

А. Д. АБКИН, С. Н. КАМЕНСКАЯ и член-корреспондент АН СССР  
С. С. МЕДВЕДЕВ

### О ПРИРОДЕ РЕАКЦИЙ РАЗВЕТВЛЕНИЯ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

Изучение природы реакций, ведущих к образованию разветвленных полимеров при полимеризации соединений с сопряженной системой двойных связей, представляет значительный интерес. До сего времени, однако, в этой области нет достаточной ясности. Представление о том, что разветвление полимерной частицы происходит в результате реакций между полимерным радикалом и полимерной частицей по месту двойной связи, экспериментально недостаточно обосновано.

Целью данной работы является количественная оценка удельных скоростей реакций взаимодействия полибутадиенового радикала с частицей полибутадиена по месту одно- и двузамещенной двойной связи.

Для изучения этого вопроса нами был применен метод совместной полимеризации, описанный одним из нас ранее (1). В качестве веществ, в известной степени моделирующих полибутадиеновые молекулы с одно- и двузамещенными двойными связями, были выбраны пентен-1 и пентен-2. Изучалась совместная полимеризация этих веществ с винилацетатом в присутствии перекиси бензоила.

#### Экспериментальная часть

Синтезированные в лаборатории олефины (2,3) подвергались тщательной фракционировке. Применялись: пентен-1 с т. кип. 29—29,5°,  $n_D^{20}$  1,3712 и пентен-2 с т. кип. 36—36,5°,  $n_D^{20}$  1,3795. Степень чистоты винилацетата характеризовалась отсутствием индукционного периода при его полимеризации. Инициатор содержал 98,5—99% активной перекиси. Изучались начальные скорости отдельной и совместной полимеризации при 50° ( $\pm 0,05^\circ$ ). Для наблюдения над скоростью процесса применялась dilatометрическая методика (диаметр капилляра ~ 0,5 мм). Из рис. 1 и 2, на которых представлены экспериментальные и расчетные значения начальных скоростей совместной полимеризации, видно, что прибавление к винилацетату весьма малых количеств пентена вызывает резкое снижение скорости полимеризации.

#### Обсуждение результатов

Константы сополимеризации  $\alpha$  и  $\beta$ . Для рассмотрения системы было применено уравнение (1), выведенное одним из нас ранее (4) для случая обрыва на мономере:

$$\omega = \frac{(\lambda |A| + |B|)}{(|A| + |B|)} \frac{\omega_a \omega_b}{C_0} \left[ \frac{\alpha |A|^2 + 2 |A| |B| + \beta |B|^2}{\omega_a \beta |B| + \lambda \omega_b \alpha |A|} \right]. \quad (1)$$

При расчете  $\alpha$  и  $\beta$  было показано, что наиболее удовлетворительное пересечение прямых, рассчитанных по уравнению (2) (4), полученному в результате преобразования (1) при  $A + B = C_0 = 1$ , имеет место при  $\lambda = 1$ .

$$\alpha = \frac{\omega_a |B| (\varepsilon \omega_b |B| - \omega) \beta + 2\varepsilon \omega_a |A| |B|}{\omega_b |A| (\omega \lambda - \varepsilon \omega_a |A|)}, \quad (2)$$

где  $|A|$  и  $|B|$  — концентрации мономеров;  $\omega$ ,  $\omega_a$  и  $\omega_b$  — скорости совместной и, соответственно, отдельной полимеризации;  $\lambda$  — отношение удельных скоростей иницирования мономеров  $A$  и  $B$ ;  $\varepsilon = (\lambda |A| + |B|)$ .

Были найдены следующие значения констант: винилацетат ( $A$ ) — пентен-1  $\alpha = 3,60$ ,  $\beta = 0,40$ ; винилацетат — пентен-2  $\alpha = 1,50$ ,  $\beta = 0,25$ .

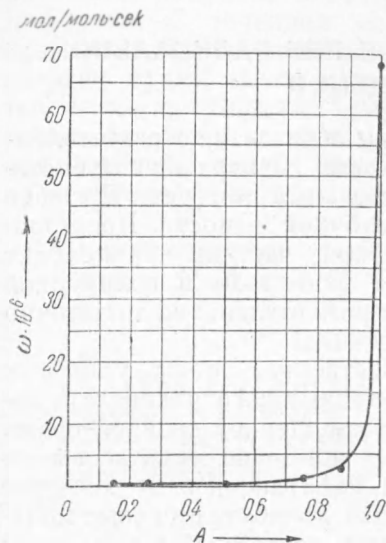


Рис. 1. Зависимость скорости совместной полимеризации винилацетата ( $A$ ) и пентена-1 от состава исходной мономерной смеси. Точки — эксперимент, кривая — расчет

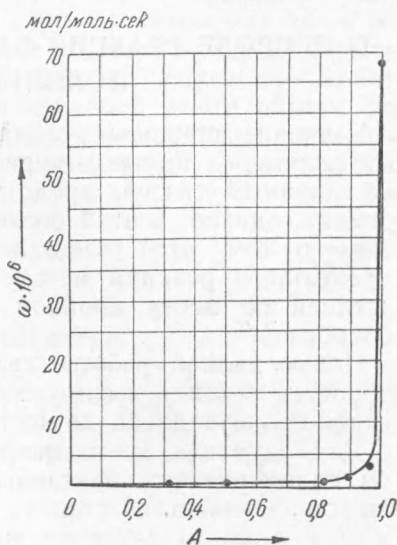


Рис. 2. Зависимость скорости совместной полимеризации винилацетата ( $A$ ) и пентена-2 от состава исходной мономерной смеси. Точки — эксперимент, кривая — расчет

