

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1972

Том (A) XIV

№ 12

УДК 541.64.547 (322 + 35)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА НА СИСТЕМАХ
ТИПА $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА — ОСНОВАНИЕ ЛЬЮИСА
И РОЛЬ ПОСЛЕДНИХ В ГЕНЕРИРОВАНИИ СВОБОДНЫХ
РАДИКАЛОВ

Е. Л. Конн, О. С. Михайловичева, Е. Б. Миловская

В последние годы на основе алкилов алюминия и ацильных перекисей были получены системы, способные инициировать низкотемпературную радикальную полимеризацию мономеров винилового ряда: винилацетата (ВА) [1, 2], акрилонитрила (АН) [3], метилметакрилата (ММА) [4] и винилхлорида (ВХ) [5, 6].

Необходимым условием успешного осуществления полимеризации в случае ВА, АН, MMA является разделение компонентов инициатора полярным мономером. Ввиду того, что электронодонорная способность этих соединений достаточно велика, подобный прием приводил к замедлению «взрывного» взаимодействия между AlR_3 и перекисью [7, 8], и генерирование радикалов осуществлялось во времени.

При разделении компонентов инициатора ВХ скорость генерирования свободных радикалов практически не снижается. Эффективную полимеризацию ВХ оказалось возможным осуществить в присутствии комплексообразующих агентов (КА): простых и сложных эфиров, ацетонитрила [5, 6], а также при использовании каталитических количеств полярного мономера — ВА [9]. Детальное кинетическое исследование полимеризации ВХ на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — перекись бензоила (ПБ) в отсутствие и в присутствии КА — этилацетата (ЭА) [6] показало, что скорость полимеризации в первом (v_1) и во втором случае (v_2) подчиняется одной и той же зависимости относительно концентрации компонентов инициатора.

$$v_1 = k_1 [\text{ВХ}]^{1,2} [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^{0,5} [\text{ПБ}]^{0,25} \quad (1)$$

$$v_2 = k_2 [\text{ВХ}]^{1,2} [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 / [\text{ЭА}]]^{0,5} [\text{ПБ}]^{0,25} \quad (2)$$

Из полученных данных следовало, что роль ЭА сводится лишь к уменьшению действующей концентрации алюминийалкила за счет реакции комплексообразования. Свободные радикалы возникают при взаимодействии перекиси бензоила с незакомплексованной формой алкила алюминия, т. е. реакция происходит точно таким же образом, как и в модельных условиях [7, 8, 10].

Зависимость, установленная при полимеризации полярных мономеров ($M = \text{ВА}, \text{АН}, \text{MMA}$), единая для всех изученных систем — (уравнение (3)) — (R — этил- или изо-бутил, П — перекись бензоила или дициклогексилпероксидикарбонат), носит совершенно иной характер, чем описываемая уравнением (2).

$$v_3 = k_3 [M]^{1,0-1,2} [\text{AlR}_3]^{0,5} [\Pi]^{0,5} \quad (3)$$

Эти результаты позволили утверждать, что ЭА не моделирует функцию полярного мономера в акте инициирования.

При изучении кинетики полимеризации ВХ на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — ПБ в присутствии каталитических количеств ВА [9] было показано, что в этом случае образование свободных радикалов является итогом взаимодействия комплекса $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{ВА}$ с перекисью (при условии $[\text{ВА}] \geq [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$). Кинетически процесс описывался зависимостью (3), установленной при полимеризации полярных мономеров, а энергия активации реакции инициирования оказалась одинаковой для системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — ПБ — ВА (при полимеризации ВХ) и для собственной полимеризации ВА на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — ПБ [1]. Эти факты свидетельствовали о том, что в обоих случаях образование свободных радикалов происходит по одному же механизму.

Настоящее исследование поставлено с целью выяснить, в какой мере закономерности, полученные для системы с ЭА, являются общими, т. е. будут ли они сохраняться для широкого круга КА.

Экспериментальная часть

Метод изучения кинетики полимеризации описан в [6].

ИК-спектры снимали на приборе UR-40. В работе использовали герметичные кюветы из КВг. Кювету тщательно высушивали в вакууме, затем заполняли предварительно приготовленными растворами анализируемых компонентов в октане.

