

УДК 66.095.26

**РОЛЬ ПРИРОДЫ ПЕРЕКИСНОГО КОМПОНЕНТА
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ ПОЛЯРНЫЙ МОНОМЕР —
АЛЮМИНИЙАЛКИЛ — АЦИЛЬНАЯ ПЕРЕКИСЬ**

Л. В. Замойская, Е. Б. Миловская

Как было установлено ранее, для создания эффективных низкотемпературных систем, пригодных для возбуждения радикальной полимеризации полярных мономеров, в сочетании с алюминийалкилами могут быть использованы только перекиси, содержащие карбонильную группировку (ацильная перекись и перкарбонат [1, 2]). Сопоставление активности систем на основе триэтилалюминия (ТЭА) в сочетании с перекисью бензоила (ПБ) или дициклогексилпероксидикарбонатом (ПК) показало, что существует прямая зависимость между термической стабильностью используемого перекисного соединения и активностью системы при инициировании полимеризации винилацетата (ВА). Однако эти сведения не позволяли ответить на вопрос, как влияет природа замещающих групп (электронодающих или электронотягивающих) в перекисных соединениях одного ряда на эффективность системы. Альтернативное представление заключается в том, что распад перекиси, катализируемый ТЭА, может подчиняться тем же закономерностям, как например, в системах амин — перекись. Для последних, как известно, существует обратная зависимость между термической стабильностью перекисного соединения и активностью системы, состоящей из перекиси в сочетании с амином [3]. Для получения желаемых сведений были выбраны два производных перекиси бензоила с заместителями в *пара*-положении: *n, n'*-диметоксиперекисьбензоила (ДМПБ) и *n, n'*-дихлорперекисьбензоила (ДХПБ) *. В настоящем сообщении приведены результаты исследования влияния природы перекиси на эффективность системы ТЭА — перекись при полимеризации ВА и данные о роли перекиси и алюминийалкила как агентов передачи цепи.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Влияние природы перекисного производного на эффективность системы. Из сопоставления данных о скорости процесса полимеризации ВА, приведенных в табл. 1 и 2, следует, что для изученного ряда производных ПБ существует прямая зависимость между активностью перекиси и активностью системы, полученной сочетанием соответствующей перекиси с алюминийалкилом.

По представлениям, высказанным в [4], образование свободных радикалов в системе AlR_3 — перекись (в условиях полимеризации) явля-

* В [4] приведены некоторые данные о системах, содержащих хлорпроизводные перекиси бензоила с заместителями в *ортого*- и *ортого-пара*-положениях.

ется результатом протекания реакций:



В (1) происходит взаимодействие акцептора электрона — алюминийалкила с донором электрона — полярным мономером (M). Ответственной за

Таблица 1
Зависимость скорости и коэффициента полимеризации ВА от природы перекиси *
(45°, в массе)

| Перекись | Концентрация перекиси ·10 ² , моль/л | $v_{\text{П}} \cdot 10^4$, моль/л·сек | $\bar{P}_{\text{П}}$ | Константа передачи цепи через перекись, $C_{\text{ин}}$ | Перекись | Концентрация перекиси ·10 ² , моль/л | $v_{\text{П}} \cdot 10^4$, моль/л·сек | $\bar{P}_{\text{П}}$ | Константа передачи цепи через перекись, $C_{\text{ин}}$ |
|----------|---|--|----------------------|---|----------|---|--|----------------------|---|
| ДХПБ | 0,5 | 0,7 | 5560 | 0,11 | ДМПБ | 0,3 | 0,6 | 9700 | 0,04 |
| | 1, | 0,9 | 4000 | | | 0,5 | 1,3 | 6670 | |
| | 1,5 | 1,0 | 3720 | | | 1,0 | 2,4 | 5820 | |
| | 2,0 | 1,5 | 2810 | | | 1,5 | 4,2 | 5200 | |
| | 2,5 | 1,6 | 2500 | | | 2,0 | 4,4 | 5100 | |
| ПБ | 0,25 | 0,4 | 6860 | ПК | ПК | 2,5 | 6,0 | 4800 | $\sim 10^{-4}$ |
| | 0,5 | 0,9 | 6540 | | | 0,1 | 4,3 | 6710 | |
| | 1,0 | 1,2 | 4960 | | | 0,15 | 4,9 | 6550 | |
| | 2,0 | 1,9 | 3760 | | | 0,25** | 6,2 | 6400 | |
| | 2,5 | 2,0 | 3670 | | | | | | |
| | 3,0 | 2,9 | 2920 | | | | | | |

* Средние данные. ** Уточненная цифра по сравнению с [4].

