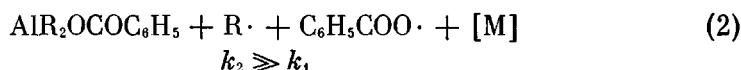
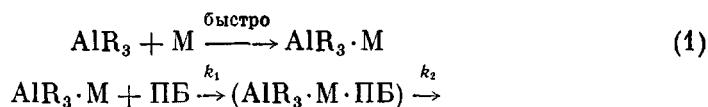


УДК 541.64:546.621/623:541.459

К МЕХАНИЗМУ АКТА ИНИЦИРОВАНИЯ В СИСТЕМАХ
АЛКИЛ АЛЮМИНИЯ — АЦИЛЬНАЯ ПЕРЕКИСЬ — ПОЛЯРНЫЙ
МОНОМЕР

Л. В. Замойская, С. И. Виноградова, Е. Б. Миловская

Результаты, полученные при изучении кинетики полимеризации винилацетата (ВА) и акрилонитрила (АН) под влиянием системы AlR_3 (R — этил или изобутил) — ацильная перекись (перекись бензоила (ПБ)) и дициклогексилпероксидикарбонат (ПК) привели к представлениям о том, что в инициировании принимают участие все реагирующие соединения, в том числе и полярный мономер (в функции электронодонорного соединения). На основании данных, полученных в модельных условиях, в сочетании с исследованиями кинетики полимеризации мы предположили, что образование свободных радикалов описывается уравнениями (1) — (2) [1]



Это представление равнозначно утверждению, что промежуточная стадия возникновения свободных радикалов подобна S_N2 реакции и заключается в вытеснении одного электронодонорного соединения (полярного мономера) из его комплекса с AlR_3 другим, более сильным комплексообразователем — ацильной перекисью, а далее взаимодействие протекает между незакомплексованной формой алюминийорганического соединения и перекисью, точно таким же образом, как это имеет место в модельных условиях. Однако высказываемые представления не подтвердились дальнейшими исследованиями, в которых комплексообразующая функция полярного мономера — ВА — моделировалась способностью полярного соединения — этилацетата (ЭА) [2, 3]. Как следовало из этих результатов, образование свободных радикалов в присутствии ЭА происходит по типу реакции S_N1 , т. е. является следствием взаимодействия незакомплексованной формы алюминийорганического соединения с перекисью. Однако в присутствии ВА в образовании свободных радикалов участвует закомплексованная форма алюминийалкила *. Отсюда вытекало, что роль полярного мономера в стадии инициирования не ограничивается только

* Показано изучением полимеризации винилхлорида под влиянием системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — ПБ в присутствии каталитических количеств ЭА или ВА.

образованием комплекса по полярной группе и что функция мономера в этом процессе более сложна, чем это описывается реакциями (1), (2). Поэтому нам представлялось целесообразным для суждения о тонких деталях стадии инициирования процесса полимеризации полярных мономеров расширить круг исследованных мономеров, имея в виду изучение кинетических закономерностей полимеризации, установление влияния природы мономера и алкила в алюминийорганическом соединении на энергетику процесса, а также оценить природу концевых групп в полимере. При исследовании кинетики полимеризации в качестве мономера использовали метилметакрилат (ММА), инициирующими системами служили $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ — ПБ, $\text{Al}(\text{C}_2\text{M}_5)_3$ — ПБ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — ПК*.

Экспериментальная часть

Подготовка реагентов и общая методика работы описаны ранее [5]. Мономер отмывали от стабилизатора 2%-ным раствором щелочи, сушили безводным MgSO_4 , перегоняли в вакууме, отбирая фракцию $21,5-22,5^\circ / 20-22 \text{ мм}$; далее сушили гидриром кальция и переконденсировали в вакууме. Непосредственно перед опытом проводили форполимеризацию с использованием системы $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ — ПБ. Храстили мономер в сосуде Шленка под аргоном. $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ — очищали перегонкой в вакууме; использовали фракцию, кипящую при $43^\circ / 1 \text{ мм}$. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — товарный продукт, дополнительно не очищали. В работе использовали растворы алюминийал-

