

УДК 66.095.26

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ  
ПОД ВЛИЯНИЕМ СИСТЕМЫ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЙ —  
ДИЦИКЛОГЕКСИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТ \***

*E. B. Миловская, Л. В. Замойская*

На основе алюминийалкилов и перекиси бензоила могут быть созданы системы, способные возбуждать полимеризацию полярных мономеров при низкой температуре [1].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования полимеризации винилацетата под влиянием системы триэтилалюминий (ТЭА) — дигидрогексилпероксидикарбонат (ПК).

**Экспериментальная часть**

Подготовка аппаратуры, очистка растворителя и мономера, выделение полимера описаны в [1, 2]. Для приготовления растворов использовали октан. Концентрацию раствора ТЭА определяли по [3]. ПК очищали вымораживанием из петролейного эфира при  $-20^\circ$ , содержание перекиси 96,5—97 %.

Полимеризацию проводили в однокамерных ампулах — дилатометрах емкостью 14—40 мл с шейкой, градуированной на 0,05 мл. В токе аргона в ампулу загружали навеску перекиси, ампулу вакуумировали, охлаждали углекислотой, заливали мономер, содержимое дилатометра размораживали и тщательно перемешивали, вновь охлаждали, вводили алюминийорганический компонент и при необходимости — растворитель. Мономер, растворитель и ТЭА дозировали из сосудов Шленка. Ампулу

Таблица 1  
Полимеризация винилацетата под влиянием ТЭА — ПК  
( $[M] = 10,5 - 11,5$  моль/л, растворитель — октан)

Опыт, №	Концентрация компонентов инициирующей системы, моль/л	Температура, °C	Время, часы	Выход, %	$\bar{P}$
1	ТЭА 0,010	ПК 0,010	0	6	38
2	0,050	0,025	$-20$	5	74
3	0,100	0,050	$-40$	10	82
4	0,100	0,100	$-60$	10	7
	ТЭА	ПБ			
5	0,050	0,025	0	6	38
6	0,100	0,050	$-40$	10	6

отсоединяли от распределительной гребенки и помещали в термостат с температурой опыта, которая поддерживалась с точностью  $\pm 0,5^\circ$  при  $-20^\circ$  и  $\pm 1^\circ$  при  $-40$  и  $-60^\circ$ . Конверсию оценивали по сухому остатку. Вязкость полимера определяли в ацетоне при  $20^\circ$ . Расчет молекулярного веса производили по формуле [4]:  $[\eta] = 2,36 \cdot 10^{-4} M^{0.67}$ .

\* 3-е сообщение из серии «Радикальная полимеризация полярных мономеров под влиянием систем алюминийалкил — ацильная перекись».

## Результаты опытов и их обсуждение

В табл. I приведены данные о полимеризации винилацетата под влиянием системы ТЭА — ПК. Полимеризация имеет место вплоть до  $-60^{\circ}$  и даже при этой температуре приводит к образованию полимеров с высоким молекулярным весом. Система ТЭА — ПК является существенно более активной, чем с участием перекиси бензоила (ПБ), что вытекает из сравнения опытов, проведенных при одной температуре (опыты 1 и 5) или при равных концентрациях (опыты 3 и 6).

Зависимость скорости процесса от концентрации компонентов инициирующей системы была изучена при  $-20^{\circ}$  и при постоянной концентрации мономера, близкой к концентрации в блоке. Небольшое количество растворителя ( $\sim 0,5$  моль/л) вводили вследствие использования разбавленных растворов алюминийорганического компонента. На рис. 1, а показан общий ход некоторых кинетических кривых. Скорость процесса оценивалась по начальным прямолинейным участкам (рис. 1, б). На рис. 2, а, б и в в логарифмическом виде представлена зависимость скорости процесса от концентрации ТЭА (а) и ПК (б) при сохранении постоян-

