

А. А. БАТУРИН, Ю. Б. АМЕРИК, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ,
член-корреспондент АН СССР В. Н. ЦВЕТКОВ,
И. Н. ШТЕННИКОВА, Е. И. РЮМЦЕВ

**О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ
МАКРОРАДИКАЛОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ФЕНИЛМЕТАКРИЛОВОГО ЭФИРА *n*-ЦЕТИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ
КИСЛОТЫ**

Скорость процесса радикальной полимеризации и молекулярный вес полимера определяются стационарной концентрацией активных центров — растущих макрорадикалов, а также их активностью в реакциях роста, передачи и обрыва цепи. Вследствие высокой скорости реакции взаимодействия макрорадикалов, приводящей к их гибели, для достижения достаточно высокого молекулярного веса полимера необходимо подбирать такие условия процесса, при которых стационарная концентрация активных центров низка и составляет обычно 10^{-8} — 10^{-9} мол/л. Для количественной характеристики кинетических условий роста полимерных цепей исследователи обычно используют параметры $k_p/k_o^{0.5}$, k_p/k_o или экспериментально определенные * значения констант скорости реакции роста k_p и обрыва k_o . Константа скорости обрыва цепи при полимеризации широкого круга мономеров лежит в пределах 10^7 — 10^8 , а время жизни составляет 10^{-2} — 1 сек. при стационарной концентрации активных центров 10^{-8} — 10^{-9} мол/л.

При исследовании процесса полимеризации фенилметакрилового эфира *n*-цетилоксибензойной кислоты (ФМЭЦ) нами было установлено, что растущие макрорадикалы обладают аномально высоким временем жизни (24 сек.) по сравнению с соответствующими величинами, наблюдаемыми при полимеризации других мономеров в тех же условиях. Как правило, большим временем жизни обладают радикалы неактивные в актах роста, в результате чего вероятность продолжения полимерной цепи резко уменьшается. Однако при полимеризации ФМЭЦ общая скорость процесса полимеризации во много раз превышает скорость полимеризации его простейшего гомолога — метилметакрилата, что указывает на высокую активность макрорадикалов в реакциях роста (рис. 1).

Константы скорости роста и обрыва цепи при малых конверсиях были определены методом вращающегося сектора (¹). На рис. 2 приведена экспериментальная кривая зависимости $v/v_{ст}$ от логарифма периода освещения (период освещения равен периоду затемнения). Как видно, значения $v/v_{ст}$ отличаются от 0,5 даже при периоде освещения $T > 3$ мин., что свидетельствует о значительном времени жизни макрорадикалов.

Вычисленные значения времени жизни макрорадикалов МФЭЦ, а также отношения констант скоростей роста и обрыва приведены в табл. 1. Там же приведены соответствующие значения для других алкилметакрилатов. Как видно из табл. 1, максимальное отношение k_p/k_o наблюдается при полимеризации ФМЭЦ. Обзор литературных данных (²⁻⁸) позволяет утверждать, что значение k_p/k_o , реализующееся при полимеризации

* Мы рассматриваем идеальный случай полимеризации или приближающийся к нему, когда вкладом реакций передачи цепи на мономер, растворитель, инициатор, а также взаимодействием растущих радикалов с первичными радикалами можно пренебречь.

этого мономера, значительно превосходит соответствующие значения, наблюдаемые при радикальной полимеризации всех известных мономеров в гомогенных изотропных растворах, когда какая-либо организация мономерного вещества не имеет места. Возрастание значения этого параметра в случае МФЭЦ обусловлено в основном уменьшением величины константы скорости обрыва цепи.

В общем, введение объемного заместителя в мономер обуславливает снижение вероятности обрыва цепи. По-видимому, этим объясняется возрастание величины k_p/k_o в ряду алкилметакрилатов.

Однако при достижении определенной длины заместителя величина k_p/k_o начинает уменьшаться, что связано со стерическими затруднениями, возникающими в актах роста цепи. Например, величина k_p/k_o при полимеризации нонилметакрилата выше, чем в случае цетилметакрилата (табл. 1). Поэтому необычно высокое значение

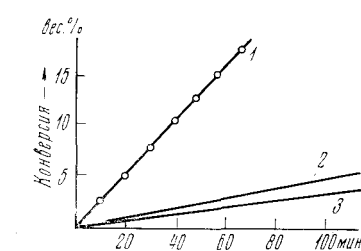


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации различных мономеров в растворе диоксана, $[M] = 0,2$ мол/л, 50° , $v_{ин} = 0,7 \cdot 10^{-8}$ мол/л·сек. 1 — ФМЭЦ; 2 — цетилметакрилат; 3 — метилметакрилат

Рис. 2. Зависимость $v/v_{ст}$ от периода освещения T ($p = 1$) при полимеризации ФМЭЦ в растворе диоксана при 50°