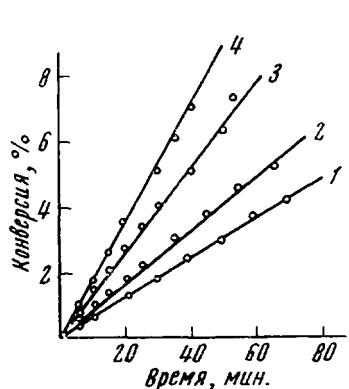


Рис. 1

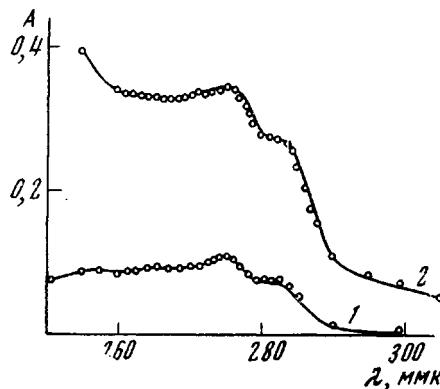


Рис. 2

Рис. 1. Типичный вид кинетических кривых; 0° , растворитель октан
Концентрация, моль/л: MMA — 8,5; ПБ — $2 \cdot 10^{-2}$; $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 \cdot 10^2$ — 2 (1), 3 (2), 5 (3), 6 (4);
Рис. 2. Спектры полимеров MMA, полученных с использованием ПБ (1) и системы ПБ + $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (2)

килов в октане; концентрацию определяли в соответствии с [6]. Реакцию останавливали, охлаждая содержимое дилатометра до $-60-70^\circ$, полимер осаждали в раствор метанола, подкисленный соляной кислотой, промывали на фильтре Шотта метанолом и сушили в вакууме. В кинетических опытах скорость рассчитывали для начального участка кривой время — конверсия при глубине процесса не более 10—15%. Вид кинетических кривых приведен на рис. 1. Для определения молекулярного веса M полимер переосаждали из раствора в хлороформе в метанол, вязкость определяли в хлороформе при 20° . Молекулярный вес рассчитывали по формуле $[\eta] = -0,485 \cdot 10^{-4} M^{0,8}$, предложенной для низкотемпературного полимера [7]. Концевые группы в полимере определяли с помощью спектрофотометра СФД-2. Спектры полимеров снимали в растворе хлороформа. Для расчета содержания бензоатных групп пользовались формулой $A = \varepsilon c V$, где A — оптическая плотность, ε — коэффициент экстинкции, c — концентрация, моль/л, V — объем, в нашем случае равный единице. Для величины ε использовали экстинкцию этилбензоата; при $\lambda_{\max} = 273 \text{ мкм}$ $\lg \varepsilon = 2,97$ [8]. У полимеров λ_{\max} несколько сдвинута и приходится на 275—276 мкм. Вид спектров полимеров MMA, полученного с различными инициаторами, приведен на рис. 2.

* Возможность полимеризации MMA под влиянием систем указанного типа, показана в [4].

До постановки кинетических опытов было выяснено, что взаимодействие между MMA и $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ ограничивается только образованием комплекса по карбонильной группе мономера.

В выбранном концентрационном и температурном режиме необратимого взаимодействия практически не происходит, и концентрация алюминий-органического компонента остается неизменной. Последнее было доказано тем, что при концентрации $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, равной 0,645 моль/л, мольном отношении MMA / $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3 = 100$ и 0° , через 1 час выдержки системы сохраняется 99, а через 4 часа — 94% исходной концентрации алюминийорганического компонента.

Результаты опытов и их обсуждение

Кинетика полимеризации MMA. В табл. 1 приведены данные полимеризации MMA с использованием систем типа алюминийалкил — ацильная перекись. Как видно из этих результатов, все изученные системы являются эффективными для полимеризации. Процесс развивается при низкой температуре и даже при -40° протекает с высокой скоростью. Обращает на себя внимание сравнительно низкий молекулярный вес у всех полученных полимеров; возможные причины этого явления будут рассмотрены ниже.

