ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XI 1969 № 4

УДК 66.095.26:678.743

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА ПОД ВЛИЯНИЕМ СИСТЕМЫ $Al(C_2H_5)_3$ — ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА И РОЛЬ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭТОМ ПРОЦЕССЕ

Е. Л. Копп, Е. Б. Миловская

Как было показано, сочетание алюминийалкилов с ацильной перекисью приводит к инициирующим системам, эффективным для низкотемпературной полимеризации полярных мономеров [1]. Совокупность сведений, полученных при изучении реакции между компонентами инициирующей системы $Al(C_2H_5)_3$ (ТЭА) и перекисью бензоила (ПБ) в отсутствие мономера [2], с кинетическими закономерностями, установленными в процессе полимеризации [3—5], позволила сформулировать представления о механизме акта инициирования [6]. Предполагаемая схема предусматривает участие в этом акте всех компонентов системы: алюминийорганического соединения, полярного мономера и ацильной перекиси. Роль полярного мономера (основания Льюиса) заключается в образовании комплекса по полярной группе с алюминийалкилом (кислотой Льюиса), что приводит к замедлению последующей реакции с другим донором электронов — ацильной перекисью *

$$Al(C_2H_5)_3 + M \rightarrow Al(C_2H_5)_3 \cdot M \xrightarrow{ПБ} [M \ldots Al(C_2H_5)_3 \ldots ПБ] \xrightarrow{k_{ин}} 2R^{\cdot}.$$

Подобная функция полярного мономера в акте инициирования позволяла считать, что его роль может быть выполнена любым комплексообразующим соединением. Это соображение было подтверждено качественными опытами, показывающими, что полимеризация винилхлорида (ВХ) и стирола, слабых оснований Льюиса, практически не имеющая места при использовании подобных систем, с успехом может быть осуществлена в присутствии более сильных электронодонорных соединений [6].

В настоящем сообщении приведены результаты детального исследования процесса полимеризации ВХ в отсутствие и в присутствии комплексообразующих агентов (КА). Полученные сведения дали возможность представить механизм акта инициирования в системе изучаемого типа и роль КА в этом процессе **.

Экспериментальная часть

Работу проводили в условиях, исключающих попадание влаги и воздуха. Растворители, бензол и октан, очищали обычным образом, тщательно дегазировали, сушили над CaH_2, далее над концентрированным LiC_4H_9. С последнего конденсировали в вакууме и хранили в атмосфере сухого аргона. Использованные в работе комплексообразующие соединения очищали одним из рекомендованных способов [8], перегоняли на колонке, сушили CaH_2, тщательно освобождали от растворенных газов и конденсировали в вакууме. При работе с небольшими концентрациями пользовались растворами этих соединений в октане. Триэтилалюминий (ТЭА) — товарный продукт; в работе использовали без дополнительной очистки в виде раствора в октане. Концентрацию ТЭА устанавливали по методике, описанной в [9]. В свою очередь, по

* Система алюминийалкил — ацильная перекись может быть использована для инициирования лишь при условии разделения ее компонентов полярным мономером.

** В кратком виде некоторые из результатов приведены в [7].

раствору ТЭА известной концентрации определяли концентрацию раствора комплексообразующего соединения. Перекись бензоила очищали переосаждением из раствора в хлороформе; содержание перекиси 98,5—99%. В работе использовали раствор ПБ в бензоле; анализировали на содержание перекиси иодометрически. Винилхлорид тщательно дегазировали, сушили при —30° над концентрированным LiC_4H_9, проводя при этом полимеризацию на 3—5%. Затем подвергали мономер форполимеризации на системе ТЭА — $(C_4H_9)_2O$ — ПБ и использовали мономер, отогнанный от полимера. Очищенный мономер хранили в стальном баллоне. Чистоту мономера проверяли хроматографически. Полимеризацию проводили в однокамерных дилатометрах (с магнитной мешалкой) емкостью около 15 *мл* и шейкой, градуированной на 0,01 *мл*. В работе использовали шприцевую методику. Дилатометр, предварительно прогретый огнем в вакууме, заполняли аргоном и вводили растворы ТЭА и КА из сосудов Шленка, снабженных иглой; растворитель и раствор ПБ вводили шприцами; мономер дозировали по весу из баллона через иглу.