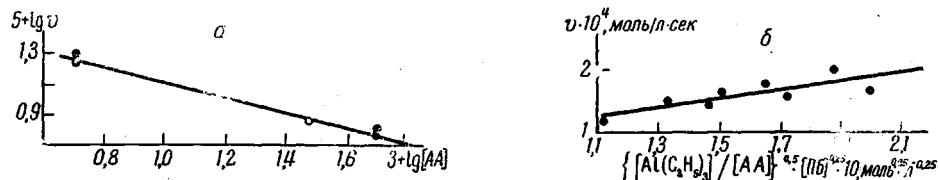


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ВХ на системе $Al(C_2H_5)_3 - AA - PiB$ от концентрации AA (α) и от произведения концентраций компонентов инициатора (β); $[Al(C_2H_5)_3] = [PiB] = 5 \cdot 10^{-3}$ (α) и $[AA]/[Al(C_2H_5)_3] = const = 4$ моль/л (β); 0° ; $[BX] = 4$ моль/л; растворители — октан, бензол

Константу равновесия реакции комплексообразования алкила алюминия с основанием Льюиса рассчитывали по уравнению

$$K = [Al(C_2H_5)_3 \cdot EA] / [\overline{EA}] \cdot [Al(C_2H_5)_3] \quad (4)$$

Для расчета концентрации свободного ЭА — $[\overline{EA}]$ по интенсивности полосы 1752 см^{-1} использовали следующую зависимость:

$$[\overline{EA}] = \epsilon_x \cdot [\overline{EA}]_0 / \epsilon_0, \quad (5)$$

где $[\overline{EA}]_0$ — исходная концентрация ЭА; ϵ_0 — мольная экстинкция полосы поглощения карбонильного кислорода ЭА, равная (562 ± 14) л/моль · см; ϵ_x — экстинкция полосы 1752 см^{-1} в спектре смеси $Al(C_2H_5)_3$ и ЭА, отвечающая $[\overline{EA}]$.

Концентрация комплекса — $[Al(C_2H_5)_3 \cdot EA]$ была определена как разность между $[\overline{EA}]_0$ и $[\overline{EA}]$, а концентрация свободного триэтилалюминия $[Al(C_2H_5)_3]$ — по разности $\{[Al(C_2H_5)_3]_0 - [Al(C_2H_5)_3 \cdot EA]\}$.

Результаты и их обсуждение

Система $Al(C_2H_5)_3$ — аллилацетат (AA) — ПБ. Естественно было предположить, что различие поведения ЭА и ВА в акте инициирования связано с присутствием двойной связи в молекуле последнего. Поэтому было проведено исследование с использованием в качестве КА AA — соединения, совмещающего в себе структурные особенности уже изученных ЭА и ВА.

Сам AA не полимеризуется под влиянием системы $Al(C_2H_5)_3$ — ПБ, но его присутствие в катализитических количествах обеспечивает эффективную полимеризацию. Так, при 0° и исходных концентрациях: $[BX] = 8$; $[Al(C_2H_5)_3] = 5 \cdot 10^{-2}$; $[PiB] = 5 \cdot 10^{-2}$ и $[AA] = 2.5 \cdot 10^{-1}$ моль/л, выход за 1, 2 и 4 часа составляет 25,3; 38,3 и 46,4% соответственно.

Полимеризацию ВХ на системе $Al(C_2H_5)_3$ — AA — ПБ изучали при 0° . На рис. 1 представлены зависимости скорости процесса от концентрации AA и компонентов инициатора соответственно. На основании этих данных выражение для скорости реакции инициирования, при условии типичного для радикальной полимеризации биомолекулярного обрыва растущих цепей, может быть записано следующим образом:

$$v_i = k_i \frac{[Al(C_2H_5)_3]}{[AA]} \cdot [PiB]^{0.5} \quad (6)$$

Брутто-константа скорости k_{bp} составляет $1,18 \cdot 10^{-4}$ (л/моль)^{0,25} сек⁻¹ при 0°; суммарная энергия активации равна $7,3 \pm 1,0$ ккал/моль (из данных по зависимости k_{bp} от температуры, рис. 2). Отсюда, учитывая, что $(E_p - \frac{1}{2}E_i) = 1,5$ ккал/моль [11, 12], E_i равна 11,6 ккал/моль (E_i , E_p и E_o — энергии активации инициирования, роста и обрыва соответственно). Кинетические зависимости, установленные для систем с участием ЭА (уравнение (2)) и АА (уравнение (6)) показывают, что образование