Примечание. Скорость и средний коэффициент полимеризации определены для начальной стадии, не превышающей 5–7%–ной конверсии. Данные, приведенные в табл. 2, определены аналогичным образом.

Таблица 2
Зависимость скорости и коэффициента полимеризации ВА от природы перекисного производного в системе ТЭА — перекись *
(0°; [VA] = 10,7–10,8 моль/л; [ТЭА] = 2 · 10⁻² моль/л)

| Перекись | Концентрация перекиси ·10 ² , моль/л | $v_{\text{П}} \cdot 10^4$, моль/л·сек | $\bar{P}_{\text{П}}$ | Константа передачи цепи через перекись, $C_{\text{ин}}$ | Перекись | Концентрация перекиси ·10 ² , моль/л | $v_{\text{П}} \cdot 10^4$, моль/л·сек | $\bar{P}_{\text{П}}$ | Константа передачи цепи через перекись, $C_{\text{ин}}$ |
|----------|---|--|----------------------|---|----------|---|--|----------------------|---|
| ДХПБ | 0,5 | 0,8 | 5800 | 0,08 | ДМПБ | 0,5 | 1,5 | 6720 | 0,03 |
| | 1 | 1,2 | 4340 | | | 1 | 2,1 | 5220 | |
| | 2 | 1,5 | 3140 | | | 2 | 3,4 | 4250 | |
| | 2,5 | 2,0 | 2680 | | | 3 | 3,9 | 3400 | |
| ПБ | 0,5 | 0,9 | 6650 | 0,05 | ПК ** | 0,25 | 1,9 | 7240 | |
| | 1 | 1,3 | 5800 | | | 0,37 | 4,5 | 4990 | |
| | 2 | 2,0 | 3700 | | | 0,5 | 5,1 | 4480 | |
| | 3 | 2,3 | 3210 | | | | | | |

* Средние значения. ** Мольное отношение ТЭА : ПК = 2 : 1.

образование свободных радикалов является стадия (2), в которой, как можно представить, происходит вытеснение одного комплексообразующего соединения (полярного мономера) из его комплекса с алюминийалкилом более сильным электронодонорным агентом (перекисью). Взаимодействие между алюминийалкилом и перекисью, как было показано в модельных условиях на примере ТЭА и ПБ, не останавливается на стадии образования комплекса, а приводит к более глубоким изменениям — распаду перекисной связи и выделению этильного радикала [5].

В отличие от практически мгновенной реакции между компонентами, имеющей место в этих условиях, взаимодействие в присутствии мономера протекает во времени, чем и обеспечивается возможность использования свободных радикалов для инициирования полимеризации. Подобные представления о химизме протекания процесса подтверждаются результатами настоящего исследования. Электроноподающие заместители в перекиси, усиливая донорный характер карбонильной группы, облегчают тем са-

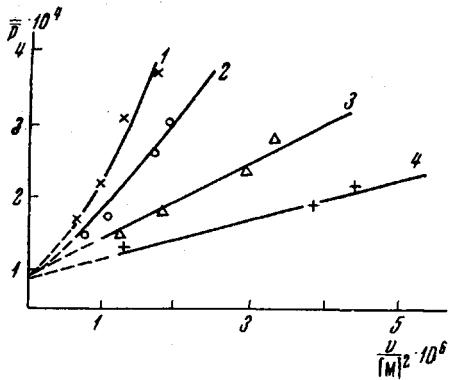


Рис. 1. Зависимость обратного коэффициента полимеризации от скорости процесса. Инициирующая система ТЭА — ацильная перекись. [ВА] = 10,7–10,8 моль/л; [ТЭА] = 2 · 10⁻² моль/л; 0°:
1 — ДХПБ; 2 — ПВ; 3 — ДМПБ; 4 — ПК

