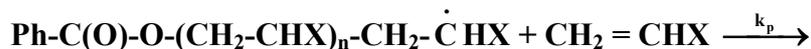
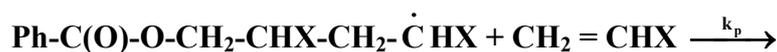


2. Рост цепи осуществляется последовательным присоединением молекул мономера к радикалам, возникающим в результате инициирования, например:



где  $k_p$  - константа скорости роста цепи. Развитие кинетической цепи сопровождается образованием материальной цепи макрорадикала. Энергия активации реакций роста цепи лежит в пределах 10-40 кДж/моль.

Константы скорости и энергия активации ( $E_{ак}$ ) реакции роста цепи в первую очередь зависят от природы мономера. Растворители, не склонные к специфическим взаимодействиям с молекулами мономера и растущими радикалами, не влияют на реакцию роста радикальной полимеризации.

Методы квантовой химии позволяют рассчитать распределение электронной плотности в молекулах мономеров и соответствующих им радикалах роста, что позволяет прогнозировать их поведение в реакциях роста радикальной гомо- и сополимеризации. Однако, на практике часто используют полуэмпирическое правило Эванса-Поляни-Семенова, согласно которому энергия активации связана с тепловым эффектом элементарной реакции ( $\Delta Q$ ) соотношением:  $E_{ак} = A - \alpha \Delta Q$ , где  $A$  и  $\alpha$  - постоянные величины для гомологических рядов. Последнее уравнение также позволяет во многих случаях оценить  $E_{ак}$  и предсказать ее изменение в ряду однотипных мономеров.

Энергия активации присоединения мономера к радикалу тем ниже, т.е. мономер тем активнее, чем выше энергия сопряжения в радикале, который получается в результате присоединения этого мономера к исходному радикалу. Наоборот, энергия активации присоединения радикала к двойной связи тем ниже, т.е. реакционная способность радикала тем выше, чем ниже его энергия сопряжения. Таким образом, реакционные способности в ряду мономеров и

соответствующих им радикалов изменяются антибатно. Например, способность в ряду виниловых мономеров с заместителями:

$-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{COCH}_3$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{R}$ ,  $-\text{OCOCH}_3$ ,  $-\text{OR}$  (где **R** – алкил) уменьшается слева направо. Реакционная способность соответствующих радикалов уменьшается справа налево. При этом *чем выше реакционная способность мономера, тем выше энергия активации реакции роста цепи, т.е. ниже скорость его радикальной полимеризации.*

В приведенном кратком качественном рассмотрении не учтены полярные и пространственные эффекты, которые в ряде случаев оказывают существенное влияние на энергии активации радикальных процессов. Теория, рассматривающая реакционную способность мономеров и радикалов только с учетом энергий сопряжения и не учитывающая полярных и пространственных эффектов, называется **теорией идеальной радикальной реакционной способности.**