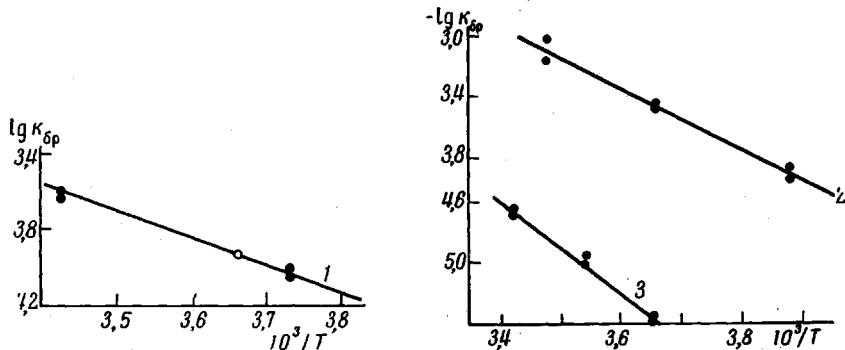
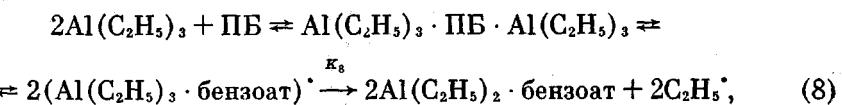
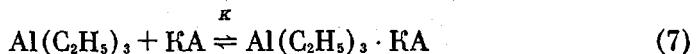


Рис. 2. Зависимость брутто-константы скорости полимеризации ВХ на системах $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{AA} - \text{ПБ}$ (1); $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O} - \text{ПБ}$ (2) и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{C}_5\text{H}_6\text{N} - \text{ПБ}$ (3) от обратной температуры

свободных радикалов в обоих случаях является результатом одних и тех же реакций



где $\text{KA} = \text{ЭА}$ или АА .

Как указывалось выше, подобный механизм взаимодействия компонентов инициирующей системы реализуется и без KA. Это позволяет из кинетических данных рассчитать термодинамические параметры реакции комплексообразования AA с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (реакция (типа (7))): K и изменение энталпии ΔH .

$$k_{bp} = (2f)^{1/2} \frac{k_p}{k_0^{1/2}} \cdot k_i^{1/2} \text{ (в отсутствие KA)}$$

$$k_{bp} = (2f)^{1/2} \frac{k_p}{k_0^{1/2}} \cdot \left(\frac{k_i}{K} \right)^{1/2} \text{ (в присутствии KA)}$$

(f — эффективность инициирования).

При использовании значения k_{bp} * без KA = $1,41 \cdot 10^{-2}$ (л/моль)^{0,75} сек⁻¹ и приведенного выше значения k_{bp} с AA, величина K получена равной $1,4 \cdot 10^4$ л/моль при 0° **.

Величина ΔH найдена из выражения

$$E_i \text{ без KA} = E_i \text{ с AA} + \Delta H \quad (9)$$

При $E_i \text{ без KA} = 1,8$ ккал/моль [6]; $\Delta H = -9,8$ ккал/моль.

Величины ΔH и K реакции комплексообразования $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с AA прак-

* Уточнено по сравнению с приведенным в [6].

** Условность в этот расчет вносит предположение о равенстве f в обоих случаях.

тически совпадают с соответствующими параметрами, установленными для ЭА ($\Delta H = -9,2$ ккал/моль, $K = 1,5 \cdot 10^4$ л/моль) *, что говорит о достаточно близкой электронодонорной способности этих соединений.

