

УДК 541.64 : 547 (538.141+256.2)

**КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РОСТА ЦЕПИ
ПРИ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ
ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИДА**

***Игнатова Е. В., Георгиев Г. С., Лачинов М. Б.,
Зубов В. П., Кабанов В. А.***

Проведено кинетическое исследование механизма роста цепи при чередующейся сополимеризации стирола с метилметакрилатом в присутствии комплексообразователя — диэтилалюминийхлорида. Разработан кинетический аппарат анализа механизма реакции роста цепи чередующейся сополимеризации в присутствии комплексообразователей, не требующий независимого измерения константы равновесия комплексообразования. Установлено, что спонтанная и УФ-инициируемая сополимеризация в изученной системе имеют различные механизмы инициирования и единый механизм роста цепи. Рост цепи осуществляется путем одновременного присоединения отдельных мономеров и донорно-акцепторных комплексов сомономеров с преобладанием первого механизма. Рассчитан ряд кинетических и статистических параметров реакции роста цепи при чередующейся сополимеризации в указанной системе.

Введение комплексообразователей позволяет существенно расширить круг сомономеров, на основе которых можно получить чередующиеся сополимеры [1, 2]. Примером может служить система стирол — метилметакрилат (ММА). Известно, что обычная свободнорадикальная сополимеризация в этой системе приводит к статистическому сополимеру. Сополимеризация тех же сомономеров в присутствии кислот Льюиса, в частности диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ), позволяет получить строго чередующийся сополимер [3]. В работах [4, 5] было установлено, что чередующаяся сополимеризация в системе стирол — MMA — ДЭАХ происходит по радикальному механизму. Однако и в рамках этого механизма рост цепи может осуществляться как за счет последовательного присоединения отдельных мономеров к активным центрам («мономерный» механизм), так и за счет присоединения донорно-акцепторных комплексов, включающих оба сомономера с одновременным или очень мало разделенным по времени раскрытием обеих двойных связей («комплексный» механизм). Недавно были предложены кинетические методы, позволяющие определить вклад каждого из этих механизмов роста цепи в суммарную скорость сополимеризации [6—8]. До сих пор, однако, эти методы применяли только к системам, не содержащим комплексообразователей. Настоящая работа посвящена изучению механизма роста цепи в системе стирол — MMA — ДЭАХ.

Мономеры и растворитель — тетрахлорэтилен (ТХЭ) очищали по общепринятым методикам. ДЭАХ очищали перегонкой в токе аргона. Смешение компонентов системы проводили в вакууме в отсутствие рассеянного света. Во всех случаях соотношение мольных концентраций ДЭАХ и MMA было равно 0,5 ($m = [\text{ДЭАХ}] : [\text{MMA}] = 0,5$). Сополимеризацию инициировали УФ-светом ($\lambda = 365 \text{ нм}$), а ее скорость определяли дилатометрически. Расчеты кинетических параметров сополимеризации по методу «сдвига максимума» проводили с помощью ЭВМ.

На рис. 1, а представлены зависимости скорости УФ-инициируемой сополимеризации в системе стирол – ММА – ДЭАХ от состава исходной мономерной смеси (при фиксированных суммарных концентрациях сомономеров и соотношении $m = [\text{ДЭАХ}] : [\text{ММА}] = 0,5$). Предварительные исследования показали, что в изученных условиях (283 К) инициируемой УФ-светом чередующейся сополимеризации сопутствует спонтанная реакция. Соответствующие кривые для спонтанной сополимеризации приведены на рис. 1, б.

Из рис. 1 видно, что при разбавлении системы инертным растворителем наблюдается некоторое смещение максимумов на кривых зависимо-

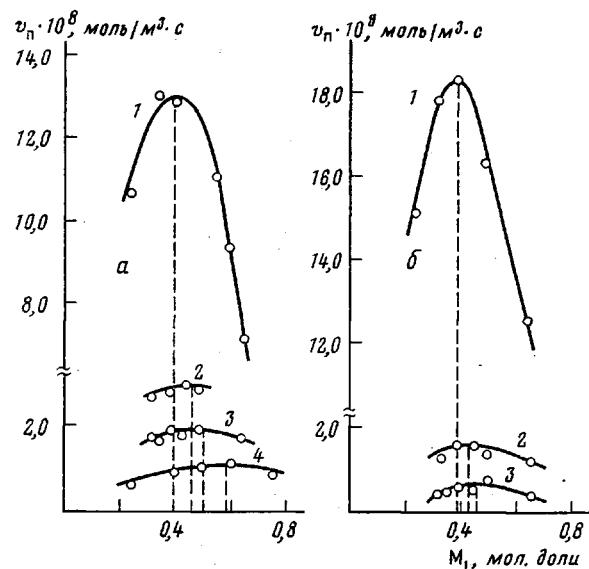
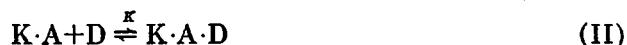