Кинетика полимеризации MMA детально изучена для системы $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ — ПБ при 0° . Как следует из рис. 3, зависимость скорости процесса от концентрации компонентов инициирующей системы и мономера описывается выражением

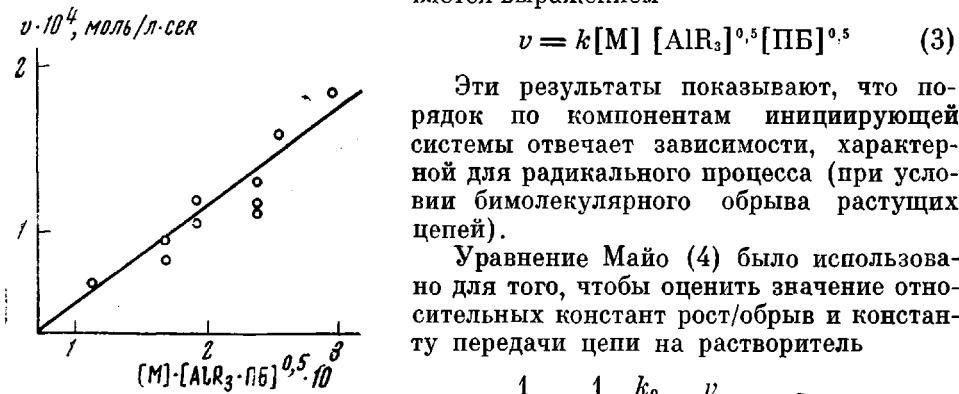


Рис. 3. Зависимость скорости процесса от концентрации компонентов инициирующей системы и мономера

Эти результаты показывают, что порядок по компонентам инициирующей системы отвечает зависимости, характерной для радикального процесса (при условии бимолекулярного обрыва растущих цепей).

Уравнение Майо (4) было использовано для того, чтобы оценить значение относительных констант рост/обрыв и константу передачи цепи на растворитель

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{2} \frac{k_0}{k_p^2} \frac{v}{[M]^2} + C_m + C_p \frac{\text{растворитель}}{[M]} + C_i \frac{[И]}{[M]} \quad (4)$$

Здесь k_0 и k_p — константы обрыва и роста соответственно; C_m , C_p и C_i — константы передачи цепи на мономер, растворитель и инициатор *.

Из данных, приведенных на рис. 4, отношение $k_p / k_0^{1/2}$ найдено равным $0,95 \cdot 10^{-2}$, что достаточно заметно отличается от величины этого отношения, оцененного в работе [9, 10] и равного $3,69 \cdot 10^{-2}$. Ниже мы остановимся на одной из возможных причин наблюдаемого различия. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, отвечает сумме $C_m + C_p \frac{\text{растворитель}}{[M]}$ и со-

ставляет $0,1 \cdot 10^{-4}$. Без большой погрешности можно пренебречь величиной передачи цепи на мономер ($1 \cdot 10^{-5}$ при 60° [11]); в этом случае константа передачи на растворитель (октан) составит $0,9 \cdot 10^{-4}$. Отсутствие в литературе значения для этой величины не позволяет оценить степень ее точности, однако порядок представляется вполне разумным. Ее можно сопо-

* В [9] доля реакции диспропорционирования λ оценена в 0,43 при 60° , поэтому без большой ошибки можно принять, что при $0^\circ \lambda = 0$.