Порядок загрузки компонентов применяли всегда одинаковый: раствор КА, ТЭА, растворитель, мономер. Далее, реакционную смесь термостатировали и вводили раствор перекиси бензоила; температуру опыта поддерживали с точностью ±0,1°. При 20° конверсию оценивали по контракции, используя имеющиеся литературные данные для удельного веса мономера [10] и определив удельный вес полимера по методике, описанной в [11]. Сравнение степени конверсии, полученной гравиметрическим способом и по контракции, всегда давало хорошее совпадение. В интервале температур от 15 до —30° конверсию оценивали по сухому остатку. Процесс останавливали, выливая реакционную смесь в спирт, подкисленный HCl. Полимеры сушили при 45—50° в вакууме до постоянного веса. Вязкость определяли в циклогексаноне при 25°. Расчет коэффициента полимеризации производили по формуле [12]:

$$\bar{P} = 810[\eta]^{1,22}.$$

Результаты и их обсуждение

Вследствие того, что ВХ является слабым электронодонором, его комплексообразующая способность оказывается недостаточной для замедления взаимодействия между ациальной перекисью и ТЭА и генерирование свободных радикалов происходит с чрезвычайно большой скоро-

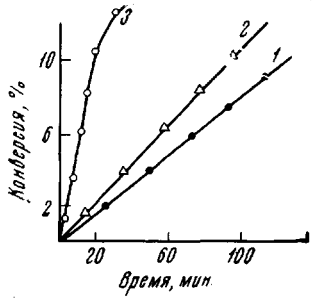

Рис. 1

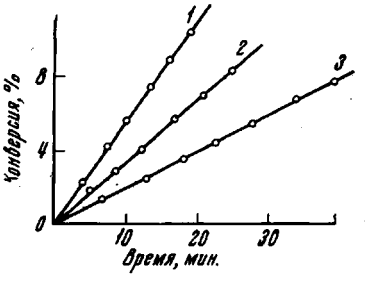

Рис. 2

Рис. 1. Полимеризация ВХ на системе ТЭА — КА — ПБ при 20°; растворитель — октан. Концентрации (*моль/л*):

ВХ = 2; ПБ = $1 \cdot 10^{-2}$; ТЭА = $2 \cdot 10^{-2}$; КА = 1. *1* — ЭА; *2* — CH_3CN; *3* — ДБЭ

Рис. 2. Типичный вид кинетических кривых при полимеризации ВХ в присутствии КА. Концентрация (*моль/л*):

ВХ = 2; ПБ = $2{,}5 \cdot 10^{-3}$; ТЭА = $5 \cdot 10^{-3}$; ЭА — от $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$; 20°; растворитель — октан. ЭА = $5 \cdot 10^{-3}$ (*1*); $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ (*2*) и $5 \cdot 10^{-2}$ (*3*)

стью. Это проявляется в быстром исчерпании процесса полимеризации, который останавливается при достижении 5—8%-ной конверсии *.

В качестве КА в настоящей работе были использованы *н*-дибутиловый эфир (ДБЭ), ацетонитрил и этилацетат (ЭА). Последние два соединения в известной мере моделируют акрилонитрил (АН) и винилацетат

* Контрольными опытами было показано, что ни само алюминийорганическое соединение, ни его комплекс с электронодонорным агентом в отсутствие перекиси не вызывают полимеризации ВХ. Установлено также, что в условиях эксперимента не происходит необратимого взаимодействия ТЭА с ВХ.

(ВА), полимеризация которых была изучена ранее [3—5]. На рис. 1 приведены кривые время — конверсия, полученные при полимеризации ВХ на системе ТЭА — КА — ПБ, из которых видно, что использование КА позволяет проводить эффективный процесс. Как следует из начальных участков кривых, наибольшая скорость имеет место при использовании ДБЭ, однако процесс быстро затухает; напротив, полимеризация в присутствии ЭА характеризуется невысокой начальной скоростью, но она сохраняет свое постоянное значение в течение длительного времени. Конверсия за сутки при прочих равных условиях составляет 26 и 38%