Рис. 1. Зависимость скорости УФ-инициированной (а) и спонтанной (б) сополимеризации стирола (M_1) с ММА в присутствии ДЭАХ от состава исходной мономерной смеси. $([\text{MMA}] + [\text{СТ}]) \cdot 10^3 \approx 7,0$ (1); 2,4 (2); 1,4 (3) и 0,7 моль/м³ (4); $m = [\text{ДЭАХ}] : [\text{ММА}] = 0,5$, растворитель тетрахлорэтан, 283К

стей скорости сополимеризации от состава исходной мономерной смеси. Это в соответствии с работами [6–8] указывает на возможность роста цепи одновременно как по «мономерному», так и по «комплексному» механизмам.

Из рис. 1 также следует, что при увеличении общей концентрации мономеров, а значит и концентрации тройного донорно-акцепторного комплекса положение максимума скорости сополимеризации сдвигается к соотношению мономеров $X = [\text{ММА}] : [\text{СТ}] = 2$. Обычно при участии в чередующейся сополимеризации донорно-акцепторного комплекса максимум соответствующей кривой наблюдается при $X = 1$. Обнаруженное в данном случае отклонение можно объяснить тем, что в сополимеризации принимает участие не весь, а в основном лишь связанный с Et_2AlCl ММА. Поэтому при описании кинетики процесса необходимо учитывать следующие равновесия:



где А – акцептор (ММА), К – комплексообразователь (ДЭАХ), $\text{K}\cdot\text{A}$ – комплекс ДЭАХ – ММА, D – донор стирол, $\text{K}\cdot\text{A}\cdot\text{D}$ – тройной донорно-ак-

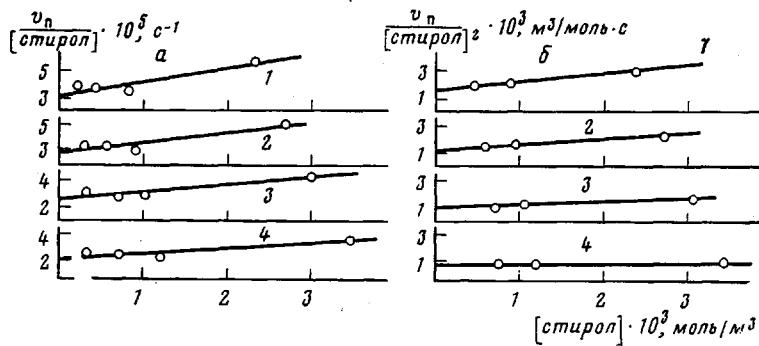


Рис. 2. Зависимость $v_n / [\text{стирол}]$ от концентрации стирола для УФ-инициируемой (а) и спонтанной (б) сополимеризации стирола с ММА в присутствии ДЭАХ при $mX = 1,02$ (1); 0,75 (2); 0,61 (3) и 0,50 (4)

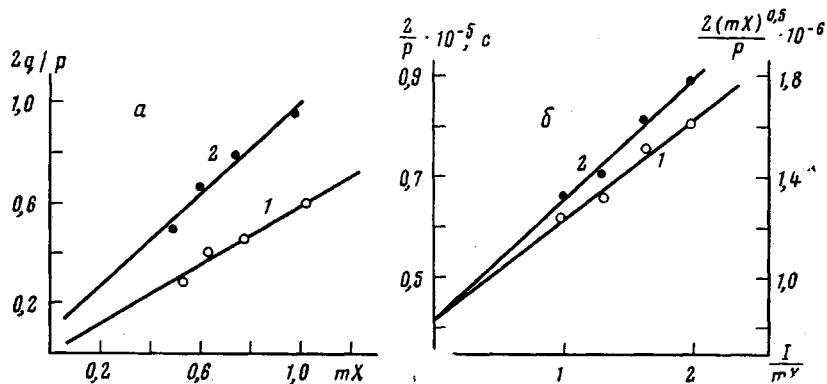


Рис. 3. Зависимость $2q/p$ от mX (а) а также $2/p$ и $2(mX)^{0.5}/p$ от $1/mX$ (б) для УФ-инициируемой (1) и спонтанной (2) сополимеризации стирола с ММА в присутствии ДЭАХ