Таблица I

Полимеризация MMA с использованием систем AlR_3 — ацильная перекись
(Растворитель — октан)

Инициирующая система	Концентрация, моль/л			T, °C	Время, мин.	Выход, %	$M \cdot 10^{-3}$
	мономер	перекись $\cdot 10^2$	$\text{AlR}_3 \cdot 10^2$				
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — ПК	9,5	1,00	2,50	0	80	7,4	27,1
	9,3	1,00	4,75	-15	90	13,2	45,4
	7,5	2,35	6,80	-30	140	13,2	36,7
	8,0	5,00	9,80	-40	130	18,8	43,6
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — ПБ	9,2	2,50	2,50	0	155	7,0	—
	9,6	2,50	2,50	-10	145	5,5	—
	9,4	2,50	2,50	-20	240	3,4	39,4
$\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ — ПБ	8,4	3,90	3,90	0	75	8,5	24,2
	8,8	2,55	2,55	-10	175	5,7	35,5
	9,2	4,95	4,95	-20	210	4,9	79,0
$\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$	9,5	—	6,00	0	360	1,0	—

ставить с C_p , известной для циклических и ароматических углеводородов. Так, например, для толуола и метилциклогексана C_p составляет $0,5 \cdot 10^{-4}$ и $0,2 \cdot 10^{-4}$ при 80° соответственно * [12]. Таким образом, в рассматриваемом процессе получение полимеров со сравнительно небольшим молекулярным весом можно связать лишь с участием компонентов инициирующей системы в реакции передачи цепи, как это было установлено для ВА

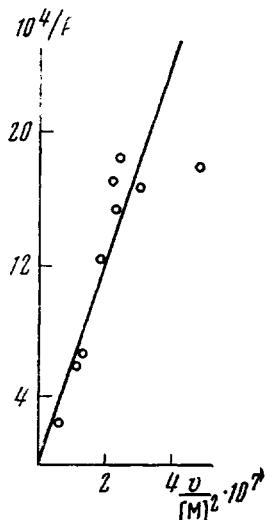


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость обратной степени полимеризации от скорости процесса

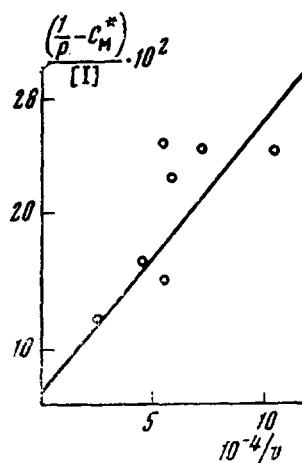


Рис. 5

Рис. 5. Расчет передачи цепи на инициатор

в [13]. Так как передача цепи на ПБ при полимеризации MMA отсутствует [14], то наблюдаемый эффект — результат реакции растущего радикала с алюминийорганическим компонентом, точнее, с комплексом алюминийалкилмономер ($\text{AlR}_3 \cdot M$). Константа передачи цепи на $\text{AlR}_3 \cdot M$ опре-

* У этих углеводородов энергия отрыва H-атома достаточна близка к соответствующей величине у октана.

делена из уравнения (4), преобразованного в

$$\frac{\frac{1}{P} - C_m^t}{[I]} = \frac{k}{V} + \frac{C_n}{[M]} \quad (5)$$

Здесь C_m^t — сумма $C_p \frac{[\text{растворитель}]}{[M]} + C_m$. На рис. 5 показаны экспериментальные результаты, из которых C_n найдено равным 0,6. Эта величина приближается по своему значению к таковой для веществ, известных как весьма эффективные агенты передачи цепи; так для $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ она составляет 0,67 при 60° [11]. Установленный факт совпадает с имеющимися в литературе данными, где показана высокая активность алкилов алюминия как агентов передачи цепи при радикальной полимеризации [15, 16]. Полученные результаты дают возможность понять причину образования полимеров MMA низкого молекулярного веса и свидетельствуют о невозможности использования систем на основе алкилов алюминия, если требуется получить полимер высокого молекулярного веса при скорости процесса, обычной при радикальном инициировании.

Как было отмечено выше, найденное значение $k_p / k_0^{1/2}$ заметным образом отличается от приведенного в литературе. Причину подобного отклонения можно видеть в том, что вследствие значительной передачи цепи на инициатор изменяется не истинное значение относительных констант, а сложная величина $\frac{k_0}{k_p^2} + C_n \frac{[I]^{1/2} k_0^{1/2}}{k_p k_n^{1/2}}$. Если использовать найденное значение константы передачи цепи на инициатор, то исправленное отношение $k_p / k_0^{1/2}$ составит $1,7 \cdot 10^{-2}$, т. е. высказанное предположение о причине наблюдаемого отклонения вполне правдоподобно.