Таблица 1

Полимеризация ВХ на системе ТЭА — ЭА — ПБ ([ВХ] = 8 *моль/л*)

Температура полимеризации, °С	Концентрации, *моль/л*			Конверсия (%) за				[η]
	ТЭА	ПБ	ЭА	1 час	2 часа	4 часа	8 час.	
0	0,065	0,05	0,25	40,9	50,2	56,4	—	0,615
—20	0,05	0,05	0,05	—	—	23,6	38,0	1,065
	0,065	0,05	0,25	8,7	12,7	—	—	1,17
—40	0,1	0,1	0,1	—	—	9,3	14,8	0,98
	0,065	0,05	0,25	—	1,8	3,5	9,7	1,37

при использовании ДБЭ и ЭА, соответственно (условия аналогичны условиям, при которых получены данные рис. 1). Причину наблюдаемого явления, по-видимому, следует связать с различной комплексообразующей способностью исследуемых соединений, что приводит к быстрому исчерпанию системы в случае слабого электронодонора — простого эфира. Проведение процесса в присутствии ЭА позволяет осуществить полимеризацию ВХ в широком интервале температур и концентраций и синтезировать полимеры высокого молекулярного веса (табл. 1).

Для выяснения химизма действия КА были изучены кинетические закономерности полимеризации ВХ под влиянием системы ТЭА — ЭА — ПБ. Развитие этого исследования с использованием ЭА в качестве КА представляет общий интерес, так как позволяет сопоставить химизм акта инициирования в системах ТЭА — ЭА — ПБ и ТЭА — полярный мономер — ПБ. На рис. 2, в координатах время — конверсия, приведен типичный вид кинетических кривых. Для расчета кинетических порядков была использована стационарная скорость в начальном периоде (до 8%-ной конверсии). Зависимость скорости процесса от концентрации ЭА, ТЭА, ПБ и мономера представлена на рис. 3 *а* — *д*. Экспериментальные результаты позволяют записать выражение для общей скорости процесса в виде:

$$v_{\text{общ}} = k[\text{М}]^{1,3}\left\{\frac{[\text{ТЭА}]}{[\text{ЭА}]}\right\}^{0,5}[\text{ПБ}]^{0,25}. \qquad (1)$$

Имеющийся литературный материал дает основание считать реакцию комплексообразования между AlR_3 и электронодонорными соединениями (например, простыми эфирами, дипиридилом) равновесным процессом [13, 14]:

$$AlR_3 + \text{КА} \rightleftharpoons AlR_3 \cdot \text{КА}$$

Одинаковая абсолютная величина степенного показателя у ТЭА и ЭА (уравнение (1)), при условии существования ТЭА в мономерной форме в изученном концентрационном интервале [15]) показывает, что стехиометрия их взаимодействия отвечает реакции одного моля ТЭА с одним молем ЭА. Образование свободных радикалов в системе изучаемого типа могло явиться следствием реакции ПБ либо с незакомплексованной фор-

мой алюминийалкила, либо с комплексом ТЭА·ЭА:

$$\begin{array}{ccc} \text{ТЭА} + \text{ЭА} & \rightleftarrows & \text{ТЭА}\cdot\text{ЭА} \\ \downarrow \text{ПБ} & & \downarrow \text{ПБ} \\ 2\text{R}^{\cdot} & & 2\text{R}^{\cdot} \end{array}$$

Экспериментально установленная обратная зависимость скорости процесса от концентрации ЭА (рис. 3, *а*) свидетельствует о том, что из двух возможных направлений реакции реализуется процесс с незакомплексованной формой ТЭА.