депторный комплекс ДЭАХ – ММА – стирол. Поскольку бинарный комплекс ММА с ДЭАХ достаточно прочен [1], концентрация его при избытке по отношению к комплексообразователю определяется концентрацией комплексообразователя, т. е. $[K \cdot A] \approx [K] = m[A]$. Тогда максимум скорости сополимеризации наблюдается как обычно при соотношении $[K \cdot A] : [D] = mX = 1$, т. е. при $X = 2$.

Анализ полученных экспериментальных результатов дает возможность определить вклады «комплексного» и «мономерного» механизмов в сополимеризацию изученной системы. Кинетический анализ чередующейся сополимеризации проведен с помощью метода «сечений» [6, 7]. Для этого были выведены соответствующие кинетические уравнения скорости сополимеризации, учитывающие наличие в системе равновесий (I) и (II).

Для УФ-инициируемой сополимеризации, стадия роста которой осуществляется по схеме



получено уравнение зависимости скорости сополимеризации v_n от концентрации донора $[D]$

$$v_n / [D] = p + q[D], \quad (1)$$

где p и q – постоянные для каждого X , характеризующие вклад «мономер-

ного» и «комплексного» механизмов соответственно и выражающиеся через комбинацию элементарных констант скоростей реакций роста

$$p = 2mX \left(\frac{v_a}{k_0} \right)^{0.5} \cdot \frac{k_3 k_4}{k_3 + mXk_1} \quad (2)$$

$$q = KmX \left(\frac{v_a}{k_0} \right)^{0.5} \cdot \frac{mXk_4 k_1 + k_2 k_3}{k_3 + mXk_1} \quad (3)$$

При выводе уравнения сделано допущение о том, что отношение скорости инициирования к эффективной константе обрыва v_a/k_0 остается постоянным при изменении состава мономерной смеси. Обработкой эксперимен-

Таблица 1
Значения p и q для УФ-инициированной и спонтанной чередующейся сополимеризации стирола с ММА в присутствии ДЭАХ

[Стирол], мол. доли	$p \cdot 10^5$, с ⁻¹	$q \cdot 10^2$, м ³ /моль·с	$p \cdot 10^3$, м ³ /моль·с	q , м ⁶ /моль ² ·с
	УФ-инициируемая реакция	Спонтанная реакция		
0,33	3,2±0,5	0,9±0,4	1,5±0,3	0,7±0,2
0,40	3,0±0,3	0,6±0,2	1,2±0,1	0,5±0,1
0,45	2,6±0,3	0,5±0,2	1,0±0,1	0,3±0,1
0,50	2,5±0,3	0,3±0,1	0,8±0,1	0,2±0,0

тальных данных для УФ-инициируемой сополимеризации в координатах уравнения (1) (рис. 2, а) определены постоянные p и q для различных X (табл. 1). Полученные результаты подтверждают, что рост цепи в изучаемой системе происходит по смешанному механизму, так как величины p и q отличны от нуля.

Разделив q на p , получили уравнение

$$2q/p = K\beta_2 + K\beta_1 mX, \quad (4)$$

позволяющее с точностью до константы равновесия K образования тройного донорно-акцепторного комплекса определить параметры реакции роста $\beta_1 = k_4/k_3$ и $\beta_2 = k_2/k_1$. Обработкой экспериментальных данных для УФ-инициируемой сополимеризации в соответствующих координатах определены значения $K\beta_1 = 6 \cdot 10^{-4}$ м³/моль; $K\beta_2 = 1 \cdot 10^{-5}$ м³/моль (рис. 3, а).