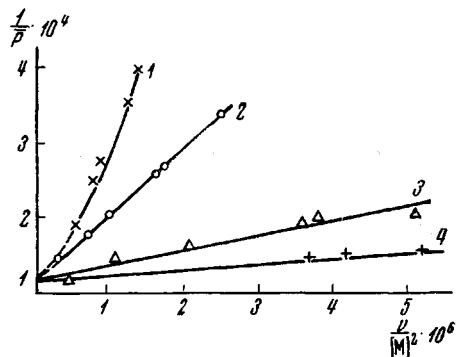


Рис. 2. Влияние природы перекиси на зависимость обратного коэффициента полимеризации ВА от скорости процесса. Полимеризация в массе, 45°:
1 — ДХПБ; 2 — ПВ; 3 — ДМПБ; 4 — ПК

мым взаимодействие с акцептором электронов — алюминийалкилом. Противоположное влияние оказывают электронотягивающие заместители. В свою очередь эти эффекты оказываются определяющими в последующем акте превращения — в распаде перекисной связи.

Соображения о химизме взаимодействия перекиси (как карбонильного соединения) с алюминийалкилом интересно сопоставить с результатами изучения реакций сложного эфира с ТЭА. Как показано в работе [6], степень превращения производных этилбензоатов с разрывом связи С=О определяется электрофильностью карбонильного атома углерода и уменьшается при введении электроноподающих заместителей в *пара*-положение. Зависимости, установленные в настоящем исследовании, носят обратный характер. Это позволяет считать, что в данном случае стадия образования переходного четырехчленного (постулированного для сложного эфира) и шестичленного (предполагаемого в работе [7] для реакции ТЭА с ПВ) комплекса не имеет места, или, по крайней мере, не она определяет скорость реакции, приводящей к образованию свободных радикалов.

Роль перекисей и алюминийалкила как агентов передачи цепи. При сопоставлении зависимости скорости процесса и молекулярного веса образующегося полимера в случае полимеризации ВА под влиянием ТЭА — ПВ и ТЭА — ПК было отмечено, что более активной системе отвечают большие молекулярные веса [4, 8]. Подобный эффект имеет место и для систем с использованием перекисей ДХПБ и ДМПБ, как это следует из рис. 1 и табл. 2. Причина наблюдаемого явления могла заключаться в значительном влиянии компонентов инициирующей системы как агентов передачи цепи, так как известно, что перекиси и алюминийорганические соединения способны выполнять подобную функцию [9–11]. Нами была количественно оценена роль каждого из компонентов системы в подобных реакциях. Участие перекиси в пере-

даче цепи было изучено при проведении процесса в отсутствие алюминий-органического компонента. Влияние структуры перекисного производного на его способность выполнять роль агента передачи цепи при полимеризации ВА показано на рис. 2. Как следует из этих данных, между активностью перекисного соединения как инициатора и как агента передачи цепи существует обратная зависимость. Молекулярные веса полимеров, полученных под влиянием ПБ и ее производных, оказались зна-

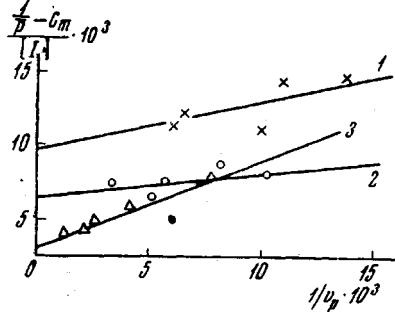


Рис. 3. Расчет (в соответствии с уравнением (3)) констант передачи цепи через перекись:

1 — ДХПБ; 2 — ПБ; 3 — ДМПБ

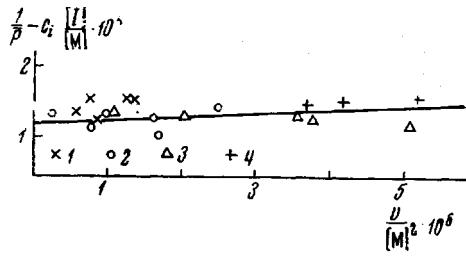


Рис. 4. Исправленные значения обратного коэффициента полимеризации от скорости процесса. Полимеризация в массе, 45°:

1 — ДХПБ; 2 — ПБ; 3 — ДМПБ; 4 — ПК

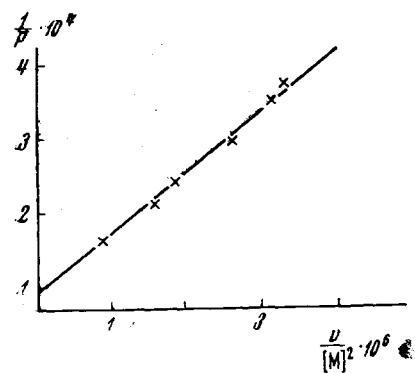
чительно ниже, чем при использовании ПК. Константу передачи цепи через инициатор вычисляли из преобразованного уравнения Майо:

$$\frac{1}{\bar{P}} - C_m = \frac{k_{ин}}{v_p} + \frac{C_{ин}}{[M]} \quad (3)$$

Здесь C_m — константа передачи через мономер, ее принимали равной $1,1 \cdot 10^{-4}$ (из рис. 2); $k_{ин}$ — константа скорости инициирования; $[I]$ и $[M]$ — концентрации инициатора и мономера, соответственно; v_p — общая скорость процесса.

Член, отвечающий передаче через растворитель, опущен, так как полимеризацию проводили в массе. За основную реакцию обрыва цепи принято диспропорционирование. Значения $C_{ин}$ найдены из рис. 3 и приведены в табл. 1. По литературным данным, величина $C_{ин}$ для ПБ, полученная при полимеризации ВА при 60°, оценена в 0,15 [9] и 0,09 [12]. Участие инициатора не только в акте инициирования, но и в реакции передачи цепи, в соответствии с уравнением Майо, должно проявляться в параболической зависимости обратного коэффициента полимеризации от скорости процесса. Как следует из рис. 2, подобный характер кривой достаточно отчетлив для наиболее активного агента передачи цепи — ДХПБ. Обращает на себя внимание чрезвычайно низкое значение константы передачи цепи через ПК. Величина $C_{ин}$ лежит за пределами точности определения и весьма условно может быть приравнена $1 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, кажущееся непостоянство отношения k_0/k_p^2 (рис. 2), является следствием участия инициатора в реакции передачи цепи. Это подтверждается данными о зависимости $1/\bar{P}$ от $v / [M]^2$, полученной с учетом передачи цепи через инициатор (рис. 4). В свою очередь, эти результаты свидетельствуют о том, что ПК может быть использован в качестве инициатора при необходимости иметь надежные данные об относительном значении констант $k_p/k_0^{1/2}$ из величин молекулярного веса и скорости процесса. Найденное в наших опытах отношение $k_p/k_0^{1/2} = 0,37$ (45°) достаточно хорошо согласуется с имеющимися в литературе значениями (50°, $k_p/k_0^{1/2} = 0,24; 0,275$ [13]).

Сопоставление зависимости между обратным коэффициентом полимеризации и скоростью процесса под влиянием перекисей (рис. 2, табл. 1) и систем ТЭА — перекись (рис. 1, табл. 2) показывает, что в обоих случаях соблюдаются аналогичные закономерности. Это позволяет считать,



что кажущееся непостоянство отношения константы роста к константе обрыва, отмеченное при полимеризации под влиянием систем ТЭА — перекись, также связано с реакцией передачи цепи через перекись (концентрация алюминийалкила сохранялась постоянной). Вычисленные по уравнению (3) значения констант передачи через инициатор (перекись) приведены в табл. 2. Влияние алюминийалкила (в комплексе с мономером) на молекулярный вес полимера изучено при проведении полимеризации при 0° (система ТЭА — ПБ).

Зависимость между $1/P$ и скоростью процесса представлена на рис. 5. Начальная ордината в этом случае отвечает суммарной величине передачи через мономер, ПБ и через растворитель, который вводили вследствие использования разбавленных растворов

Рис. 5. Зависимость обратного коэффициента полимеризации от скорости процесса. Инициирующая система ТЭА — ПБ; $[ВА] = 9,5$ моль/л; $[ПБ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; растворитель октан, 0°

алюминийалкила. Концентрация этих реагентов сохранялась в опытах постоянной. Рассчитанная из данных, в соответствии с уравнением (3), константа передачи цепи через комплекс ТЭА — мономер найдена равной 0,04.