О механизме акта инициирования при полимеризации полярных мономеров. Зависимость между скоростью процесса и концентрацией компонентов инициирующей системы, установленная в настоящем исследовании, полностью отвечает зависимостям, найденной при полимеризации ВА и АН [1]. Это дает основание утверждать, что акт образования свободных радикалов под влиянием систем AlR_3 — перекись — полярный мономер является однотипным. Представлялось интересным оценить вклад каждого из реагирующих соединений (мономера, алюминийалкила и перекиси) в энергию активации инициирования E_n .

На примере полимеризации MMA установлено влияние перекиси и природы алкила в AlR_3 на величину E_n , которую вычисляли из выражения

$$E_c = \frac{1}{2} E_n + (E_p - \frac{1}{2} E_0) *,$$

где E_c — суммарная энергия активации.

На рис. 6 представлена зависимость константы скорости реакции от обратной температуры. Значение E_c и полученные из нее величины E_n приведены в табл. 2, в которую, для сопоставления включены сведения для ВА и АН [5, 18, 19]. Как следует из результатов настоящего исследования, E_n тем меньше, чем больше константа скорости распада перекиси ПБ и ПК [20, 21], что полностью согласуется с фактами, установленными ранее при полимеризации ВА [18].

Интересно рассмотреть причины влияния природы алкильной группы в алюминийорганическом соединении на величину E_n . Можно было полагать, что найденный эффект связан с прочностью связи $\text{Al}-\text{C}$, различной для $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. К сожалению, в литературе отсутствуют данные для второго соединения. Сведения, имеющиеся для дру-

* Для MMA принимали $E_p - 1/2 E_0 = 4,5 \text{ ккал/моль}$ [17].

сих элементоорганических соединений, весьма малочисленны и противоречивы [22, 23], а отсутствие монотонной зависимости прочности связи $M - C$ от природы алкила, исключает возможность ее оценки в изобутильной группе, исходя из таковой в этильной группе. Можно полагать, однако, что эти величины достаточно близки, или что для $Al(iso-C_4H_9)_3$ прочность связи $Al - C$ несколько меньше*. При существовании прямой

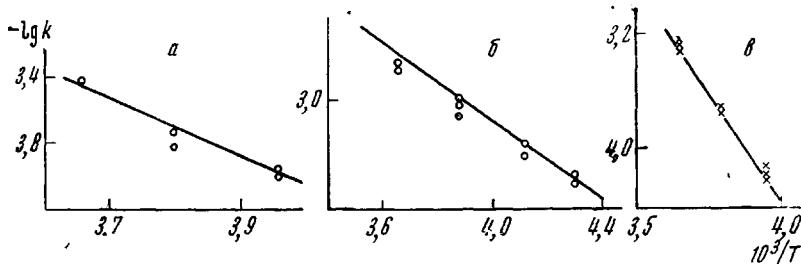


Рис. 6. Зависимость константы скорости процесса от обратной температуры систем $Al(C_2H_5)_3 - PB$ (a), $Al(C_2H_5) - PB$ (b) и $Al(iso-C_4H_9)_3 - PB$ (c)

зависимости между прочностью связи $Al - C$ и E_a последняя величина должна быть меньше для соединения менее прочного. В действительности мы наблюдаем обратное явление: E_a заметно больше для изобутильного производного. Можно представить иную причину наблюданной зависимости. Как известно, алюминийалкилы являются кислотами Льюиса. Низшие члены этого ряда и алюминийалкилы с неразветвленной цепью, видимо, вследствие отсутствия заметных стерических препятствий, обладают

Таблица 2
Энергия активации реакции полимеризации полярных мономеров

Мономер	Инициирующая система	$E, \text{ ккал/моль}$		Литература
		E_c	E_a	
MMA	$Al(C_2H_5)_3 - PB$	8,6	8,2	
	$Al(C_2H_5)_3 - PK$	6,0	3,0	
	$Al(iso-C_4H_9)_3 - PB$	13,8	18,6	
BA	$Al(C_2H_5)_3 - PB$	12,1	15,8	[5]
	$Al(C_2H_5)_3 - PK$	10,6	12,8	[18]
AH	$Al(C_2H_5)_3 - PB$	14,0	19,2	[19]

более ярко выраженной активностью (как кислоты Льюиса), о чем свидетельствует, в частности, их способность к димеризации. Таким образом, наблюданное увеличение E_c и E_a для системы на основе изобутильного производного симбатно уменьшению его льюисовской кислотности.