С целью проверки вывода об обратимости и стехиометрическом отношении реакции комплексообразования ЭА и АА с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, полученного на основании кинетических данных, а также для выяснения, по какому из атомов кислорода сложноэфирной связи идет это взаимодействие, было

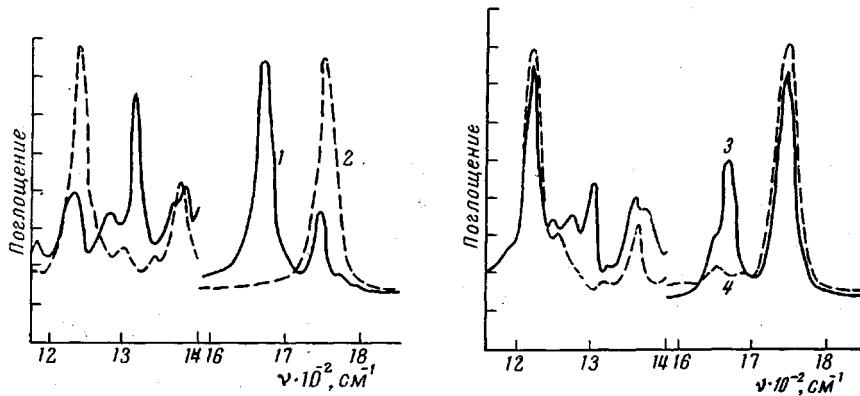


Рис. 3. ИК-спектры комплексов $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{ЭА}$ (1); ЭА (2); $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{АА}$ (3) и АА (4) в октане при 25°

проведено изучение реакции комплексообразования методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 сопоставлены участки спектров комплексов $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{ЭА}$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{АА}$ со спектрами соответствующих свободных КА. Из полученных данных следует, что в присутствии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ полоса поглощения кислорода карбонильной группы обоих эфиров, лежащая в области 1752 см^{-1} , расщепляется на две — одна из них отвечает поглощению кислорода карбонильной группы свободного КА (1752 см^{-1}) и другая — связанный в виде комплекса с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (1678 см^{-1}). Полоса поглощения эфирного кислорода (1230 см^{-1}) смещается в сторону более высоких частот (1320 см^{-1}). Можно представить, что замещенная карбонильная группа в сложном эфире действует подобно заместителю второго рода. Это приводит к усилению сопряжения (между эфирной и карбонильной группами) и повышению порядка связи С—О. Существование прямого взаимодействия между $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и эфирным кислородом привело бы к эффекту, обратному наблюдаемому, т. е. к понижению частоты С—О-колебаний [13, 14]. Установленные факты согласуются со сведениями, полученными при изучении ИК-спектров комплексов эфиров бензойной и целаргновой кислот с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [15].

Количественное изучение реакции комплексообразования с помощью ИК-спектроскопии было проведено на примере ЭА.

Наличие полосы поглощения в области 1752 см^{-1} при условии $[\text{ЭА}] / [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] \leqslant 1$ (рис. 4) свидетельствует о существовании незамещенного ЭА, т. е. об обратимости реакции комплексообразования. Ее интенсивность невелика, что указывает на большую величину K . При отношении $[\text{ЭА}] / [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] > 1$ происходит резкое увеличение интенсивности указанной полосы. Это дает основание утверждать, что компоненты входят в комплекс в отношении 1 : 1. По интенсивности поглощения полосы свободного ЭА, используя уравнения (4), оценена величина K . Она составляет $7,0 \cdot 10^3$ л/моль при 25° . С целью сопоставления величин K , полученных в модельных условиях (25°) и в кинетических опытах (0°), последняя величина была пересчитана для 25° .

* Значение K исправлено по сравнению с приведенным в [6] за счет уточнения величины $k_{\text{бр}}$ без КА.