Полученные результаты показывают, что как алюминийалкил, так и ацильная перекись вносят свой вклад в реакцию передачи цепи при полимеризации ВА. Их участие в этом процессе тем более ощутимо, чем менее активная система используется для возбуждения процесса.

Экспериментальная часть

Методика очистки растворителя, мономера и проведение эксперимента, выделение и очистка полимера в случае использования систем с участием металлогорганического соединения описаны в [2]. Аналогичная методика была принята и в опытах с перекисями.

ДХПБ синтезирована из соответствующего производного бензойной кислоты через хлорангидрид [14, 15]. Найдено, %: Cl 23,2. Вычислено для ДХПБ %: Cl 22,8. ПБ, ДМПБ и ПК — товарные продукты, очищенные многократной перекристаллизацией. Анализ перекисей проводили иодометрическим путем.

Характеристика чистоты использованных перекисей приведена ниже

| Перекись Содержание перекиси, % | ДХПБ | ДМПБ | ПБ | ПК |
|---------------------------------------|------|------|------|----|
| 98,7 | 97,2 | 98,5 | 97,8 | |

ТЭА — товарный продукт; использовали в виде раствора в октане. Концентрацию определяли по [16]. Вязкость полимера определяли в ацетоне при 20°. Молекулярный вес полимера рассчитывали по формуле, приведенной в [17].

Выводы

- Установлена симбатная зависимость между инициирующей активностью системы триэтилалюминий — перекись и соответствующей перекиси.
- Показано, что непостоянство относительного значения констант скоростей роста и обрыва цепи при полимеризации винилацетата является

кажущимся; оно обусловлено участием инициатора в реакции передачи цепи. Рассчитаны константы передачи цепи через перекись бензоила, ее *n,n'*-производные, перкарбонат и через комплекс триэтилалюминий — мономер.

Институт высокомолекулярных
соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
13 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, П. И. Долгопольская, Л. И. Веселова, Высокомолек. соед., 6, 412, 1964.
2. Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская, Высокомолек. соед., 7, 670, 1965.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 52.
4. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Л. В. Замойская, J. Polymer Sci., C16, 889, 1967.
5. Е. Б. Миловская, Е. Ф. Федорова, Е. И. Пскровский, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1093.
6. S. Pasynkiewicz, L. Kozerski, B. Grabowski, J. Organomet. Chem., 8, 233, 1967.
7. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, Ж. общ. химии, 38, 249, 1968.
8. А. Я. Сорокин, Б. М. Гинзбург, Л. А. Лайус, Е. Б. Миловская, С. Я. Френкель, Химич. волокна, 1967, № 3, 29.
9. N. Chaddha, G. Misra, Trans. Faraday Soc., 54, 1227, 1958.
10. T. Haff, E. Perrg, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4277, 1960.
11. T. Haff, E. Perrg, J. Polymer Sci., A1, 1553, 1963.
12. M. Matsumoto, M. Maeda, J. Polymer Sci., 17, 438, 1955.
13. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 123.
14. Синтезы органических препаратов под ред. Гильмана, Адамса и др., Сб. 1, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 474.
15. P. Negmans, H. Geissen, Ber., 58, 285, 1925.
16. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, Докл. АН СССР, 128, 309, 1959.
17. M. Moore, M. Murphy, J. Polymer Sci., 56, 519, 1962.

ROLE OF NATURE OF PEROXIDE COMPONENT AT POLYMERIZATION IN SYSTEM POLAR MONOMER — ALKYLALUMINIUM — ACYL PEROXIDE

L. V. Zamoiskaya, E. B. Milovskaya

Summary

It has been shown good correlation between efficiency of system based on alkylaluminium and acyl peroxide and the one of the corresponding peroxide at polymerization of vinylacetate. The peroxides used are benzoyl peroxide, its, *p*, *p'*-derivates and percarbonate. Participation of initiator in chain transfer brings about apparent variation of relative constants of propagation and termination. Chain transfer constant through benzoyl peroxide and *p*, *p'*-dichloro-and dimethoxyderivatives are 0,07; 0,11; 0,04 (at 45° C) and 0,05; 0,08; 0,03 (at 0° C) correspondingly, and 0,04 for complex of Al(C₂H₅)₃-monomer.