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, природа мономера оказывает огромное влияние на энергетику процесса, и для MMA E_a заметно меньше, чем для BA и AH. В рамках кинетической схемы (уравнения (1), (2)), можно рассмотреть два альтернативных объяснения наблюданного влияния природы мономера. Одно из них — реализация процесса образования свободных радикалов по типу механизма S_N2 . С этим, однако, помимо отмеченного выше, не согласуется ряд и других экспериментальных фактов, установленных в настоящее время.

Так, для всех изученных полярных мономеров зависимость скорости процесса от концентрации компонентов инициирующей системы выражается уравнением (3), что дает основание представить образование свобод-

* Подобное представление высказывается по аналогии с закономерностями, существующими для углеводородов с разветвленной и неразветвленной цепью.

ных радикалов как результат взаимодействия AlR_3 с перекисью в отношении 1:1 (уравнение (2)). В отличие от этого, в модельных условиях, в отсутствие мономера на примере ассоциированной ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) и неассоциированной ($\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$) форм алкила алюминия было установлено, что стехиометрия взаимодействия отвечает отношению $\text{Al}:\text{ПБ} = 2:1$ [24, 25]. Естественной является постановка вопроса, почему в условиях полимеризации, т. е. при взаимодействии комплекса $\text{AlR}_3 \cdot M$ с ПБ, достаточно реакции по одной карбонильной группе перекиси для того, чтобы произошел распад перекисного соединения. Как установлено в модельных условиях, взаимодействие алкилов алюминия с перекисью бензоила сопровождается образованием только свободных алкильных, но не бензоатных радикалов [25]. На примере MMA показано, что в полимере в качестве концевых групп имеются также и бензоатные (рис. 2). Отсутствие реакции передачи цепи на перекись при полимеризации MMA известно [14], в связи с чем происхождение бензоатных групп следует целиком связать только с инициированием *.

Таблица 3

Молекулярный вес полимеров, образующихся под действием системы
 $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{ПБ}$

Инициирующая система	$T, ^\circ\text{C}$	$c \cdot 10^6 \text{ моль}/1^2$	$M \cdot 10^{-4}$	
			по концевым группам *	из данных по вязкости **
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{ПБ}$	0	3,0	33,3	5,6
		9,0	11,0	2,4
ПБ	70	5,6	23,8	29,8

* При расчете молекулярного веса по концевым группам принимали, что обрыв осуществляется рекомбинацией. Средневязкостный молекулярный вес рассчитывали по [7].

** Принимали, что при обрыве имеют место рекомбинация и диспропорционирование в равной мере. Средневязкостный молекулярный вес рассчитывали по формуле $\lg P_{\eta} = 3,261 + 1,256 \lg [\eta]$.

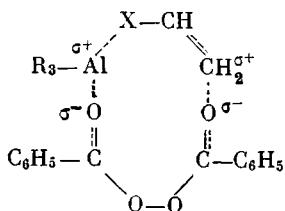
Мы использовали полученную величину концентрации бензоатных групп для расчета молекулярного веса M и сопоставили последний с M , рассчитанным из данных по вязкости. Результаты приведены в табл. 3.

При достаточно хорошем совпадении величины молекулярного веса, рассчитанного по бензоатным группам и из данных по вязкости для полимера, полученного только с ПБ, обращает на себя внимание очень значительное расхождение этих величин (примерно на полпорядка) для полимеров, полученных с использованием систем на основе ПБ. Как показано, при кинетическом исследовании полимеризации MMA имеет место существенная передача цепи на комплекс алюминийалкил — мономер. Данные, приведенные в табл. 3, подтверждают заметную роль реакции передачи цепи, причем именно на алюминийорганический компонент.