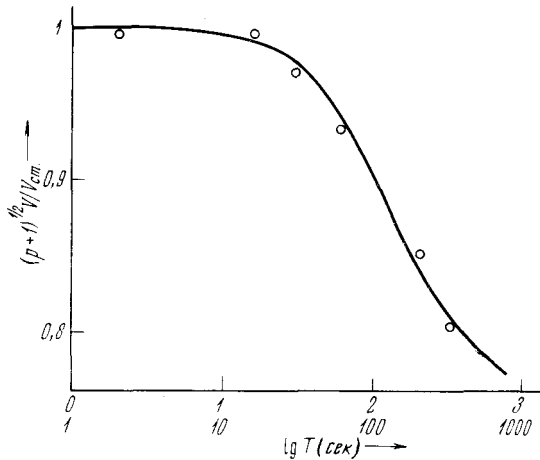


Рис. 2

величины $k_p/k_o = 1170$ в случае МФЭЦ, обладающего громоздким заместителем, не может быть объяснено в рамках используемых представлений о влиянии стерического эффекта заместителя.

Изучение внутримолекулярной структуры ⁽⁹⁾ и надмолекулярной организации ⁽¹⁰⁾ в растворах ряда полифенилметакриловых эфиров алкоксибензойных кислот показало, что в последних (а следовательно, и в расту-

Т а б л и ц а 1

Значения k_p , k_o , k_p/k_o и $k_p/k_o^{0.5}$ для алкилметакрилатов

Мономер	$T, ^\circ C$	$k_p/k_o^{1/2}$	$(k_p/k_o) \cdot 10^6$	k_p	$k_o \cdot 10^{-7}$	Источник
Метилметакрилат	50	0,07	8,4	580	6,9	(3)
Этилметакрилат	60	0,104				(4)
Пропилметакрилат	30	0,07	10,3	467	4,5	(5)
n-Бутилметакрилат	30	0,116	36	362	1,0	(5)
То же	60	0,14—0,20				(5)
Нонилметакрилат	30		170			(6)
Цетилметакрилат	30	0,065	33	130	0,39	(7, 8)
»	50	0,095				
МФЭЦ (в диоксане)	50	0,59	1170	300	0,025	} Наши результаты
МФЭЦ (в толуоле)	50	0,32	577	170	0,030	

щих макрорадикалах) существует высокоорганизованный ориентационный порядок мезоморфного типа. Существование такой структуры обусловлено взаимодействием боковых заместителей макромолекул, обладающих потенциальной способностью образовывать жидкокристаллическое состояние (¹¹).

По нашему мнению, снижение константы скорости обрыва (см. табл. 1) в случае полимеризации МФЭЦ, может быть вызвано именно возникновением жидкокристаллических структур в клубках макрорадикалов. Результатом подобной самоорганизации растущих макрорадикалов является экранирование активных центров и крайне низкое значение константы скорости обрыва цепи.

Значительное влияние на степень внутримолекулярного и надмолекулярного порядка в растворах изучаемых полиэфиров оказывает термодинамическое качество растворителя. Хороший растворитель разрыхляет компактные структурные элементы мезоморфного типа, что указывает на высокую лабильность жидкокристаллических структур, реализующихся в растущих макромолекулах. Это, однако, не исключает возможности насыщения полимерных клубков молекулами мономера, в результате чего константа скорости роста остается достаточно высокой.

Таким образом, специфическое взаимодействие боковых цепей в растущих макрорадикалах ФМЭЦ обеспечивает максимальную вероятность продолжения полимерной цепи из всех известных случаев полимеризации в гомогенных изотропных средах. Активные концы цепей, находящиеся в жидкокристаллической матрице, обладают крайне низкой активностью в реакциях обрыва, но отличаются относительно высокой реакционной способностью в актах роста.

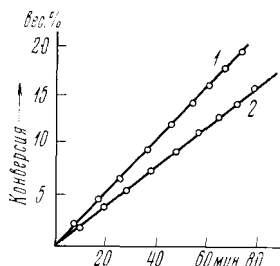


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ФМЭЦ в диоксане (1) и в толуоле (2), $[M] = 0,2$ мол/л, 50°

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР

Поступило
28 VII 1971

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Burnett, H. Melville, *Nature*, **156**, 661 (1945). ² X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966. ³ Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Алма-Ата, 1964. ⁴ J. Bevington, B. Malpass, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 1893 (1964). ⁵ G. Burnett, P. Evans, H. Melville, *Trans. Farad. Soc.*, **49**, 1096, 1105 (1953). ⁶ A. North, G. Reed, *J. Polym. Sci.*, **A1**, 1311 (1963). ⁷ Д. Харди, К. Нитрап и др., *Высокомолек. соед.*, **4**, 1872 (1962). ⁸ J. Dobo, K. Kriese, *Plaste und Kautschuk*, **9**, 188 (1962). ⁹ В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова и др., *Высокомолек. соед.*, **A9**, 2528 (1967). ¹⁰ В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штенникова, *Высокомолек. соед.*, **A13**, 506 (1971). ¹¹ G. W. Gray, *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals*, London — N. Y., 1962.