

УДК 541.64

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ
ПОД ВЛИЯНИЕМ СИСТЕМЫ AlR_3 — ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА

Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, П. И. Долгопольская,
Л. И. Веселова

Как мы уже сообщали ранее [1—3], алюминийорганические соединения в присутствии кислорода или гидроперекиси изопропилбензола способны инициировать полимеризацию при низкой температуре. Акт инициирования в этом случае связан с распадом на свободные радикалы перекисного производного алюминия, образующегося в результате взаимодействия указанных компонентов. Представляло интерес выяснить, как будут вести себя алюминийорганические соединения в присутствии перекисей алкилов или ацилов. В литературе имеются сведения о реакциях металлоорганических соединений с перекисями, в особенности с перекисью бензоила [4—6], однако возможность использования этих реакций для инициирования полимеризации авторы не отмечают.

Нами установлено, что системы на основе алюминийалкилов и перекиси бензоила эффективно инициируют полимеризацию полярных мономеров — винилацетата, метилметакрилата и акрилонитрила. В настоящем сообщении приводятся результаты, полученные при изучении инициирующего действия системы AlR_3 — перекись бензоила, где R — этил или изобутил.

Экспериментальная часть

Вся работа проведена в условиях тщательного исключения влаги и воздуха. Растворители (ксилол и бензол) очищали обычным способом, обрабатывали металлическим натрием, перегоняли и хранили в атмосфере инертного газа. Диметилформамид трижды перегоняли в вакууме, каждый раз отбирая среднюю фракцию, сушили гидридом кальция, хранили на холода в темноте в атмосфере инертного газа; т. кип. 38°/8 мм , n_D^{25} 1,4288, по литературным данным [7] n_D^{25} 1,4269.

Алюминийалкилы — товарные продукты. Концентрацию активных алкильных групп определяли по описанной методике [8]. Перекись бензоила очищали высаживанием из раствора в хлороформе метиловым спиртом. Содержание перекиси 98—98,5%.

В отдельных опытах было показано, что триэтилалюминий в присутствии диметилформамида не претерпевает превращений, приводящих к расходованию алкильных групп. Концентрацию последних определяли волюметрическим путем. Так, при исходном содержании алюминийорганического соединения 0,25 моль/л не отмечено изменения концентрации этильных групп через 5 дней при 20°.

Мономеры перегоняли на ректификационной колонке, сушили гидридом кальция и трижды переконденсировали в вакууме. Винилацетат, кроме того, подвергали форполимеризацию на системе AlR_3 — перекись бензоила. Полимеризацию проводили в однокамерных ампулах или дилатометрах с градуированной шейкой. В дилатометрических опытах конверсию оценивали по сухому остатку. Заполнение ампул мономером производили на распределительной гребенке в вакууме, компоненты инициирующей системы в растворителе дозировали из сосудов Шленка. В работе был принят следующий порядок загрузки: в ампулу, охлажденную до -70° , помещали сначала мономер, далее алюминийорганическое соединение и, на-

конец, перекись. Полимеры высаживали в соответствующий осадитель, подкисленный соляной кислотой, и сушили в вакууме до постоянного веса. Вязкость поливинилацетата определяли в этилацетате, полиакрилонитрила — в диметилформамиде. Молекулярный вес полиакрилонитрила рассчитывали по формуле [9] $[\eta] = 2,43 \cdot 10^{-4} M^{0.75}$.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 и на рис. 1 приведены данные, полученные для винилацетата в температурном интервале от -40 до 0° . При полимеризации в массе при 20° , молярном отношении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: перекись бензоила — $1:1$ и концентрации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 1 мол. % от мономера процесс протекает с труднорегу-

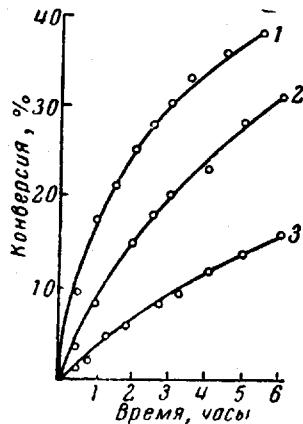


Рис. 1

Рис. 1. Полимеризация винилацетата системой AlR_3 — перекись бензоила (ПБ) при 0° :

1 — [мономер] = 8 моль/л; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{-изо})_3$ 1 мол. % от мономера; молярное отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{-изо})_3$: ПБ = 1 : 1; 2 — [мономер] = 8 моль/л; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 1 мол. % от мономера; молярное отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: ПБ = 4 : 1; 3 — [мономер] = 9 моль/л; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{-изо})_3$ 0,5 мол. % от мономера; молярное отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{-изо})_3$: ПБ = 1 : 1