Сумма приведенных фактов показывает отличие химизма акта образования свободных радикалов в процессе полимеризации и в модельных условиях. Нам представляется, что объяснение наблюдаемым закономерностям можно найти, если предположить, что при образовании комплекса $\text{AlR}_3 \cdot M$ (за счет электронодонорного атома — азота или кислорода) в остальной части молекулы мономера происходит сдвиг электронного облака по направлению к акцептору электронов — AlR_3 , в результате которого двойная связь в мономере приобретает частично положительный заряд. Подобное «возбуждение» мономера приводит к тому, что при взаимодействии с перекисью комплекс выступает как бидентатное акцепторное соединение, т. е.

* Установленные в работе [13] факты не дают возможности для однозначной трактовки результатов, приведенных в [1].

помимо реакции алюминийалкила с перекисью осуществляется реакция между двойной связью мономера — акцептором электронов и второй частью перекиси — донором электронов. Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



Стехиометрия этого взаимодействия отвечает отношению $\text{AlR}_3 : \text{ПБ}$, равному единице, и в качестве концевых групп в полимере возникают бензоатные группы. В соответствии с этой схемой энергетика стадии инициирования зависит от ряда факторов, и прежде всего, от комплексообразующей способности мономера и поляризации его двойной связи, легкости отрыва R-радикала от AlR_3 и от выгодности образования диалкилалюминийбензоата (при одной и той же перекиси). Какая из этих стадий является определяющей для наблюдаемой E_a в общем виде сказать затруднительно. Нами была сделана попытка оценить влияние комплексообразующей способности полярных мономеров на эту величину. Имеющиеся в литературе сведения относительно донорной способности полярных мономеров весьма малочисленны и противоречивы. Последнее, по-видимому, объясняется тем, что комплексообразующая способность оценивалась по отношению к различным акцепторам электронов [26, 27].

Для характеристики искомой величины нами был использован метод ЯМР на ядрах Al [27]. За параметр, характеризующий комплекс, принимали изменение ширины линии, по сравнению с шириной, фиксируемой для чистого алюминийорганического соединения*. Комplexообразующая способность оценивалась как относительная величина, по ширине линий при одновременном введении двух доноров [28]. Полученные результаты приведены в табл. 4. Они позволяют представить для изученных мономеров ряд убывающей комплексообразующей способности: $\text{AH} \approx \text{VA} \gg \text{MMA}$.

Исходя из этого ряда, можно видеть, что энергия активации инициирования находится в прямой зависимости от комплексообразующей способности полярного мономера. Представляется, однако, что наблюдаемое резкое различие в E_a для крайних членов ряда не может быть связано только с различием в их донорной силе. Выше отмечалось, что, как можно полагать, в E_a вносят свой вклад и другие параметры, в частности поляризация двойной связи. Как показали недавно проведенные квантовохимические расчеты, поляризация двойной связи самого MMA и в его комплексе

* В качестве алюминийалкила использовали триизобутилалюминий (ТИБА), что исключало осложнения в трактовке спектров, связанных с ассоциацией в случае $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Мы полагали, что изменение природы алкила в AlR_3 не изменит ряд относительной донорной активности полярных мономеров. Методика работы и детали проведенного исследования содержатся в статье, направленной в печать.

Авторы выражают благодарность А. И. Кольцову и В. М. Денисову за проведение данной части исследования.

