небольшой уширенный сигнал, который может быть отнесен к протону при α -углероде MMA в продукте присоединения мономера к α -углеродному атому ОБД или в концевом звене олигомерной метилметакрилатной цепочки.

⁸ Известно, что диены способны к образованию слабых комплексов по двойным связям с алюминийалкилами [17].

⁹ В спектре ϵ на рис. 2 отсутствуют сигналы, соответствующие мономеру MMA.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что основным направлением реакции прививочной полимеризации при использовании системы AlEt_3 -пероксид бензоила является реакция присоединения алкильных (но не бензоатных) радикалов к кратным связям ОБД.

Инициирование бензоатными радикалами возможно по реакции, протекающей с отрывом атома водорода от α -углеродного атома бутадиено-вого звена, однако, эта реакция незначительна по сравнению с основной (грубая оценка по интенсивности сигнала 2.5–2.9 м. д. дает не более 3–4%).

В заключение авторы приносят благодарность Л.В. Виноградовой за предоставление ОБД и В.А. Гиндину за помощь в получении спектров ЯМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Allen P.W., Merret F.V. // J. Polym. Sci. 1956. V. 22. № 101. P. 193.
- Allen P.W., Ayrey G., Moore C.G., Scaulan J. // J. Polym. Sci. 1959. V. 36. № 130. P. 55.
- Brydon A., Burnett G.M., Cameron G.G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 11. P. 3255.
- Brydon A., Burnett G.M., Cameron G.G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 5. P. 1011.
- Cameron G.G., Qureshi M.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 7. P. 2143.
- Cameron G.G., Qureshi M.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 11. P. 3149.
- Голубев В.Б., Мун Г.А., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 383.
- Замойская Л.В., Виноградова С.И., Миловская Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 7. С. 1484.
- Замойская Л.В., Скворцов Э.П., Хватова Г.П., Панкова Г.А., Померанцев В.И. // Пат. 1711468 Россия. 1993.
- Згонник В.Н., Калниньш К.К., Цветанов Х.Б., Николаев Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 900.
- Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 15. P. 4899.
- Bovey F.A. High Resolution NMR of Macromolecules. New York; London: Acad. Press, 1972.
- Pham Q.T., Petiaud R., Waton H., Llauro M.F. Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers. New York: Wiley, 1984. V. 3.

14. Миловская Е.Б., Замойская Л.В. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 4. С. 670.
15. Миловская Е.Б., Журавлева Т.Г. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 5. С. 1128.
16. Замойская Л.В., Миловская Е.Б., Орестова В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 9. С. 2025.
17. Моисеева В.Г., Генкин А.Н., Фурсенко А.В. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 4. С. 995.

The Mechanism of Reactions of Alkyl and Benzoate Free Radicals with Diene Rubbers

L. V. Zamoiskaya, V. M. Denisov, A. V. Yakimanskii, V. N. Zgonnik, E. P. Skvortsevich, and S. I. Vinogradova

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—The heats of reactions of methyl and benzoate radicals with 2-butene, modeling the fragment of a poly(butadiene) chain, were calculated by quantum-chemical methods. It was demonstrated that the reaction of attachment of the alkyl radical to butene-2 is energetically more favorable than the reaction of detachment of a hydrogen atom. The ^1H NMR data showed that the graft polymerization of MMA on oligo(butadiene) under the action of an AlEt_3 -benzoyl peroxide system proceeds for the most part by adding alkyl radicals, rather than benzoate radicals, to double bonds. Initiation by benzoate radicals, albeit possible through the detachment of hydrogen from α -carbon atom in the butadiene unit, accounts for no more than 3–4% of the grafting events.