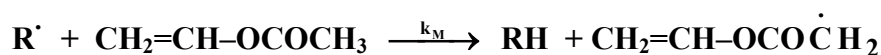


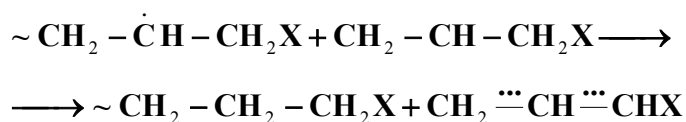
4. *Передача цепи* также приводит к ограничению материальных цепей при полимеризации. Реакции передачи цепи весьма характерны для радикальной полимеризации. Сущность этих реакций состоит в отрыве растущим радикалом атома или группы атомов от какой-либо молекулы (передатчика цепи). В результате радикал превращается в валентнонасыщенную молекулу и образуется новый радикал, способный к продолжению кинетической цепи. Таким образом, при реакциях передачи материальная цепь обрывается, а кинетическая нет.

Передача цепи может осуществляться через молекулы мономера. Например, в случае винилацетата:



где k_M константа скорости передачи на мономер. При этом активный радикал вместо того, чтобы присоединиться по двойной связи молекулы винилацетата, может оторвать один из атомов водорода ацетильной групп, насыщая свою свободную валентность и превращая молекулу мономера в мономерный радикал. Последний может реагировать с другой молекулой мономера, начиная рост новой макромолекулы.

При полимеризации аллиловых мономеров реакция передачи цепи на мономер с отрывом подвижного атома H в положении к двойной связи приводит к образованию резонансно-стабилизированного, неактивного аллильного радикала:



Аллильные радикалы не способны инициировать дальнейшую полимеризацию и рекомбинируют с образованием димеров. В этом случае, в отличие от обычной передачи, обрываются не только материальные, но и кинетические цепи. Такой вид передачи получил название *деградационной передачи цепи*. Деградационная передача, конкурируя с реакцией роста, приводит к крайне низким скоростям полимеризации аллиловых мономеров и образованию продуктов с невысокими молекулярными массами.

Склонность молекул мономеров участвовать в реакции передачи цепи

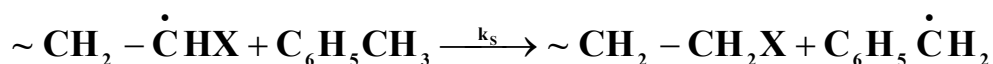
принято характеризовать константой самопередачи — C_M , равной отношению константы скорости передачи цепи на мономер (k_M) к константе скорости роста цепи (k_p). т.е. $C_M = k_M/k_p$. Для большинства мономеров винилового ряда, не содержащих подвижных групп или атомов, $k_M \ll k_p$. В результате C_M обычно лежит в пределах 10^{-4} — 10^{-5} (см. табл. 2). Для аллильных мономеров; имеющих подвижный атом Н в α -положении к двойной С=С связи C_M может быть на несколько порядков выше (табл. 2).

Таблица 2. Константа самопередачи при радикальной полимеризации некоторых мономеров.

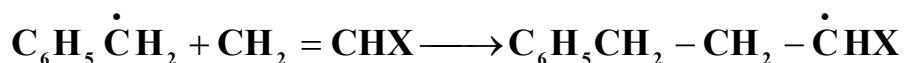
Мономер	$C_M \cdot 10^4 (60^\circ\text{C})$	Мономер	$C_M \cdot 10^4 (60^\circ\text{C})$
Метилметакрилат	0.07 – 0.18	Винилацетат	1.7 – 2.8
Метилакрилат	0.036 – 0.32	Винилхлорид	10.8 – 12.8
Акрилонитрил	0.3	Аллилацетат	180 – 700*
Стирол	0.6 – 1.1	Аллилхлорид	1600*

* при 80°C

В присутствии растворителя роль передатчика цепи могут играть молекулы растворителя, например, в случае толуола:



и далее:



где k_S - константа скорости передачи цепи.

Взаимодействие растущего радикала с молекулой передатчика приводит к прекращению роста данной материальной цепи, т.е. снижает молекулярную массу образующегося полимера. Способность растворителей участвовать в передаче цепи при радикальной полимеризации данного мономера характеризуют константой передачи $C_S = k_S/k_p$ (табл.3). Реакции передачи цепи широко используется при синтезе полимеров для регулирования их молекулярных масс. Для уменьшения молекулярной массы синтезируемого полимера обычно применяют передатчики со значениями $C_S > 10^{-3}$ (табл. 3), которые называют регуляторами, например:

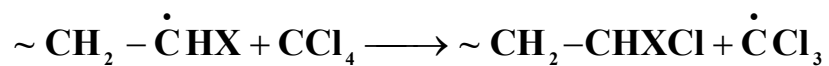


Таблица 3. Константы передачи цепи при радикальной полимеризации стирола при 60°C.

Растворитель	$C_s^* \cdot 10^4$	Регуляторы	C_s
Бензол	0.018	Четыреххлористый углерод	$9 \cdot 10^{-3}$
Циклогексан	0.024	Четырехбромистый углерод	1.4
Толуол	0.12	н-Бутилмеркаптан	3.2
Хлороформ	0.5	Триэтиламин	7.1