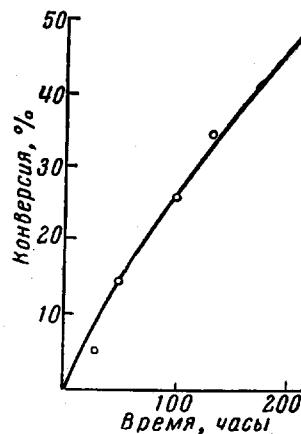


Рис. 2

Рис. 2. Полимеризация акрилонитрила в диметилформамамиде при -2°

[мономер] = 3 моль/л; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 2 мол. % от мономера; молярное отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: ПБ = 4 : 1

лируемой скоростью. Как следует из этих результатов, несколько более активной является система на основе триэтилалюминия. Изменение концентрации любого из компонентов инициирующей системы в изученных пределах влияет на скорость процесса и молекулярный вес образующегося полимера. Уменьшение концентрации перекиси при сохранении постоянной концентрации алюминийорганического соединения позволило получить полимер с $[\eta] = 0,7—0,8$ в интервале от 0° до -25° при достаточно высокой скорости процесса.

В случае метилметакрилата полимеризация протекает с достаточно высокой скоростью уже при -20° (табл. 2).

Система $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — перекись бензоила была использована для полимеризации акрилонитрила. Стремление осуществить гомогенную полимеризацию в диметилформамамиде не позволяет использовать растворы с концентрацией мономера, большей чем 3—3,5 моль/л.

Данные о скорости процесса и молекулярном весе получающегося полимера представлены в табл. 3 и на рис. 2.

Как следует из этих результатов, в случае акрилонитрила достаточно высокая скорость процесса имеет место лишь при 20° . Молекулярный вес полимера становится большим уже на ранних стадиях и практически не меняется в ходе процесса. При -2° скорость невелика, однако, как следует

из рис. 2, она сохраняет свое постоянное значение в течение весьма длительного времени, что позволяет и в этом случае достичь высокой степени конверсии. Полученный полиакрилонитрил — бесцветный или слегка окрашенный порошок, содержание азота в котором составляет 25 % от теории.

Таблица 1

Полимеризация винилацетата под влиянием системы AlR_3 — перекись бензоила (ПБ)

(Концентрация мономера — 8,0—9,0 моль/л, растворитель — бензол)

Концентрация AlR_3 , мол.% от мономера	Молярное отношение AlR_3 :ПБ *	Температура, °C	Время, часы	Выход полимера, % от теории	[η]
Триизобутилалюминий — перекись бензоила					
0,5	1 : 1	-25	9	7	0,63
1	1 : 0,5	-25	10	12	0,56
1	1 : 1	-25	10	15	0,45
0,5	1 : 1	0	8	21	0,58
1	1 : 0,5	0	10	36	0,50
1	1 : 1	0	10	46	0,43
Триэтилалюминий — перекись бензоила					
2	2 : 0,5	-40	10	7	0,41
0,5	1 : 1	-25	8	9	0,60
1	1 : 2	-25	8	22	0,38
1	1 : 1	-25	8	27	0,47
1	1 : 0,25	-25	8	13	0,68
1	1 : 0,25	0	19	61	0,85

* В отсутствие перекиси бензоила те же алюминийорганические соединения в указанных условиях не вызывают полимеризации винильных мономеров [3].

Таблица 2

Полимеризация метилметакрилата
($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 1 мол.% от мономера, молярное отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$:перекись бензоила = 2 : 1, растворитель — ксиол)

Концентрация мономера, моль/л	Температура, °C	Время, часы	Выход полимера, % от теории
7	-20	24	18,0
7	-2	24	28,0
7	+20	24	52,7
9	-2	9	15,7
Контрольный опыт без ПБ			
9	+20	24	2-3

Таблица 3

Полимеризация акрилонитрила в диметилформамиде
($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 2 мол.% от мономера, молярное отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$:перекись бензоила = 4 : 1)

Концентрация мономера, моль/л	Температура, °C	Время, часы	Выход полимера, % от теории	[η]	$M \cdot 10^{-3}$
2	20	5	8,8	0,49	25,6
2	20	10	41,1	0,62	34,8
2	20	20	22,8	0,67	39,0
2	20	50	41,0	—	—
2	20	70	53,3	0,68	39,5
2	-2	20	11,7	1,2	84,0
3,5	20	23	42,7	0,55	29,7
3	-2	288	58,5	1,0	66,0

Механизм действия данной системы не представляется в настоящее время достаточно определенным. Разуваев с сотрудниками [5] на основании изучения взаимодействия перекиси бензоила с триэтилалюминием в бензоле приходит к заключению о том, что первым актом является образование комплекса между реагирующими соединениями, вслед за чем происходит внутримолекулярная обменная реакция без выделения свободных радикалов.