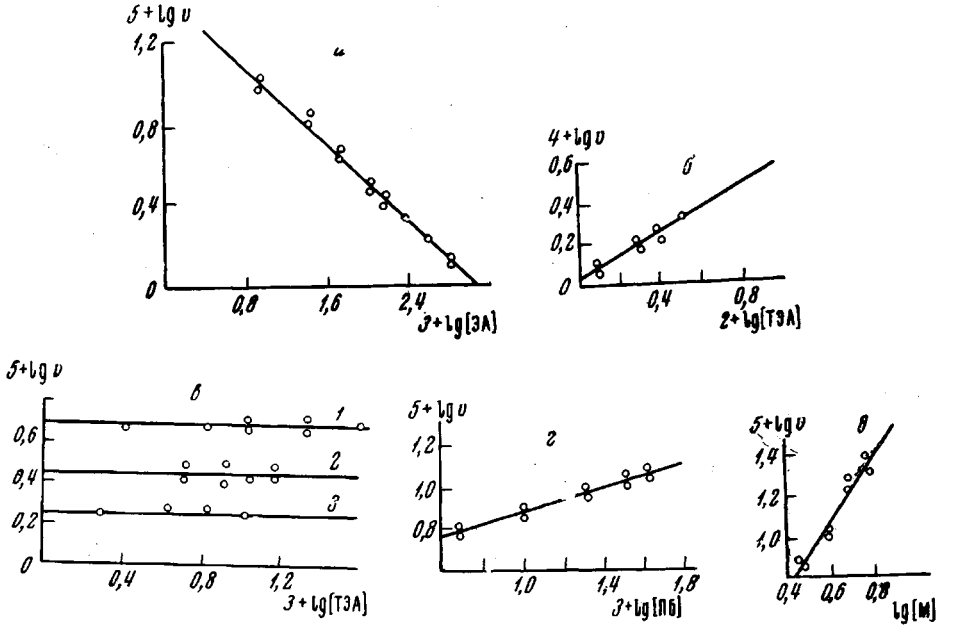

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации ВХ от концентрации

а — ЭА. Концентрация (*моль/л*): ВХ = 2; ТЭА = $5 \cdot 10^{-3}$; ПБ = $2{,}5 \cdot 10^{-3}$; 20°; растворитель — октан; *б* — ТЭА. Концентрация (*моль/л*): ВХ = 8; ПБ = $5 \cdot 10^{-3}$; ЭА = $5 \cdot 10^{-2}$, 20°; растворитель — октан; *в* — ТЭА, при постоянном отношении ЭА/ТЭА. Концентрация (*моль/л*): ВХ = 2; ПБ = $5 \cdot 10^{-3}$, 20°; растворитель — октан. Мольное отношение [ЭА] / [ТЭА]: *1* — 10; *2* — 20; *3* — 30, *г* — ПБ. Концентрация (*моль/л*): ВХ = 2; ТЭА = $5 \cdot 10^{-3}$; ЭА = $5 \cdot 10^{-2}$, 20°; растворитель — октан; *д* — мономера. Концентрация (*моль/л*): ТЭА = $5 \cdot 10^{-3}$; ПБ = $2{,}5 \cdot 10^{-3}$; ЭА = $5 \cdot 10^{-2}$, 20°; растворитель — октан

Из выражения зависимости обратного коэффициента полимеризации от скорости процесса:

$$\frac{1}{P} = \frac{1+\lambda}{2}\,\frac{k_0}{k_p^2}\,\frac{v}{[\text{M}]^2} + C_\text{M} + C_\text{L}\,\frac{[\text{L}]}{[\text{M}]}$$

найдено отношение константы обрыва к квадрату константы роста (рис. 4). Здесь C_M и C_L — константы передачи через мономер и растворитель соответственно; [L] и [M] — концентрации растворителя и мономера; λ — доля реакции диспропорционирования, которая принималась равной единице. Так как абсолютное значение λ для данной температуры для ВХ неизвестно, то это вносит ошибку в величину отношения констант $k_p / k_0^{1/2}$ максимум в $\sqrt{2}$. Вычисленное отношение $k_p / k_0^{1/2}$ найдено равным 0,1 (20°). В литературе отсутствуют прямые данные по определению этой величины при 20°. Из сопоставления значения $k_p / k^{1/2}$ равного 0,06, вычисленного на основании результатов работы [16], с соответствующей величиной, полученной в настоящем исследовании, следует, что они совпадают по порядку величины, чем подтверждается ра-

дикальная природа изучаемого процесса. Строго оценить значения констант передачи цепи через мономер и растворитель (в данном случае это четырехкомпонентная смесь) в рамках проведенного исследования не представляется возможным. Чисто качественно, исходя из значений начальных ординат, можно утверждать, что эти величины велики.