Из зависимости

$$-RT \ln K = \Delta H - T\Delta S, \quad (10)$$

используя найденную величину $\Delta H = -9,2$ ккал/моль и вычисленную — $\Delta S = 14,8$ э. ед., рассчитано, что K при 25° составляет $2,3 \cdot 10^3$ л/моль. Достаточно хорошее совпадение констант равновесия, полученных для реакции $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с ЭА двумя независимыми путями, подтверждает как

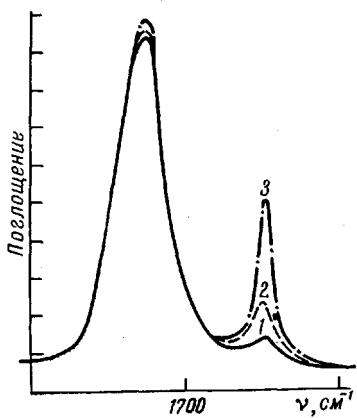


Рис. 4

Рис. 4. ИК-спектр комплекса $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{ЭА}$ в октане при $[\text{ЭА}] / [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 1 : 1,1$ (1); $1 : 1$ (2) и $1,1 : 1$ (3) и $[\text{ЭА}] = 0,0738$ (1); $0,0800$ (2); $0,0880$ моль/л (3)

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации ВХ на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — КА — ПБ от концентрации КА. КА — $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ (1) и КА — $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ (2); $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = \text{ПБ} = 1 \cdot 10^{-2}$ (1) и $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2); $[\text{ВХ}] = 8$ (1) и 7 моль/л (2); 0 (1) и 20° (2)

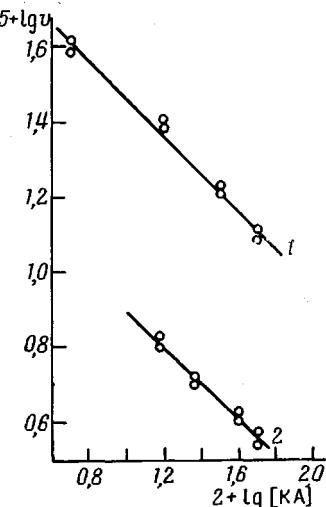


Рис. 5

правильность предложенной кинетической схемы, так и возможность использования полученных кинетических данных для расчета этой величины.

Можно было полагать, что одной из причин различного поведения ЭА и ВА в акте инициирования является значительно большая прочность комплексов последнего с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Это могло быть связано с образованием комплексов хелатного типа с участием карбонильной группы и двойной связи мономера. Проведенное исследование показывает, что процесс инициирования совершенно одинаков для ЭА и АА; это позволяет считать, что хелатообразование не может быть ответственным за различную роль изученных КА и ВА в генерировании свободных радикалов.

Системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — пиридин — ПБ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — дибутиловый эфир — ПБ. Выбор КА для дальнейшего исследования был продиктован стремлением оценить влияние прочности комплекса $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{КА}$ на наблюдаемые кинетические закономерности. Были использованы пиридин*, комплексы которого с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ относятся к числу наиболее прочных, и дибутиловый эфир $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$, дающий значительно менее прочные комплексы [17].

Кинетическое исследование с использованием этих КА было ограничено установлением зависимости скорости полимеризации ВХ на этих системах от концентрации КА. Процесс с $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ изучался при 0° , а с пиридином — при 20° , что связано с большей комплексообразующей способностью по-

* В отличие от R_3N , он не образует низкотемпературной инициирующей системы с ПБ [16].

следнего *. Зависимости скорости полимеризации от концентрации этих КА (рис. 5) свидетельствуют о том, что как и для ЭА и АА, порядок по ним составляет $-0,5$.

Таким образом, во всех изученных случаях функция неполимеризующихся КА единообразна. Используя зависимость, аналогичную уравнению

Характеристика реакции комплексообразования КА с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

КА	$K \cdot 10^{-3}$, $\text{л}/\text{моль}; 0^\circ$	$-\Delta H$, $\text{ккал}/\text{моль}$	$-\Delta S$, э.ед.
ЭА	15	9,2	14,8
АА	14	9,8	17,0
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	3	13,0	32,7
Пиридин	5000	19,4	40,6

$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$) и $12,1 \pm 1,0 \text{ ккал}/\text{моль}$ (пиридин). Из кинетических параметров ($k_{\text{бр}}$ и $k_{\text{и}}$), подобно тому, как это сделано для системы с АА, рассчитаны K и ΔH реакций комплексообразования $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с этими КА. Полученные термодинамические величины приведены в таблице, в которую для сопоставления включены данные для ЭА и АА.