Преобразуя уравнение (2), получаем линейную зависимость p^{-1} от $1/mX$

$$2p^{-1} = (k_0/v_a)^{0.5} \cdot (1/k_1 \cdot 1/mX + 1/k_3), \quad (5)$$

из которой, используя определенные для УФ-инициируемой реакции значения параметра p для различных X , находим $\alpha = k_3/k_1 = 0,5$ (рис. 3, б). Линейный характер зависимостей рис. 2, а и 3 в координатах уравнений (1) – (5) свидетельствует в пользу правомерности сделанного допущения о практическом постоянстве отношения v_a/k_0 при разбавлении системы инертным растворителем.

Три полученные параметра $K\beta_1$, $K\beta_2$ и α в достаточной мере характеризуют процесс роста цепи и, как будет показано в дальнейшем, дают возможность количественной оценки вклада каждого механизма в реакции роста чередующейся сополимеризации. Из этих параметров можно рассчитать также величину γ , характеризующую относительную активность тройного донорно-акцепторного комплекса К·А·Д и радикалам роста, оканчивающимся донорным Д и акцепторным К·А звенями: $\gamma = \alpha K\beta_1 / K\beta_2 = k_4/k_2 = 23$. Полученное значение γ указывает на то, что комплекс присоединяется преимущественно к акцепторным радикалам роста.

Сравнивая константы α и γ , можно заметить, что реакционная способность стирола и связанного с Et_2AlCl метилметакрилата при их вхождении в состав тройного донорно-акцепторного комплекса меняется в противоположных направлениях. Если реакционная способность MMA, входящего в состав донорно-акцепторного комплекса, по отношению к стирольному радикалу роста резко уменьшается по сравнению с активностью свободного MMA, то активность стирола при этом увеличивается. Подобный же эффект снижения реакционной способности акцепторного сомономера при его вхождении в состав донорно-акцепторного комплекса наблюдается при сополимеризации малеинового ангидрида с винилацетатом и винилфениловым эфиром [9, 10] без участия комплексообразователя и может стать предметом специального изучения.

В ряде работ предполагалось, что спонтанная чередующаяся сополимеризация происходит по особому механизму, отличному от радикального [11, 12]. Недавно было показано [4], что спонтанная сополимеризация в системе стирол — MMA — ДЭАХ имеет радикальный механизм, однако участие донорно-акцепторных комплексов в реакции роста цепи не было изучено. Представляло интерес выяснить общность механизма роста цепи спонтанной и УФ-инициируемой реакций.

При обработке экспериментальных данных, полученных для спонтанной реакции, оказалось, что они не спрятываются в координатах уравнения (1). Из сравнения кривых, приведенных на рис. 1, видно, что спонтанная реакция характеризуется более высоким порядком по суммарной концентрации мономеров по сравнению с УФ-инициируемой реакцией. Естественно было предположить, что эти различия связаны с участием тройного донорно-акцепторного комплекса в стадии инициирования спонтанной реакции, т. е. $v_n = k_n \cdot K \cdot [K \cdot A] [D]$.

Соответствующие кинетические уравнения, преобразованные с учетом этой зависимости, имеют следующий вид:

$$v_n / [D]^2 = p + q [D], \quad (6)$$

где

$$p = 2(mX)^{1.5} \cdot (K \cdot k_n / k_o)^{0.5} \cdot \frac{k_s \cdot k_1}{k_s + mXk_1} \quad (7)$$

$$q = (KmX)^{1.5} \cdot (k_n / k_o)^{0.5} \cdot \frac{mXk_1 k_4 + k_3 k_2}{k_3 + mXk_1} \quad (8)$$

Разделив уравнение (8) на уравнение (7), получим

$$2q/p = K\beta_2 + K\beta_1 mX \quad (9)$$

Преобразуя уравнение (7), получим линейную зависимость $(mX)^{0.5}/p$ от $1/mX$

$$2p^{-1}(mX)^{0.5} = (k_o / k_n \cdot K)^{0.5} (1/k_s + 1/k_1 \cdot 1/mX) \quad (10)$$

Обработкой экспериментальных данных для спонтанной сополимеризации в соответствии с уравнениями (6)–(8) (рис. 2, б) определены соответствующие значения p и q для различных X (табл. 1). Значения $K\beta_1$ и $K\beta_2$ ($K\beta_1 = 9 \cdot 10^{-4}$ м³/моль; $K\beta_2 = 7 \cdot 10^{-5}$ м³/моль) (рис. 3, а) определены на основании уравнения (9). Величина $\alpha = k_s / k_1 = 0,55$ определена из линейной зависимости $(mX)^{0.5}/p$ от $1/mX$ (уравнение (10), рис. 3, б). Соответствие экспериментальных данных зависимостям, выражаемым уравнениями (6)–(10), свидетельствует о правильности сделанного выше предположения, касающегося природы спонтанного инициирования.