Зависимость константы скорости процесса от температуры показана на рис. 5. На основании этих данных суммарная энергия активации

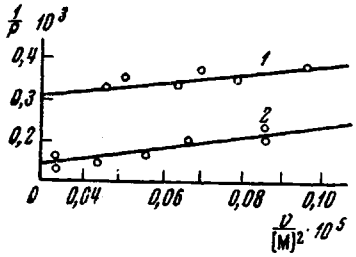

Рис. 4

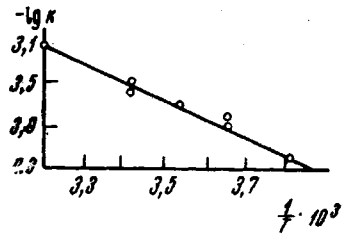

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость обратного коэффициента полимеризации ВХ от скорости процесса при 20° [М] (*моль/л*): *1* — 2; *2* — 4

Рис. 5. Зависимость константы скорости полимеризации ВХ от обратной температуры (система ТЭА — ЭА — ПБ)

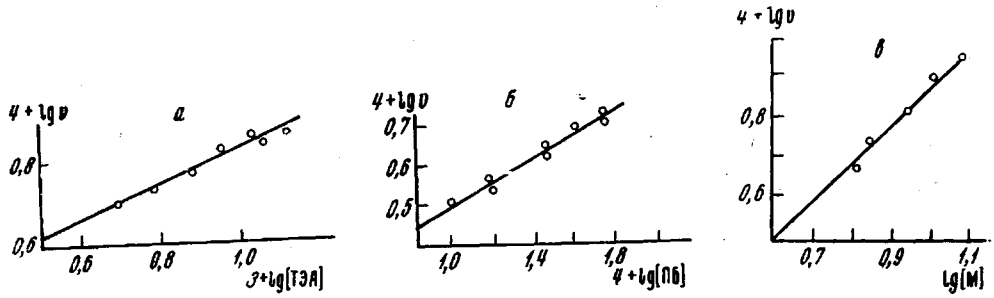

Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации ВХ от концентрации

а — ТЭА в отсутствие КА. Концентрация (*моль/л*): ВХ = 8; ПБ = $2{,}5 \cdot 10^{-3}$, 0°; растворитель — октан; *б* — ПБ в отсутствие КА. Концентрация (*моль/л*): ВХ = 8; ТЭА = $5 \cdot 10^{-3}$, 0°; растворитель — октан; *в* — мономера в отсутствие КА. Концентрация (*моль/л*): ТЭА = $5 \cdot 10^{-3}$; ПБ = $= 2{,}5 \cdot 10^{-3}$, 0°; растворитель — октан

оценена в $8{,}8 \pm 0{,}8$ *ккал/моль*, что существенно ниже, чем соответствующие величины, получаемые при использовании обычных радикальных инициаторов.

Обращает на себя внимание необычная для радикального процесса зависимость скорости от концентрации ПБ (порядок 0,25). Следует отметить, что скорость полимеризации ВА и АН под влиянием системы ТЭА — ПБ характеризуется выражением [3, 5]:

$$v_{\text{общ}} = k[\text{М}]^{1,2}[\text{ТЭА}]^{0,5}[\text{ПБ}]^{0,5} \qquad (2)$$

Дробный порядок скорости процесса по концентрации ПБ, полученный при проведении полимеризации в присутствии ЭА, свидетельствует о многостадийности акта образования свободных радикалов в данном случае и о его отличии от соответствующей реакции в системе ТЭА — полярный мономер — ПБ.

Представлялось интересным выяснить, каким закономерностям подчиняется полимеризация ВХ в отсутствие комплексообразующего соединения, т. е. не вызваны ли наблюдаемые зависимости присутствием ЭА. Полимеризация ВХ в отсутствие КА имеет ряд особенностей: она может

быть осуществлена с измеримой скоростью лишь при температуре, близкой к 0° и концентрации мономера не меньше 6 *моль/л*, что лишний раз подтверждает незначительную комплексообразующую способность ВХ. Концентрация компонентов инициатора должна находиться в интервале от $1 \cdot 10^{-3}$ до $3—5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*. Ниже этого предела процесс не идет, а выше — концентрация свободных радикалов настолько велика, что происходит образование только олигомеров; это проявляется в значительной контракции без видимого образования полимера. Соблюдение всех этих условий позволяет осуществить полимеризацию на 5—8%. Процесс характеризуется чрезвычайно высокой скоростью, на 1,5—2 порядка превышающей скорость в присутствии ЭА. Зависимость скорости процесса от концентрации компонентов инициирующей системы и от концентрации мономера приведена на рис. 6, *а — в*.