Значения ΔH реакции с $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ и с пиридином хорошо согласуются с величинами теплового эффекта реакции (13,0 и 19 $\text{ккал}/\text{моль}$), полученными при калориметрическом измерении в модельных условиях [17, 18]. В свою очередь, это позволяет считать правильными вычисленные точно таким же образом значения ΔH реакции комплексообразования $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с ЭА и АА, для которых отсутствуют литературные сведения.

Приведенные в таблице величины K дают возможность расположить изученные КА по прочности образуемых ими комплексов в следующий ряд:

$$\text{Пиридин} \gg \text{ЭА} \approx \text{АА} \gg (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O} \quad (11)$$

Правильность этих представлений была подтверждена также данными, полученными при изучении комплексов $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ — основание Льюиса, с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах Al^{27} **. На основании установленных сведений КА по своей комплексообразующей способности располагались в ряд:

$$\text{ЭА} \approx \text{АА} \gg (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O} \quad (11a)$$

Проведенное кинетическое исследование показало, что механизм акта инициирования под влиянием системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — КА — ПБ, где КА — неполимеризующееся полярное соединение, всегда единообразен и не зависит от комплексообразующей способности использованного электронодонора. Функция последнего состоит в уменьшении действующей концентрации алкила алюминия, что способствует развитию инициирования во времени, так как образование свободных радикалов является результатом взаимодействия незакомплексованной формы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с ПБ.

О роли полярных мономеров в акте инициирования. Вопрос о причине особого поведения полярного мономера (ВА) в акте инициирования остался открытым. Различие кинетических схем (1) и (3) не позволяет оценить из кинетических данных величину K реакций комплексообразования $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с ВА.

* При 0° процесс с пиридином также имеет место, но из-за очень низкой скорости его невозможно изучить в широком интервале концентраций КА.

** Исследование проведено сотрудниками института С. И. Биноградовой, В. М. Денисовым и А. И. Кольцовыми [19].

Представление об относительной комплексообразующей способности изученных КА и полярных мономеров по отношению к $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ было получено с использованием ПМР-спектроскопии [19]. Результаты исследования позволяют утверждать, что кислородсодержащие КА (ЭА , AA , $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$) и полярные мономеры (ВА, АН, ММА) образуют комплексы, достаточно близкие по своей прочности. Значительно отличается, превосходя их по своей прочности, лишь комплекс с пиридином, однако, как было показано выше, в акте инициирования он действует так же, как другие КА.

Полученные данные свидетельствуют о том, что причина особого поведения полярных мономеров в акте инициирования не связана с прочностью образующегося комплекса.

Имеющийся экспериментальный материал позволяет рассмотреть иную возможность, а именно: принципиальное изменение механизма взаимодействия между $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и ПБ в присутствии полярного мономера *.

Как сведения, полученные в модельных условиях [7, 8], так и все кинетические результаты, полученные ранее [6] и приведенные в настоящем исследовании, показывают, что стехиометрия реакции ПБ с моноакцепторным соединением отвечает $1 : 2$, т. е. для разрыва перекисной связи необходимо взаимодействие по обеим карбонильным группам. Как уже отмечалось выше, для всех полярных мономеров, при их полимеризации, получено единое выражение для акта инициирования (уравнение (3)), что позволяет перейти от частного случая с ВА к обобщенному рассмотрению явления **.

Естественно предположить, что при образовании комплекса между $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и полярным мономером происходит некоторая поляризация его двойной связи со сдвигом электронного облака по направлению к акцептору электронов — алкилу алюминия. Этот процесс легко представить для АН и ММА, у которых имеется прямое сопряжение двойной связи с гетероатомом. У ВА движение электронного облака, видимо, осуществляется через неподеленную электронную пару эфирного кислорода и скорее сродни индуктивному влиянию. Понижение плотности электронов на двойной связи мономера в комплексе нами показано на примере $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{MMA}$ методом ИК-спектроскопии. Установлено, что полоса колебаний $\text{C}=\text{C}$ (1632 см^{-1}) свободного мономера смещается в сторону меньших частот (1624 см^{-1}) (рис. 6). Нарушение симметрии двойной связи приводит к резкому возрастанию интенсивности соответствующей полосы ***.