Из сравнения соответствующих параметров α , $K\beta_1$ и $K\beta_2$ для спонтанной и УФ-инициируемой сополимеризации (табл. 2) видно, что эти величины близки. На основании этого можно сделать вывод о том, что стадия роста цепи осуществляется в обоих случаях по одному и тому же смешан-

Таблица 2

Расчет кинетических параметров чередующейся сополимеризации стирола с ММА в присутствии ДЭАХ

Метод расчета	Реакция	$K\beta_1 \cdot 10^{-3} = Kk_2/k_3 \cdot 10^{-3}$ м³/моль	$K\beta_2 \cdot 10^{-3} = Kk_2/k_1 \cdot 10^{-3}$ м³/моль	$\alpha = k_3/k_1$
«Сечений»	УФ-инициированная спонтанная	0,6 0,9	0,01 0,07	~0,5 ~0,6
	УФ-инициированная спонтанная	0,7 0,4	0,01 0,01	~0,1 ~0,1
«Сдвига максимума»	УФ-инициированная спонтанная	0,7 0,4	0,01 0,01	~0,1 ~0,1

ному механизму, а отличие в кинетических закономерностях связано с различиями механизма иницирования.

Расчет кинетических параметров $K\beta_1$, $K\beta_2$ и α для обеих реакций проведен также и по методу «сдвига максимума», основное уравнение которого, согласно работе [8], имеет следующий вид:

$$a\alpha K\beta_1 + b\alpha K\beta_2 + ca + dK\beta_1 + eK\beta_2 = f, \quad (11)$$

где a , b , c , d , e , f – коэффициенты, выражаемые через концентрации акцептора и донора (приложение), отвечающие положению максимума на кривых зависимости скорости сополимеризации от исходного состава мономерной смеси. На основании выведенных зависимостей рассчитаны значения $K\beta_1$, $K\beta_2$ и α для УФ-инициируемой и спонтанной реакций, приведенные в табл. 2. Точность этого метода для обработки полученных в работе данных ниже, так как метод очень чувствителен к ошибкам в определении положения максимума, т. е. требует получения в этой области большого числа экспериментальных точек (тем более, что при низких суммарных концентрациях мономеров максимум весьма пологий).

Тем не менее результаты, полученные различными методами, сопоставимы, что делает более убедительными проведенную оценку параметров и вывод о едином механизме стадии роста для УФ-инициируемой и спонтанной реакций.

Как следует из работы [8], для нахождения статистических параметров реакции роста цепи необходимо наряду с определением величин $K\beta_1$ и $K\beta_2$ независимо определить K , что в случае слабых комплексов (в частности, и в случае системы стирол – ММА – ДЭАХ) часто затруднительно, а сами данные в соответствии с работой [13] неоднозначны. Нами показано, что при малых значениях K , когда концентрация тройного донорно-акцепторного комплекса определяется как $[K \cdot A \cdot D] \approx K \cdot [K \cdot A] \cdot [D]$, для расчета вероятности присоединения этого комплекса к растущим активным центрам ($P(C)$) нет необходимости в измерении величины K . Это следует из выражения для $P(C)$

$$P(C) = P(A) \cdot P(C/A) + P(D) \cdot P(C/D), \quad (12)$$

где $P(C/A)$ и $P(C/D)$ – соответственно вероятности присоединения комплекса к радикалам роста, оканчивающимся звеном $K \cdot A$ или D ; $P(A)$ и $P(D)$ – соответственно вероятности роста цепи макrorадикалами, оканчивающимися звеном $K \cdot A$ или D .

$$P(C/A) = \frac{K\beta_1 m[A]}{K\beta_1 m[A] + 1} \quad (13)$$

$$P(C/D) = \frac{K\beta_2 [D]}{K\beta_2 [D] + 1} \quad (14)$$

$$P(A) = 1 - P(D) = \frac{(1 + K\beta_2 [D])^{-1}}{(1 + K\beta_2 [D])^{-1} + 1 - P(C/A)} \quad (15)$$