Изменение суммарной константы с температурой, измеренное в интервале 15 — —30°, представлено на рис. 7. Суммарная энергия активации, вычисленная на основании этих данных, составляет $2{,}4 \pm 0{,}7$ *ккал/моль*.

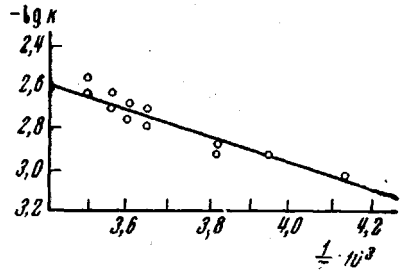

Рис. 7. Зависимость константы скорости полимеризации ВХ от обратной температуры (система ТЭА — ПБ)

Установленная зависимость общей скорости процесса от концентрации компонентов инициатора и от концентрации мономера может быть записана в виде:

$$v_{общ} = k[М]^{1,2}[ТЭА]^{0,5}[ПБ]^{0,25} \qquad (3)$$

Это выражение аналогично зависимости, установленной при проведении процесса в присутствии ЭА (уравнение (1)); следовательно, единственная функция КА заключается в уменьшении концентрации свободного алюминийалкила вследствие образования комплекса. Суммарные константы процесса, проведенного в отсутствие (k') и в присутствии ЭА (k), отличаются друг от друга на величину, пропорциональную множителю, включающему константу равновесия реакции (K) *:

$$ТЭА + ЭА \overset{K}{\rightleftarrows} ТЭА \cdot ЭА$$

$k = \dfrac{(2fk_{ин})^{1/2}}{K^{1/2}} \cdot \dfrac{k_p}{k_0^{1/2}}$ в присутствии ЭА и

$k' = (2fk_{ин})^{1/2} \cdot \dfrac{k_p}{k_0^{1/2}}$ в отсутствие ЭА

Таблица 2

Скорость процесса полимеризации ВХ при 0° в присутствии и отсутствие ЭА

$[ПБ] \cdot 10^2$, *моль/л*	$v \cdot 10^5$, *моль/л·сек*	lg k
В присутствии ЭА (концентрация (*моль/л*): ТЭА = $2{,}53 \cdot 10^{-2}$; ЭА = 0,2; ВХ = 2)		
2	4,50	—3,862
1,5	4,11	—3,861
1	3.78	—3,863
	Среднее — 3,862	
В отсутствие ЭА (концентрация (*моль/л*): ТЭА = $6{,}36 \cdot 10^{-2}$; ВХ = 8)		
0,5	53,1	—2,685
0,3	45,7	—2,694
0,2	40,9	—2.700
0,1	32,4	—2,725
	Среднее — 2,704	

K легко может быть вычислена из скорости процесса, проведенного с ЭА и в его отсутствие. Данные, использованные для расчета, приведены в табл. 2. K, вычисленная подобным образом, найдена равной 210 *л/моль* при 0°.

Исходя из полученных величин суммарной энергии активации и используя литературное значение ($E_p - {}^1/_2 E_0$) равное 1,5 *ккал/моль*

* Нет основания считать, что величина эффективности f различна для случая полимеризации в отсутствие и в присутствии КА.

[16, 17], можно получить энергию активации реакции инициирования [$E_{ин}$] в отсутствие и в присутствии ЭА *. Эти величины составили 1,8 и 14,6 *ккал/моль*, соответственно. Такое колоссальное различие в $E_{ин}$ связано с тем, что в отсутствие ЭА эта величина является характеристикой взаимодействия свободного алюминийалкила с перекисью **. В присутствии ЭА $E_{ин}$, в свою очередь, является величиной суммарной, состоящей из собственно энергии активации инициирования и теплоты равновесной реакции, т. е. $E_{ин} = E_{собст} + \Delta H$. Найденное из этого равенства значение ΔH равно 12,8 *ккал/моль* ***.

