

УДК 66.095.264+678.744

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ  
СИСТЕМЫ  $\text{AlR}_3$  — ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА**

**II. КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА ПОД  
ВЛИЯНИЕМ  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  — ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА**

*Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева*

Как мы сообщали [1—3], система алюминийалкил — перекись бензоила (ПБ) способна возбуждать полимеризацию винилацетата, метилметакрилата и акрилонитрила.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения кинетики полимеризации винилацетата (ВА) под влиянием системы «триэтилалюминий (ТЭА) — ПБ», которая была изучена с целью выяснения механизма действия этой системы.

**Экспериментальная часть \***

Работу проводили в условиях, исключающих попадание влаги и воздуха. Растворители очищали обычным образом, сушили и перегоняли над металлическим натрием в атмосфере инертного газа, хранили под аргоном. ВА дважды перегоняли на высокоеффективной колонке, собирая фракцию с т. кип. 73,2°,  $n_D^{20}$  1,3960 (по литературным данным т. кип. 73,0°,  $n_D^{20}$  1,3958); сушили гидридом кальция и дважды переконденсировали в вакууме. Непосредственно перед употреблением ВА подвергали форполимеризации и использовали мономер, отогнанный от полимера. Перекись бензоила очищали переосаждением из раствора в хлороформе. Содержание перекиси 98,5—99%. ТЭА — товарный продукт; его использовали без дополнительной очистки. В качестве растворителя для приготовления растворов нужной концентрации употребляли ксиол. Раствор перекиси анализировали йодометрически, концентрацию ТЭА в растворе определяли по описанной методике [4]. Полимеризацию проводили в однокамерных ампулах-дилатометрах, емкостью 6—14 мл. с шейкой градуированной на 0,01 мл. Все компоненты дозировали из сосудов Шленка. Дилатометр, прогретый в вакууме, охлаждали углекислотой, в вакууме загружали мономер и раствор ТЭА, затем содержимое ампулы размешивали, тщательно перемешивали вновь охлаждали и вводили раствор ПБ и растворитель. Ампулу отпаивали в вакууме и погружали в термостат, в котором поддерживалась температура опыта с точностью  $\pm 0,1$  при 20 и 30° и  $\pm 0,2$  при 0°. При проведении процесса при 20° конверсию оценивали по контракции, используя имеющиеся литературные значения для удельных весов мономера и полимера ( $d_m^{20}$  0,932,  $d_r^{20}$  1,193). [5].

При температуре опыта 0 и 30° конверсию оценивали по сухому остатку. Скорость процесса рассчитывали для начального периода, когда конверсия составляла 1—8%. Полимеры, предназначенные для определения молекулярного веса, высаживали в подкисленную воду, сушили до постоянного веса, переосаждали из бензольного раствора в петролейный эфир и определяли вязкость в ацетоне при 20°. Расчет молекулярного веса производили по формуле [6].  $[\eta] = 2,36 \cdot 10^{-4} M^{0.67}$ .

\* В экспериментальной части работы принимала участие Л. И. Веселова.

## Результаты опытов и их обсуждение

Зависимость скорости процесса от концентрации компонентов инициирующей системы и концентрации мономера была изучена при 20°. Выбор растворителя в данном случае ограничен углеводородами ароматического ряда, так как ПБ не растворима в парафиновых углеводородах; в качестве растворителя нами был использован ксиол с температурой замерзания —40°. Известно [7], что ксиолы являются эффективными агентами передачи цепи, что нашло свое отражение в полученных кинетических законах.

Таблица 1

**Зависимость скорости процесса от концентрации перекиси бензоила при 20°**  
(Концентрация (моль/л): ТЭА=2·10<sup>-2</sup>, ВА=4)

Концентрация ПБ·10 <sup>2</sup> , моль/л	Скорость полимеризации $v \cdot 10^4$ , моль/л·сек
0,4	0,67
0,4	0,67
0,7	0,87
1,0	1,23
1,0	1,30
2,0	1,65
2,0	2,00
4,0	2,55
4,0	2,51

Таблица 2

**Зависимость скорости процесса от концентрации триэтилалюминия при 20°**  
(Концентрация (моль/л): ПБ=2·10<sup>-2</sup>, ВА=4)

Концентрация ТЭА·10 <sup>2</sup> , моль/л	Скорость полимеризации $v \cdot 10^4$ , моль/л·сек
2	1,65
2	2,00
4	2,77
4	2,62
6	3,82
8	4,60
8	4,44

мерностях, о чем будет сказано ниже. Данные о зависимости скорости процесса от концентрации ПБ при сохранении постоянной концентрации ТЭА или от концентрации ТЭА при сохранении постоянной концентрации второго компонента приведены в табл. 1 и 2.