* Подобное представление частично было обсуждено в [4].

** Использование АН и ММА в катализитических количествах при полимеризации ВХ на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — ПБ не представляется возможным из-за весьма неблагоприятного отношения констант сополимеризации ВХ — АН и ВХ — ММА. Действительно, при использовании катализитической системы с участием ММА было установлено одновременное протекание процессов инициирования и ингибирования.

*** Методом ИК-спектроскопии не удается фиксировать подробное смещение в молекуле ВА, что можно связать с меньшей величиной эффекта из-за различия в структуре.

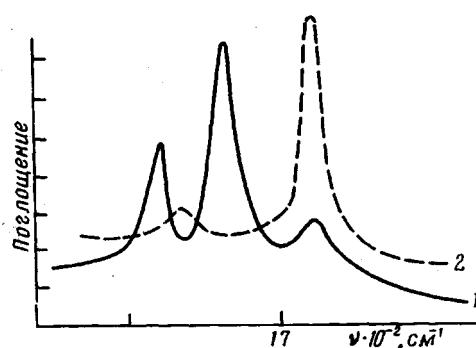
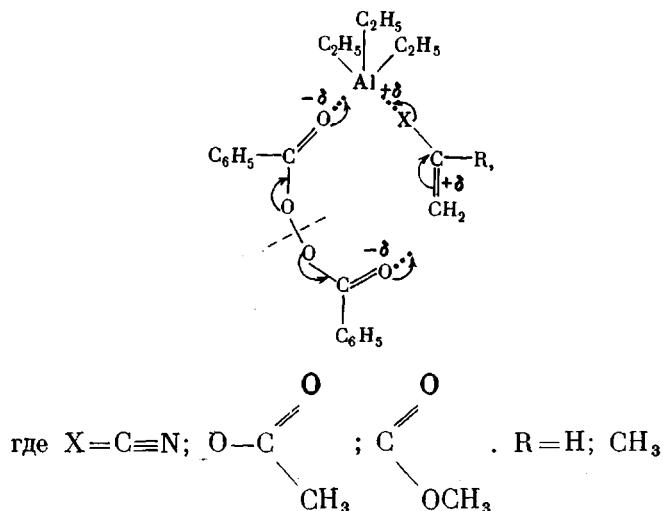


Рис. 6. ИК-спектры комплекса $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{MMA}$ (1) и ММА (2) в октане при концентрациях $[\text{MMA}] = 0,08$ (2) и $\text{MMA} / [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 1 : 1$ (1)

Таким образом, образовавшийся комплекс $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — полярный мономер представляет собой как бы бифункциональное соединение, электронодефицитными центрами которого являются атом алюминия и двойная связь комплексно связанного мономера. В связи с этим открывается возможность одновременного взаимодействия обеих карбонильных групп перекиси с комплексом, в котором последний выступает как биакцепторное соединение. Схематически переходное состояние, через которое идет взаимодействие, можно представить следующим образом:



Стехиометрия этой реакции отвечает экспериментально установленному отношению $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{ПБ}$, равному 1 : 1 (уравнение (3)).

В соответствии с предлагаемой схемой, при взаимодействии, помимо алкильных радикалов [8], происходит образование также и бензоатных радикалов. Возникновение последних было показано на примере ПММА [4], для которого, как известно [20], отсутствует реакция передачи цепи на ПБ, и, поэтому наличие концевых бензоатных групп в полимере можно целиком связать с реакцией инициирования.

Известное подтверждение представлений об образовании свободных радикалов в результате взаимодействия между сильно поляризованными частицами можно видеть в том, что величина константы скорости реакции инициирования сильно зависит от природы среды. Так, при полном совпадении кинетических порядков по компонентам инициатора и значения E_a , величина k_i на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{ПБ}$ в среде BX в присутствии катализитических количеств ВА и в среде ВА составляет $7,25 \cdot 10^{-3}$ и $7,20 \cdot 10^{-5}$ л/моль · сек [1] соответственно (при 0°).

Выводы

1. Изучены кинетические закономерности полимеризации винилхлорида на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — перекись бензоила — основание Льюиса (аллил-ацетат, пиридин, дибутиловый эфир).