Обратимся к вопросу, каков механизм акта инициирования в условиях взаимодействия незакомплексованного алюминийалкила с ПБ. Основываясь на сведениях, полученных при изучении взаимодействия ТЭА и ПБ в модельных условиях [2], а также на экспериментально установленной зависимости общей скорости процесса от концентрации компонентов инициирующей системы, показанной в настоящем исследовании, можно представить последовательность реакций, приводящих к образованию свободных радикалов:

$$2\,\text{ТЭА} + \text{ПБ} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [C_6H_5{-}\overset{\displaystyle Al(C_2H_5)_3}{\overset{\vdots}{\underset{\displaystyle O}{\overset{|}{C}}}} \rightleftharpoons O\ldots O \rightleftharpoons \overset{\displaystyle Al(C_2H_5)_3}{\overset{\vdots}{\underset{\displaystyle O}{\overset{|}{C}}}}{-}C_6H_5] \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}}$$

$$\rightleftharpoons 2\,[Al(C_2H_5)_3 \cdot C_6H_5COO]^{\cdot} \xrightarrow[\text{медленно}]{k_{ин}} 2\,Al(C_2H_5)_2OOCC_6H_5 + 2^{\cdot}C_2H^{\omega}$$

Здесь k_1 и k_2 константы равновесия промежуточных стадий; скорость процесса определяется распадом радикала с четырехкоординационным алюминием на свободный алкильный радикал и диэтилалюминийбензоат. Отсюда зависимость скорости инициирования от концентрации компонентов инициирующей системы запишется в виде:

$$v_{ин} = k'^{1/2}_{ин}[\text{ТЭА}][\text{ПБ}]^{0,5} \quad (\text{при условии } k_1 \ll k_{-1}),$$

где

$$k_{ин}' = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot k_{ин}$$

В начальной стадии процесса, когда равновесная концентрация компонентов инициирующей системы не очень сильно отличается от исходной, принимая бимолекулярный механизм обрыва цепей, типичный для радикального процесса, и быстро устанавливающееся стационарное состояние, приходим к выражению зависимости общей скорости процесса от концентрации алюминийалкила и перекиси, показанному экспериментально (уравнения (1) и (3)).

Интересным представляется сопоставить установленную в настоящем исследовании роль комплексообразующего соединения с ролью полярного мономера в акте инициирования. Как следует из самого факта полиме-

---

* В литературе имеется и другое значение ($E_p - {}^1/_2E_0$), равное 5,0 *ккал/моль* [18]. Использование этой величины для расчета приводит к отрицательному значению $E_{ин}$.

** Как мы уже отмечали, ВХ в условиях эксперимента способен образовывать в незначительной мере комплекс с ТЭА. Таким образом, вычисленное значение $E_{ин}$ и в этом случае не отвечает истинной энергии активации взаимодействия ТЭА с ПБ. Однако это различие не может быть большим, так как $E_{ин}$, определенная в этих условиях, сама является малой величиной.

*** По принятой последовательности загрузки компонентов (см. экспериментальную часть) реакция ТЭА + ЭА происходит до полимеризации, таким образом, тепло, выделяющееся при этом процессе, не вносит искажения в фиксируемую суммарную энергию активации полимеризации и в вычисленные из нее величины.

ризации полярных мономеров (М), например, винилацетата, их функция как полярных агентов отлична от действия КА. Если полагать, что константы равновесия реакций:

$$\text{ТЭА} + \text{КА} \overset{k'}{\rightleftharpoons} \text{ТЭА}\cdot\text{КА}$$

и

$$\text{ТЭА} + \text{М} \overset{k}{\rightleftharpoons} \text{ТЭА}\cdot\text{М}$$

близки друг к другу, и так как концентрация полярного мономера примерно на 2—3 порядка больше, чем используемая концентрация КА, то это должно приводить к ничтожному содержанию незакомплексованного алюминийорганического соединения (в случае полярного мономера) и процесс будет развиваться с очень малой скоростью. Сравнение скорости полимеризации ВХ под влиянием системы ТЭА — КА — ПБ и ВА под влиянием системы ТЭА — ПБ [3] показывает, однако, что скорости того и другого процессов вполне сопоставимы. Далее, как уже отмечалось, выражение для общей скорости имеет различный вид, в зависимости от того используется ли в качестве полярного агента комплексообразующее соединение или полярный мономер (уравнения (1) и (2)). Эти данные дают основание полагать, что роль полярного мономера в акте инициирования является более сложной, чем простое комплексообразование по полярной группе [6].