В табл. 3 приведены данные о зависимости скорости процесса и молекулярного веса образующегося полимера от произведения концентраций ТЭА и ПБ при сохранении постоянного их отношения, равного 2.

Таблица 3

**Зависимость скорости процесса и молекулярного веса полимера от произведения концентрации ТЭА и ПБ при 20°**  
(Концентрация ВА=4 моль/л)

Концентрация·10 <sup>2</sup> , моль/л	Произведение концентраций·10 <sup>2</sup> , моль/л <sup>2</sup>	Скорость полимериза- ции $v \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$\bar{M} \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{P} \cdot 10^3$
ТЭА	ПБ			
2	1	2	1,23	20,0
2	1	2	1,30	19,3
4	2	8	2,77	15,4
4	2	8	2,62	16,1
8	4	32	5,60	13,2
8	4	32	6,00	12,4

На рис. 1 и 2 в логарифмическом виде представлена зависимость скорости процесса от концентрации компонентов инициирующей системы и от произведения их концентраций. Как следует из этих данных, в изученном концентрационном интервале сохраняется линейная зависимость скорости полимеризации от концентрации компонентов инициирующей системы. Порядок зависимости скорости процесса от концентрации ТЭА, ПБ и произведения их концентраций найден равным 0,55—0,60. Эта величина является следствием бимолекулярного обрыва цепи и свидетельствует о со-

боднорадикальном характере реакции, протекающей под влиянием системы ТЭА — ПБ.

Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера приведена в табл. 4 и на рис. 2, б.

Порядок зависимости скорости реакции от концентрации мономера найден равным 1,25.

Исходя из экспериментальных данных, общая скорость процесса может быть представлена в виде:

$$v_p = k[M]^{1.25} \{[TЭA][ПБ]\}^{0.6}.$$

Из выражения зависимости обратного коэффициента полимеризации от скорости процесса

$$\frac{1}{P} = \frac{1 + \lambda}{2} \frac{k_0}{k_p^2 [M]^{2n}} v + C_M + C_L \frac{[L]}{[M]}$$

было найдено отношение констант  $k_0 / k_p^2$ .

Здесь  $C_M$  — константа передачи через мономер,  $C_L$  — константа передачи через растворитель,  $L$  — растворитель,  $n$  — экспериментально найденный порядок зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера, т. е. 1,25. Результаты приведены на рис. 3 и в табл. 3. Если допустить, что обрыв в основном протекает по реакции диспропорционирования, т. е. приравнять выражение  $(1 + \lambda) / 2$  к единице, где  $\lambda$  — доля реакции диспропорционирования, то отношение констант  $k_p / k_0^{1/2}$  составит величину 0,078, что находится в соответствии с имеющимися литературными значениями для этой величины [8] и также подтверждает свободнорадикальную природу реакции полимеризации.

Однако наиболее убедительные, относящиеся к последнему времени, сведения о кинетических закономерностях полимеризации ВА, приведен-

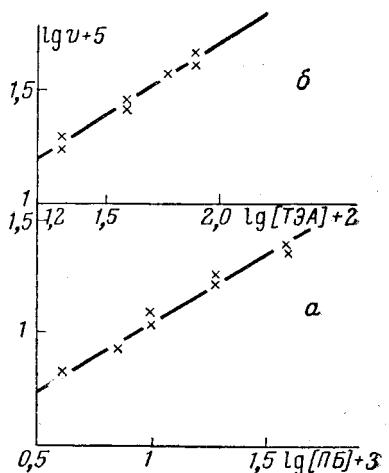


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации винилацетата при 20° в ксиоле от концентрации компонентов инициирующей системы (концентрация мономера 4 моль/л): а — от концентрации ПБ; [ТЭА] = 2 · 10<sup>-2</sup> моль/л; б — от концентрации ТЭА; [ПБ] = 2 · 10<sup>-2</sup> моль/л