Показано, что механизм инициирования не зависит от комплексообразующей способности основания и единообразен для всех изученных систем. Генерирование свободных радикалов — следствие взаимодействия незакомплексованной формы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с перекисью.

2. На основании кинетических данных оценены термодинамические параметры реакции комплексообразования $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с использованными основаниями Льюиса.

3. Характеристика комплексообразующей способности исследованных оснований Льюиса подтверждена данными ИК-спектроскопии и согласуется с данными ЯМР.

4. Результаты настоящего исследования в сочетании с ранее полученным кинетическими данными о полимеризации винилхлорида на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — перекись бензоила с использованием каталитических количеств винилацетата позволили высказать предположение о причине различной роли оснований Льюиса и полярных мономеров в акте инициирования. Предложен возможный механизм реакции образования свободных радикалов в системах с участием полярных мономеров.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
8 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Высокомолек. соед., 6, 1035, 1964.
2. Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская, Там же, 7, 670, 1965.
3. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Там же, А9, 1128, 1967.
4. Л. В. Замойская, С. И. Виноградова, Е. Б. Миловская, Там же, А13, 1484, 1971.
5. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Л. В. Замойская, J. Polymer Sci., C16, 899, 1967.
6. Е. Л. Копп, Е. Б. Миловская, Высокомолек. соед., А11, 750, 1969.
7. Е. Б. Миловская, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1093.
8. Л. В. Замойская, Е. Б. Миловская, В. А. Орестова, Там же, 1970, 2053.
9. Е. Л. Копп, Е. Б. Миловская, Высокомолек. соед., Б14, 360, 1972.
10. Е. Л. Копп, Е. Б. Миловская, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 1949.
11. F. Danusso, D. Sianesi, Chim. Ind. (Milano), 37, 695, 1955.
12. G. Burnett, W. Wright, Proc. Roy. Soc., 231, 28, 1954.
13. S. Takeda, R. Tagao, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1568, 1965.
14. K. Starowieyski, S. Pasynkiewicz, E. Yankowska, J. Organomet. Chem., 22, 283, 1970.
15. S. Pasynkiewicz, K. Starowieyski, Roczn. chem., 41, 1139, 1967.
16. М. Ф. Маргаритова, Р. А. Русанова, Высокомолек. соед., А11, 2741, 1969.
17. E. Bonitz, Chem. Ber., 88, 742, 1955.
18. W. Emerson, E. Ramirez, Analyt. Chem., 37, 806, 1965.
19. С. И. Виноградова, В. М. Денисова, А. И. Колыцов, Ж. органич. химии, 42, 1031, 1972.
20. Baysal, H. Tobolsky, J. Polymer Sci., 8, 529, 1952.

POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE BY THE SYSTEM $\text{AL}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -BENZOYL PEROXIDE-LEWIS BASE AND THE ROLE OF THE LEWIS BASE IN INITIATION

E. L. Kopp, O. S. Mikhaitcheva, E. B. Mitovskaya

Summary

Low-temperature polymerization of vinyl chloride has been carried out with the use of the systems AlEt_3 — benzoyl peroxide-complexing agent (CA) (allyl acetate, dibutyl ether, pyridine). The kinetic studies show that, irrespective of the complexing ability of CA, the free radicals formation act depends on the interaction of AlEt_3 with peroxide, i. e. it obeys the $S_N 1$ dependence. The characteristics of the complexes of AlEt_3 with allyl and ethyl acetates have been obtained by means of IR-spectroscopy. Some earlier data supplemented by the results obtained show that when a polar monomer (M) is used as donor, the mechanism of free radicals formation changes: they arise as the result of the interaction of the aluminium alkyl complex with peroxide. It follows from the comparison of the complexing abilities of CA and M carried out with the use of PMR-spectroscopy that the reason of the change in the reaction mechanism is other than the difference in this parameter. Another possible mechanism of the interaction of $\text{AlEt}_3 \cdot M$ with peroxide is suggested, viz. that in this reaction the complex can act as a bifunctional acceptor compound in which the electron-deficient positions are an aluminium atom and the double bond of the complexed monomer.