Установленный нами факт полимеризации винилацетата, который, как известно, при ионном инициировании дает только низкомолекулярные

продукты уплотнения, показывает, что в данном случае в присутствии мономера реализуется свободнорадикальный процесс. Необходимость участия мономера в акте создания системы, способной инициировать полимеризацию, вытекает из того, что комплекс AlR_3 — перекись бензоила, приготовленный в отсутствие мономера, не вызывает полимеризации. Роль полярных групп мономера в этой реакции видна из того, что, как нами установлено, дивинил не полимеризуется данной системой даже при 20°.

Следует остановиться на факте резкого снижения скорости процесса в случае акрилонитрила, что не может быть вызвано только уменьшением концентрации последнего. Из того, что при проведении процесса в ксиоле скорость полимеризации возрастает во много раз по сравнению со скоростью, наблюдавшейся в диметилформамиде, вытекает, что это явление может быть связано с возможностью образования комплекса алюминий-органическое соединение — диметилформамид, который будет препятствовать взаимодействию алюминийалкила с перекисью бензоила.

Некоторое представление о механизме действия системы получено при выяснении роли каждого из компонентов. Замена алкильного производного алюминия на алcoxисоединение не дает системы, способной инициировать полимеризацию. Это, по-видимому, связано с тем, что, как известно [8], алcoxиспроизводные алюминия, являющиеся очень слабыми кислотами Льюиса, не образуют комплексов с электронодонорными соединениями, т. е. в данном случае — с перекисью бензоила и мономером. Однако способность систем рассматриваемого типа инициировать полимеризацию определяется не только стадией образования комплекса, в которой решающую роль играет кислотность производного алюминия. Это вытекает из результатов, полученных нами при изучении систем с участием более сильных кислот Льюиса, а именно с AlR_2Cl и AlCl_3 . Первая из них значительно менее активна, чем система на основе алюминийалкилов, а вторая вообще не возбуждает полимеризацию. Отметим, что перекись бензоила энергично взаимодействует с хлористым алюминием при комнатной температуре [10]. Определяющая роль карбонильного кислорода в образовании первичного комплекса вытекает из того, что замена перекиси бензоила на перекись третичного бутила приводит к системе, не способной инициировать полимеризацию.

Выводы

1. Показано, что системы на основе алюминийалкилов и перекиси бензоила являются инициаторами полимеризации полярных мономеров при низкой температуре.

2. Высказаны соображения о возможном механизме действия данной системы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 II 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Миловская, Б. А. Долгоплоск, П. И. Долгопольская, IX Научная конференция ИВС АН СССР, Тезисы докладов, 1962, стр. 6.
2. Е. Б. Миловская, П. И. Долгопольская, Высокомолек. соед., 5, 151, 1963.
3. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, П. И. Долгопольская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1964, № 4.
4. S. Lawesson, N. Wang, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4230, 1959.
5. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, Г. Г. Петухов, Ж. общ. химии, 31, 2340, 1961.
6. Г. А. Разуваев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 325, 1962.
7. А. Вайсбергер и др., Органические растворители, Изд. ин. лит., 1958, стр. 215.
8. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, Докл. АН СССР, 128, 309, 1959.
9. R. Cleland, W. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1955.
10. J. Edward, H. Chang, Canad. J. Chem., 40, 804, 1962.

**AIR₃-BENZOYL PEROXIDE INDUCED RADICAL POLYMERIZATION
OF POLAR MONOMERS**

E. B. Milovskaya, T. G. Zhuravleva, P. I. Dolgopolskaya, L. I. Veselova

S u m m a r y

The system AlR₃ — benzoyl peroxide is a polymerization initiator of polar monomers. In the case of vinyl acetate and methyl methacrylate the reaction can take place already at -40 and -20° respectively. Homogeneous polymerization of acrylonitrile in dimethylformamide occurs at sufficiently high rates only at 20°, the polymer formed having a value of $[\eta] = 0.6\text{--}0.7$. It has been shown that the monomer takes part in the active complex of polymerization and the possible mechanism underlying this system has been discussed. The system AlR₂Cl-benzoyl peroxide is much less active as polymerization agent. ROAlR₂-benzoyl peroxide or AlR₃-tertiary butyl peroxide in general do not initiate polymerization.