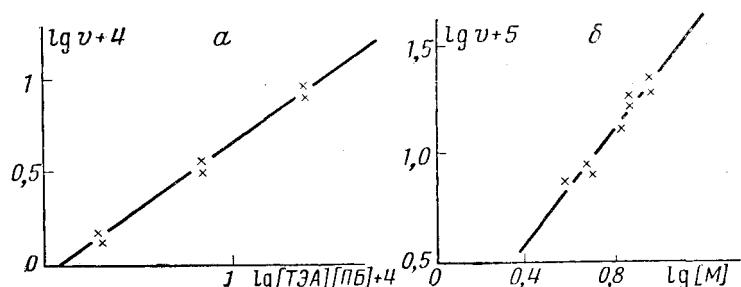


Рис. 2. Зависимость скорости процесса полимеризации винилацетата при 20° в ксиоле: а — от произведения концентраций компонентов инициирующей системы при постоянном их отношении (концентрация мономера 4 моль/л); б — от концентрации мономера:

$$[TЭA] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; [ПБ] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

ные в работе Шульца [9], заставляют полагать, что полученная нами величина является несколько заниженной. Возможная неточность в значе-

ния последней сопряжена с тем, что ксилол, дающий в результате актов передачи цепи малоактивные радикалы бензильного типа, в известной степени оказывает ингибирующее влияние на полимеризацию. Таким образом, константа обрыва, полученная при проведении процесса в его присутствии, является как бы суммарным выражением двух величин: константы бимолекулярного обрыва и обрыва, связанного с взаимодействием полимерного радикала с ксилолом. Это нашло свое отражение в отклонении порядка зависимости скорости процесса от концентрации инициирующей системы от 0,5.

Таблица 4  
Зависимость скорости процесса от концентрации мономера при 20°

(Концентрация (моль/л):  
ТЭА=2·10<sup>-2</sup>, ПБ=4·10<sup>-3</sup>)

Концентрация ВА, моль/л	Скорость полимеризации $v \cdot 10^4$ , моль/л·сек
4,0	0,67
4,0	0,67
5,0	0,79
5,0	0,77
7,0	1,20
8,0	1,74
8,0	1,56
9,4	1,84
9,6	2,06

Полученные данные позволяют утверждать, что процесс полимеризации под влиянием системы ТЭА — ПБ развивается с участием свободных радикалов. Представлялось интересным выяснить, в результате каких реакций они образуются. С этой целью нами было изучено взаимодействие между компонентами инициирующей системы в модельных условиях в отсутствие мономера. Соединений, которые могли бы свидетельствовать об образовании свободных радикалов во время взаимодействия ТЭА и ПБ, не было обнаружено; образующийся при этом комплекс ТЭА — ПБ не вызывает процесса полимеризации. Как мы показали ранее [3], эта система проявляет избирательный характер действия по отношению к мономеру; с ее помощью удается осуществить полимеризацию только полярных мономеров. Как эти сведения, так и результаты изучения реакции в модельной системе (без мономера),

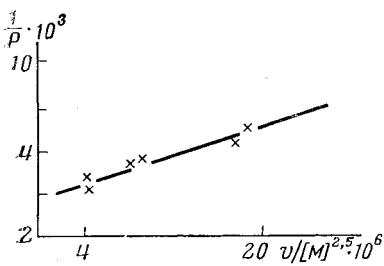


Рис. 3.

Рис. 3. Зависимость обратного коэффициента полимеризации от скорости процесса полимеризации винилацетата при 20° в ксилоле

Рис. 4. Зависимость константы скорости процесса от обратной температуры

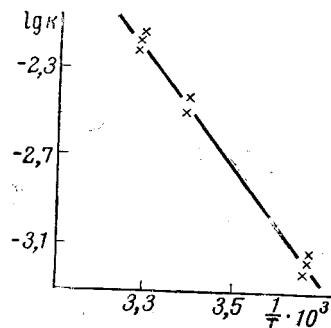


Рис. 4.

однозначно указывают на участие мономера в стадии образования комплекса, активного для возбуждения полимеризации. Таким образом, специфическая характеристика инициатора — константа скорости распада, в данном случае не может быть получена независимым путем. Из результатов о скорости процесса полимеризации и отношения констант  $k_p / k_0^{1/2}$  была вычислена величина  $k_{ин} \cdot f$ , где  $f$  — эффективность инициатора,  $k_{ин}$  — константа скорости реакции инициирования. Ее значение оказалось равным  $(5,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$  л/моль · сек и можно полагать, что оно мало отличается от истинного значения  $k_{ин}$ , так как обычно  $f$  лежит в пределах от 0,5 до 1 \*.