Видимо, двойная связь также не остается индифферентной при этом взаимодействии, что находит свое отражение в последующей реакции с ПБ. Замена полярного мономера комплексообразующим соединением приводит к возможности использовать системы типа AlR_3 — ацильная перекись для осуществления процесса полимеризации малополярных мономеров, но механизм акта инициирования в том и другом случае не является тождественным.

Авторы выражают глубокую признательность Х. С. Багдасарьяну за интерес, проявленный к работе.

Выводы

1. Изучена полимеризация винилхлорида под влиянием системы $Al(C_2H_5)_3$ — перекись бензоила в отсутствие и в присутствии комплексообразующих агентов. Показано, что эффективный процесс имеет место только в присутствии электронодонорных соединений. Определены кинетические параметры процесса, отношение констант скорости роста и обрыва и суммарная величина энергии активации.

2. Установлено, что акт образования свободных радикалов в системах типа: алюминийалкил — полярный агент — ацильная перекись состоит во взаимодействии свободного алюминийорганического соединения с ацильной перекисью. Роль комплексообразующего соединения заключается в уменьшении действующей концентрации алюминийалкила, что способствует генерированию радикалов во времени.

3. Вычислены константа равновесия (при 0°) и теплота реакции $Al(C_2H_5)_3$ с этилацетатом.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, П. И. Долгопольская, Л. И. Веселова, Высокомолек. соед., 6, 413, 1964.
2. Е. Б. Миловская, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова. Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1093.
3. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Высокомолек. соед., 6, 1035, 1964.
4. Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская, Высокомолек. соед., 7, 670, 1965.
5. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Высокомолек. соед., А9, 1128, 1967.

6. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Л. В. Замойская, J. Polymer Sci., C16, 899, 1967.
7. Е. Л. Копп, Е. Б. Миловская, Тезисы XIV конференции ИВС АН СССР, 1967, стр. 20.
8. А. Вайсбергер, Э. Проскауер, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
9. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, Докл. АН СССР, 128, 309, 1959.
10. Мономеры, Сб. статей, Изд-во иностр. лит., 1951.
11. ASTM Standart on Plastics, 1958, p. 20.
12. H. S. Mickley, A. S. Michaels et al., J. Polymer Sci., 60, 121, 1962.
13. K. H. Thiele, Brüser, Ztsch. anorg. allgm. Chem., 345, 194, 1966.
14. Y. Takashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 612, 1967.
15. E. Hoffman, Liebig's Ann. Chem., 629, 104, 1960.
16. G. Burnett, W. Wright, Proc. Roy. Soc., 221, 28, 1954.
17. F. Danusso, D. Yianesi, Chim. e Ind., 37, 695, 1955.
18. Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 25, 823, 1951.

VINYLCHLORIDE POLYMERIZATION INITIATED WITH SYSTEM $Al(C_2H_5)_3$— BENZOYL PEROXIDE AND ROLE OF COMPLEXING COMPOUNDS IN THE REACTION

E. L. Kopp, E. B. Milovskaya

Summary

Catalytic system based on $Al(C_2H_5)_3$ (ATE) and benzoyl peroxide (BP) with complexing compounds is effective for vinylchloride polymerization in wide temperature and concentration range (without complexing compounds the system is practically inactive). Kinetics of polymerization in presence of ATE — BP and ATE — ethylacetate (EA) — BP have been studied. The role of complexing compound consists in reducing of free ATE concentration that causes decrease of reaction rate between the components of initiator. Total activation energies in presence and in absence of EA are 8,8 and 2,4 kcal/mole. Determined values heat of reaction and equilibrium constant for reaction ATE + EA $\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons$ ATE·EA are 12,8 kcal/mole and 210 l/mole at 0° C.