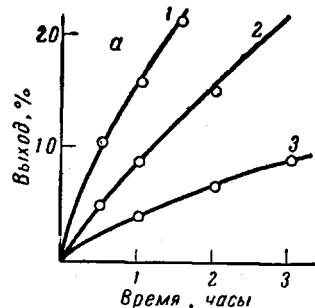


Рис. 1

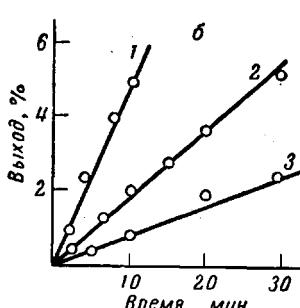


Рис. 1

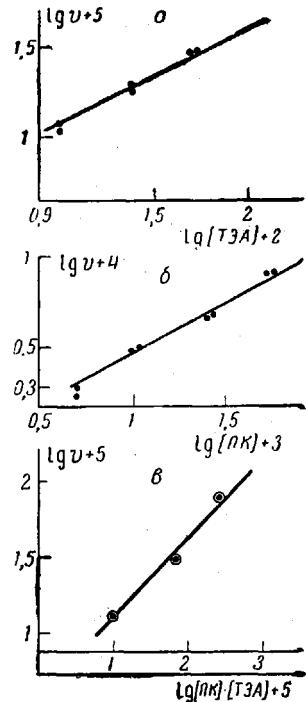


Рис. 2

Рис. 1, а и б. Кинетика полимеризации винилацетата при  $-20^{\circ}$ .

Концентрация мономера 10,5 моль/л, растворитель — октан. Концентрация ТЭА (моль/л  $\cdot 10^2$ ):  
1 — 5; 2 — 2,5; 3 — 1. Молярное отношение [ТЭА] : [ПК] = 1

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации винилацетата при  $-20^{\circ}$  от концентрации компонентов инициирующей системы:

а — от концентрации ТЭА : [ПК] =  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л; б — от концентрации ПК : [ТЭА] =  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л; в — от произведения [ПК][ТЭА] при сохранении постоянного отношения. Концентрация мономера 10,5 моль/л, растворитель — октан

ной концентрации другого компонента и от произведения концентраций компонентов при сохранении постоянного отношения между ними (в). В изученном концентрационном интервале сохраняется прямолинейная зависимость скорости процесса от концентрации каждого из компонентов инициирующей системы и их произведения. Порядок зависимости скорости процесса составляет величину 0,55, что свидетельствует о свободнорадикальном механизме действия данной системы.

Из выражения для зависимости обратной величины коэффициента полимеризации от скорости процесса

$$1/P = \left( \frac{1 + \lambda}{2} \right) \cdot \frac{k_{об}}{k_p^2} \frac{v_p}{[M]^2} + C_M + C_L \frac{[L]}{[M]}$$

было найдено отношение констант скорости реакции роста и обрыва цепи.

Здесь  $\lambda$  — доля реакции диспропорционирования,  $C_M$  и  $C_L$  — константы передачи через мономер и растворитель соответственно.

Полученные данные приведены в табл. 2 и на рис. 3. Отсутствие точных сведений о значении величины  $\lambda$  не позволяет однозначно оценить полученное отношение констант. При  $\lambda = 0$   $k_p / k_{ob}^{1/2} = 0,09$ , при  $\lambda = 1$  это отношение составит 0,130. Очевидно, истинное значение находится между ними.

Таблица 2

Зависимость молекулярного веса поливинилацетата от скорости процесса  
([M] = 10,5 моль/л; растворитель — октан; —20°)

Концентрация, компонентов иницирующей системы, моль/л · 10 <sup>2</sup>	$v_p \cdot 10^4$ , моль/л · сек	$\bar{P}$	$\frac{1}{\bar{P}} \cdot 10^4$
ТЭА	ПК		
5,0	5,0	8,25	2120
5,0	2,5	4,80	2520
5,0	2,5	4,91	2940
2,5	2,5	3,11	3740
2,5	2,5	3,00	3710
2,5	1,0	2,04	4720
1,0	1,0	1,28	6550