\* Показатель степени при  $k_{ин}$  принимали равным 0,6.

Для вычисления суммарной энергии активации процесса были проведены опыты при 0, 20 и 30°. Результаты приведены в табл. 5 и на рис. 4.

Энергия активации равна  $12,1 \pm 0,7$  ккал/моль, откуда предэкспонента реакции —  $4,2 \cdot 10^6$ . Имеющиеся в литературе [10] значения для энергии активации реакции роста и обрыва при полимеризации винилацетата (соответственно  $E_p = 4,2$  ккал/моль и  $E_0 = 0$ ) приводят в данном случае

Таблица 5  
Зависимость константы скорости процесса от температуры

Темпера- тура, °С	Концентрация ВА, моль/л	[ТЭА]·10 <sup>2</sup> , моль/л	[ПБ]·10 <sup>2</sup> моль/л	$v_p \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$\lg k$
0	6,0	4,00	2,00	0,76	—3,24
0	5,9	5,15	2,08	1,08	
0	6,0	4,00	2,00	0,93	
				Среднее	—3,48
20	4,0	2,00	0,40	0,67	—2,47
20	4,0	8,00	4,00	5,60	
				Среднее	—2,49
30	4,7	2,00	0,40	1,50	—2,20
30	5,8	3,00	1,50	5,40	
30	6,0	2,00	1,00	4,00	
				Среднее	—2,18

к величине энергии активации реакции инициирования  $E_{ин} = 15,8$  ккал/моль, что позволяет проводить процесс в более низкой температурной области, чем при использовании обычных радикальных инициаторов.

### Выходы

1. На основании изучения кинетических закономерностей полимеризации винилацетата под влиянием системы ТЭА-ПБ установлена свободно-радикальная природа данного процесса.

2. Определена суммарная энергия активации процесса полимеризации и отношение констант  $k_p / k_o^{1/2}$ .

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5 VII 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Миловская, П. И. Долгопольская, Высокомолек. соед., 5, 451, 1963.
2. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, П. И. Долгопольская, Л. И. Веселова, Тезисы докладов X научной конференции ИВС АН СССР, 1963.
3. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, П. И. Долгопольская, Л. И. Веселова, Высокомолек. соед., 6, 412, 1964.
4. Г. А. Разуван, А. И. Граевский, Докл. АН СССР, 128, 309, 1959.
5. M. Matheson, E. Aueg et al., J. Amer. Chem. Soc., 71, 2610, 1949.
6. W. Moore, M. Migrhy, J. Polymer Sci., 56, 519, 1962.
7. A. A. Ваншнейдт, D. Харди, Acta Chim. Hung., 20, 381, 1959.
8. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959, стр. 115.
9. G. Schulz, D. Stein, Makromolek. Chem., 52, 1, 1962.
10. W. Benough, H. Melville, Proc. Roy. Soc., 230, 429, 1955.

POLYMERIZATION OF POLAR MONOMERS IN THE PRESENCE  
OF THE SYSTEM  $\text{ALR}_3$  — BENZOYL PEROXIDE

II. POLYMERIZATION KINETICS OF VINYL ACETATE IN THE PRESENCE  
OF  $\text{AL}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  — BENZOYL PEROXIDE

*E. B. Milovskaya, T. G. Zhuravleva*

S u m m a r y

The polymerization kinetics of vinyl acetate at 20° in the presence of the system triethylaluminum-benzoyl peroxide have been investigated. From the power of the concentration dependence of the reaction rate it has been concluded that the reaction is of the free radical type. The ratio of the constants  $k_p / k_t^{1/2} = 0.078$  has been determined from the dependence of the reciprocal polymerization on the rate of the process. Utilizing the experimentally found reaction rates and ratios of the constants of chain growth and chain termination the values for the rate constant of initiation has been calculated to be  $k_{in} = (5.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$  l/mole·sec. The over-all activation energy of the reaction has been calculated to be  $12.1 \pm 0.7$  kcal/mole, which gives an activation energy of initiation  $E_{in} = 15.8$  kcal/mole.