Рассчитанные по выведенным формулам зависимости $P(C)$, $P(A)$, $P(C/A)$ и $P(C/D)$ для изученного интервала составов мономерных смесей при различных концентрациях сомономеров приведены на рис. 4, а. Из рисунка 4, а (кривые 4–6) видно, что рост цепи осуществляется по смешанному механизму с преобладанием «монармального» (так как $0,1 \leq P(C) \leq 0,5$; даже при сополимеризации в массе, т. е. при максимальной концентрации тройного комплекса, величина $P(C)$ не превышает 0,5). Из приведенных зависимостей (кривые 1–3) также следует, что реакцию роста цепи ведут макрорадикалы обоих типов, т. е. оканчивающиеся как комплексно-связанным метилметакрилатным звеном, так и стирольным звеном ($0,5 \leq P(A) \leq$

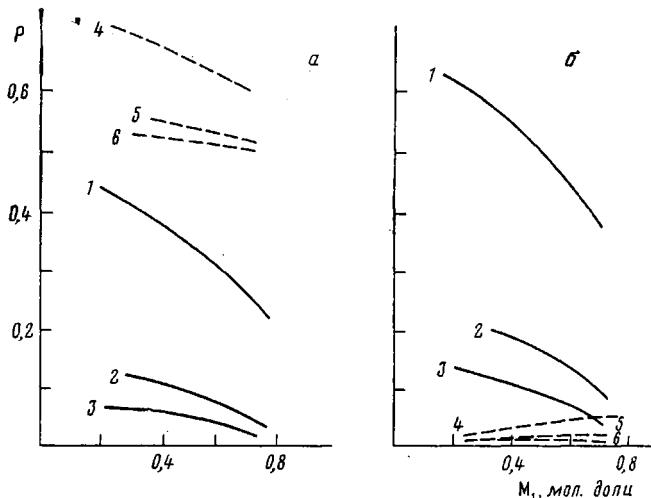


Рис. 4. Зависимость $P(C)$ и $P(A)$ (а), $P(C/A)$ и $P(C/D)$ (б) от состава исходной мономерной смеси при чередующейся сополимеризации стирола (M_1) с MMA в присутствии ДЭАХ: 1–3 – $P(C)$ и $P(C/D)$; 4–6 – $P(A)$ и $P(C/D)$. $([CT]+[MMA]) \cdot 10^3 \approx 7,0$ (1, 4); 1,4 (2, 5) и 0,7 моль/м³ (3, 6)

$\leq 0,7$; $P(D) = 1 - P(A)$). Этот результат опровергает высказанное ранее предположение о том, что рост цепи при чередующейся сополимеризации ведут только радикалы с концевым метилметакрилатным звеном [11, 12], на основании которого делался вывод об отличии реакций такого типа от обычных радикальных процессов. Кривые зависимостей $P(C/A)$ и $P(C/D)$ от состава мономерных смесей (рис. 4, б) свидетельствуют о том, что присоединение комплекса происходит преимущественно к радикалам роста, оканчивающимся звеном комплексно-связанного метилметакрилата.

Приложение

Расчет кинетических параметров чередующейся сополимеризации методом «сдвига максимума» с учетом присутствия комплексообразователей. Основное уравнение метода, согласно работе [8], имеет следующий вид:

$$a\alpha K\beta_1 + b\alpha K\beta_2 + c\alpha + dK\beta_1 + eK\beta_2 = f, \quad (11)$$

где a , b , c , d , e , f – коэффициенты, выраженные через $[\bar{A}]$ и $[\bar{D}]$ (соответствующие концентрации акцептора и донора, отвечающие положению максимума на кривых зависимости скорости сополимеризации от исходного состава мономерной смеси)

$$\begin{aligned} a &= 2[\bar{A}][\bar{D}]; & b &= [\bar{D}]^2 - [\bar{A}][\bar{D}]; & c &= [\bar{D}]; \\ d &= [\bar{A}]^2([\bar{D}] - [\bar{A}])/[\bar{D}]; & e &= -2[\bar{A}]^2; & f &= [\bar{A}]^2/[\bar{D}] \end{aligned}$$

Учитывая, что в образовании донорно-акцепторных комплексов и в сополимеризации участвует не весь, а лишь связанный с $AlEt_2Cl$ метилметакрилат, были получены следующие выражения для коэффициентов уравнения (11):