Об ингибиционном действии пентенов. Наиболее вероятным объяснением ингибиционного действия пентенов (см. рис. 1 и 2) является представление о том, что это действие обусловлено реакциями передачи между высокоактивным винилацетатным радикалом и молекулами олефина. В результате этих реакций в системе возникают малореакционноспособные радикалы аллильного типа, с которыми малоактивные молекулы пентена или винилацетата вообще не реагируют, либо реагируют с весьма малыми скоростями (акты роста). Высказанное представление подтверждается также опытными данными, согласно которым ингибирования не наблюдается при полимеризации стирола в присутствии пентена.

В этом случае скорость полимеризации стирола удовлетворительно описывается обычным уравнением  $\omega = K|C|^{1/2}$  ( $C$  — концентрация). Различное поведение пентена в присутствии винилацетата и стирола обусловлено высокой реакционноспособностью винилацетатного радикала и малой реакционноспособностью стирольного радикала. Различное поведение этих радикалов в актах передачи было рассмотрено Х. С. Багдасарьяном (5).

Полученные нами данные показывают, что по относительной реакционноспособности к винилацетатному радикалу молекулы пентена-1

и пентена-2 мало отличаются от винилацетата. Действительно, принимая для константы скорости роста винилацетата значение\*  $K_{A'A} = 7500$  (6) и пользуясь приведенными выше значениями  $\alpha$  и  $\beta$  для систем с пентеном-1 ( $B_1$ ) и пентеном-2 ( $B_2$ ), находим следующие значения констант скоростей совместного роста:  $K_{A'B_1} \cong 2100$  и  $K_{A'B_2} \cong 5000$ .

В соответствии с положением об антибатности между реакционно-способностью мономеров и радикалов (4,6) легко объяснить отсутствие у пентена склонности к раздельной полимеризации, а также ингибиционный эффект в системе винилацетат — пентен. Ответственными за этот эффект являются реакции передачи.

О природе реакций разветвления. Приведенные данные позволяют оценить удельную скорость взаимодействия бутадиенового радикала с молекулой полибутадиена по месту соответствующей двойной связи. Согласно имеющимся данным (4), для системы стирол (С) — винилацетат (ВА) константа  $\beta = K_{C'C} / K_{C'VA} = 55$ .

Принимая, согласно литературным данным (7),  $K_{C'C} = 39,60$ , находим  $K_{C'VA} = 0,72$ .

В соответствии с тем, что винилацетат активнее пентена-1 ( $B_1$ ) в  $\sim 3,5$  раза и пентена-2 в  $\sim 1,5$  раза, удельные скорости взаимодействия пентенов со стирольным радикалом принимают значения:  $K_{C'B_1} \cong 0,2$  и  $K_{C'B_2} \cong 0,5$ .

Согласно данным, полученным нами ранее (4), относительная реакционноспособность бутадиенового радикала ( $B'$ ) меньше стирольного в  $\sim 4$  раза. При внесении этой поправки удельные скорости взаимодействия бутадиенового радикала с молекулами пентена принимают значения:  $K_{B'B_1} \cong 0,05$  и  $K_{B'B_2} \cong 0,12$ .

Чрезвычайно низкие скорости, с которыми протекают рассматриваемые элементарные реакции, приводят к выводу о том, что вероятность реакций разветвления за счет взаимодействия бутадиеновых радикалов с молекулами полибутадиена по месту одно- или двузамещенной двойной связи чрезвычайно мала и что образование разветвленных полимеров при радикальной полимеризации бутадиена-1,3 обусловлено реакциями другого рода. Следует думать, что наиболее вероятными реакциями являются реакции передачи цепи, обеспечивающие возникновение центров разветвления в результате отрыва бутадиеновым радикалом атома водорода от метиленовой группы молекулы полибутадиена.

Реакции передачи такого рода вполне вероятны, поскольку в этом случае гибель бутадиенового (аллильного) радикала сопровождается генерацией другого радикала такой же природы. Наличие этих реакций не может быть обнаружено кинетически.

Вероятность реакций передачи (энергия активации  $\sim 10$  ккал/моль) также существенно больше реакции между молекулой перекиси и молекулой полибутадиена по месту двойной связи, требующей, аналогично реакциям инициирования, энергии активации  $\sim 25$  ккал/моль.

Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
11 XI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Д. Абкин, ДАН, 75, № 3, 403 (1950). 2 J. F. Norris, J. M. Joubert, J. Am. Chem. Soc., 49, № 3, 885 (1927). 3 Синтезы органических препаратов, 2, 15, 1932. 4 А. Д. Абкин, Диссерт., Физико-хим. ин-т им. Карпова, 1951. 5 Х. С. Багдасарьян, ЖРХ, 23, 1375 (1949). 6 Х. С. Багдасарьян, Диссерт., Физико-хим. ин-т им. Карпова, 1950. 7 С. Н. Bamford, M. J. S. Dewar, Proc. Roy. Soc., A 192, 309 (1948).

\* Все значения констант скоростей роста даны в единицах л/моль·сек при 50°.