Таблица 4
Ширина линии ΔH комплексов ТИБА с одним M_1
и с двумя $M_1 + M_2$ донорами
(ΔH чистого ТИБА — 4,8 гс)

M_1	ΔH , гс	$M_1 + M_2$	ΔH , гс
AH	$5,1 \pm 0,4$	AH + VA	$4,8 \pm 0,2$
VA	$4,1 \pm 0,2$	VA + MMA	$4,7 \pm 0,2$
MMA	$6,5 \pm 0,3$	AH + MMA	$5,0 \pm 0,2$

с LiCH_3 значительно больше, чем соответствующие величины у АН [29]. По-видимому, наблюдаемое весьма низкое значение E_{π} в случае ММА может быть связано с одновременным действием двух факторов: с малой донорной способностью мономера и большой поляризованностью его двойной связи.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации метилметакрилата (ММА) под влиянием систем типа AlR_3 — ацильная перекись.
2. Показано, что образующиеся полимеры обладают сравнительно низким молекулярным весом вследствие значительной активности комплекса $\text{AlR}_3 \cdot M$ как агента передачи цепи. Так, величина C_{π} для $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{MMA}$ оценена в 0,6 при 0°.
3. На основании результатов настоящего исследования и установленных ранее факторов образование свободных радикалов представляется как следствие реакции перекиси — бифункционального донора электронов с комплексом $\text{AlR}_3 \cdot M$, выступающим как бидентатный акцептор.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Л. В. Замойская, *J. Polymer Sci.*, **C16**, 899, 1967.
2. Е. Л. Копп, Е. Б. Миловская, Высокомолек. соед., **A11**, 750, 1969.
3. Е. Л. Копп, Е. Б. Миловская, Всесоюзная XVII конференция по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969, стр. 129.
4. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, П. И. Долгопольская, Л. И. Веселова, Высокомолек. соед., **6**, 412, 1964.
5. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Высокомолек. соед., **6**, 1035, 1964.
6. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, Докл. АН СССР, **128**, 309, 1969.
7. C. Murahashi, U. Yuki, *J. High Polymer Japan*, **25**, 198, 1967.
8. *Org. Electr. Spectr. Data N. Y.—L.* 1942—52, 1, 261.
9. G. Schulz, G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Z. phys. Chem.* **27**, 1, 1961.
10. G. Schulz, J. Fischer, *Makromolek. Chem.*, **107**, 253, 1967.
11. Ч. Чоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.
12. S. Basu, J. Sen, S. Palit, *Proc. Roy. Soc.*, **A202**, 485, 1950.
13. Л. В. Замойская, Е. Б. Миловская, Высокомолек. соед., **A11**, 294, 1969.
14. B. Bay sal, A. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, **8**, 529, 1952.
15. T. Haff, E. Regg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4277, 1960.
16. T. Haff, E. Regg, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1553, 1963.
17. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 116.
18. Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская, Высокомолек. соед., **7**, 670, 1965.
19. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Высокомолек. соед., **A9**, 1128, 1967.
20. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, *Ж. физ. химии*, **27**, 420, 1953.
21. Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 2037.
22. H. Skinner, *Advances Organometal Chem.* **2**, 98, 1964.
23. K. Мортимер, Теплоты реакций и прочности связей, изд-во «Мир», 1964, стр. 190.
24. Е. Б. Миловская, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1093.
25. Л. В. Замойская, Е. Б. Миловская, В. А. Орестова, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2053.
26. Е. Н. Харламова, Е. Н. Гурьянова, И. А. Словохотова, *Ж. органич. химии*, **37**, 303, 1967.
27. T. Kagiya, Y. Sumida, T. Unoie, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 767, 1968.
28. U. Switt, C. Poole, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2509, 1964.
29. Б. Л. Ерусалимский, В. Н. Красулина, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., **E12**, 327, 1970.

ON THE MECHANISM OF INITIATION IN ALUMINUM
ALKYL—ACYL PEROXIDE—POLAR MONOMER SYSTEMS

L. V. Zamoiskaya, S. I. Vinogradova, E. B. Mlovskaia

S u m m a r y

It was established that the polymerization of methyl metacrylate initiated by an aluminum alkyl—acyl peroxide—polar monomer system have the same regularities as formerly studied vinyl acetate and acrylonitrile polymerization. The mechanism of formation of free radicals during polymerization is presented on the basis of obtained data to be due to the coordinated interaction of all components. The formed $\text{AlR}_3 \cdot \text{M}$ complex reacts with the peroxide as a bidentatal acceptor compound.