Таблица 3

Зависимость константы скорости процесса от температуры

Концентрация компонентов	Мономер, моль/л	ТЭА, моль/л · 10 <sup>2</sup>	ПК, моль/л · 10 <sup>2</sup>	Температура, °С	$v_p \cdot 10^4$ , моль/л · сек	$\lg k$
10,8	1,07	1,04	0	4,95	-2,36	
10,6	1,03	0,52	0	4,35	-2,24	
10,5	2,51	1,00	-20	1,94	-2,99	
10,6	1,02	1,00	-20	1,29	-2,91	
11,5	11,4	6,1	-40	1,32	-3,89	
11,0	10,5	5,5	-39	1,57	-3,72	
11,3	11,1	11,7	-60	0,22	-4,77	

Оно достаточно хорошо совпадает с имеющейся в литературе [5] величиной  $k_p / k_{ob}^{1/2} = 0,06$ , полученной при фотохимическом инициировании, что также подтверждает свободнорадикальный механизм действия этой системы. Суммарная энергия активации для интервала 0 — —60° составляет  $10,6 \pm 0,8$  ккал/моль (табл. 3, рис. 4).

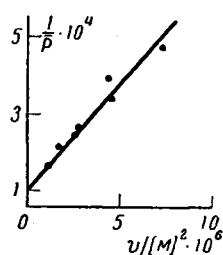


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость обратной величины коэффициента полимеризации от скорости процесса  
Концентрация винилацетата 10,5 моль/л, растворитель — октан, —20°

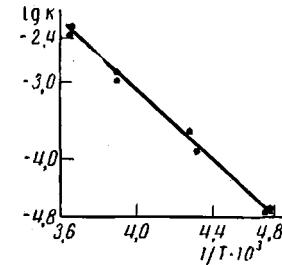


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость константы скорости процесса от обратной температуры

Имеющееся в литературе [5] значение разности энергии активации  $E_p - \frac{1}{2}E_{ob} = 4,2$  ккал/моль приводит к энергии активации реакции инициирования, равной 12,8 ккал/моль.

Представление о роли полярного мономера (или полярного соединения) в акте образования активного для полимеризации комплекса, показанное для системы ТЭА — ПБ [1], полностью соответствует данным для системы ТЭА — ПК.

Комплекс ТЭА — ПК, полученный в отсутствие мономера в интервале +20 — —20°, не способен вызывать полимеризацию. Стадия образования комплекса ТЭА с мономером необходима и в этом случае, вследствие чего на основе алкоксисоединения, не способного к комплексообразованию, не может быть получена система, активная для полимеризации.

В заключение отметим, что система ТЭА — ПК вызывает полимеризацию и других полярных мономеров, например акрилонитрила или винилхлорида.

### Выводы

1. Система триэтилалюминий — дациклогексилпероксидикарбонат является возбудителем полимеризации полярных мономеров при низкой температуре.

2. Изучена кинетика полимеризации винилацетата. Установлен радикальный механизм действия данной системы.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 VI 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, П. И. Долгопольская, Л. И. Веселова, Высокомолек. соед., 6, 412, 1964.
2. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Высокомолек. соед., 6, 1035, 1964.
3. Г. А. Разумов, А. И. Граевский, Докл. АН СССР, 128, 309, 1959.
4. W. Moog, M. Migrny, J. Polymer Sci., 56, 519, 1962.
5. В. В. Мазурек, В. Гасан-Заде, Г. Т. Нестерчук, Высокомолек. соед., 6, 1434, 1964.

---

### RADICAL POLYMERIZATION OF POLAR MONOMERS IN THE PRESENCE OF THE SYSTEM ALKYLALUMINUM — ACYL PEROXIDE

*E. B. Milovskaya, L. V. Zamoiskaya*

#### Summary

The system triethylaluminum — dicyclohexylperoxide dicarbonate is a polymerization initiator of polar monomers at low temperatures. In the case of vinyl acetate polymerization takes place down to  $-60^{\circ}$ . The order of the dependence of the rate of the process on the concentration of the components of the initiator system points out to the radical character of the polymerization process. The overall activation energy has been estimated to be  $10.6 \pm \text{kcal/mole}$ .

---