для УФ-инициируемой реакции, когда $v_{\text{н}}/k_0 \neq f[D]$

$$\begin{aligned} a &= 2m[\bar{A}][\bar{D}]; \quad b = [\bar{D}]^2 - m[\bar{A}][\bar{D}]; \quad c = [\bar{D}]; \\ d &= (m[\bar{A}])^2/[\bar{D}] - m[\bar{A}]/[\bar{D}]; \quad e = -2(m[\bar{A}])^2; \\ f &= (m[\bar{A}])^2/[\bar{D}] \end{aligned} \quad (12)$$

для спонтанной реакции, когда $v_{\text{н}}/k_0 = f[D]$ и $v_{\text{н}} = k_{\text{н}}K[K \cdot A][D]$, уравнение скорости чередующейся сополимеризации имеет вид

$$v_{\text{н}} = k_3 \left(\frac{k_{\text{н}} \cdot K}{k_0} \right)^{0.5} \times \frac{(m[A])^{1.5}[D]^{0.5}([D] + 2\beta_1 Km[A][D]) + [D]^{1.5}(m[A])^{0.5}(m[A] + 2\beta_2 Km[A][D])}{\alpha[D] + m[A]}.$$

где $m[A] + [D] = [M] = \text{const}$.

Обозначив $k_3(k_{\text{н}} \cdot K/k_0)^{0.5} = \text{const}'$ и выразив $[D]$ через $[M] - m[A]$, получим

$$v_{\text{н}} = \text{const}' \cdot 2 \frac{\{m[A] \cdot ([M] - m[A])\}^{1.5} \cdot \{1 + K\beta_1 m[A] + K\beta_2 ([M] - m[A])\}}{\alpha([M] - m[A]) + m[A]}.$$

Положение максимума соответствующей кривой определено из условия

$$dv_{\text{н}}/d[M] = a\alpha K\beta_1 + b\alpha K\beta_2 + c\alpha + dK\beta_1 + eK\beta_2 - f = 0,$$

где

$$\begin{aligned} a &= 2.5 (m[\bar{A}])^{1.5} \cdot [\bar{D}]^{2.5} - 0.5(m[\bar{A}])^{2.5} \cdot [\bar{D}]^{1.5}, \\ b &= 1.5 (m[\bar{A}])^{0.5} \cdot [\bar{D}]^{2.5} \cdot ([\bar{D}] - m[\bar{A}]), \\ c &= 1.5(m[\bar{A}])^{0.5} \cdot [\bar{D}]^{2.5} - 0.5(m[\bar{A}])^{1.5} \cdot [\bar{D}]^{1.5}, \\ d &= 1.5(m[\bar{A}])^{2.5} \cdot [\bar{D}]^{0.5} \cdot ([\bar{D}] - m[\bar{A}]) \\ e &= -2.5 (m[\bar{A}])^{2.5} \cdot [\bar{D}]^{1.5} + 0.5(m[\bar{A}])^{1.5} \cdot [\bar{D}]^{2.5} \\ f &= 1.5(m[\bar{A}])^{2.5} \cdot [\bar{D}]^{0.5} - 0.5(m[\bar{A}]) \cdot [\bar{D}]^{1.5} \end{aligned} \quad (13)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Hirai H. Mechanism of Alternating Copolymerization of Acrylic Monomers with Donor Monomers in the Presence of Lewis Acid.— J. Polymer Sci. Macromol. Rev., 1976, v. 11, № 1, p. 47.
2. Зубов В. П., Кабанов В. А. Эффекты комплексообразования в радикальной полимеризации.— Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 6, с. 1305.
3. Валуев Л. И., Зубов В. П., Федорова С. Ю., Кабанов В. А., Каргин В. А. Радикальная сополимеризация виниловых мономеров в присутствии комплексообразователей.— Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1360.
4. Funt B. L., Pawelchak G. A. Alternating Copolymerization of the Styrene — Methyl Methacrylate System Complexed with Diethylaluminum Chloride.— J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 11, p. 2639.
5. Игнатова Е. В., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Гарина Е. С., Кабанов В. А. Кинетика чередующейся сополимеризации стирола с метилметакрилатом в присутствии диэтилалюминийхлорида.— Высокомолек. соед., А 1980, т. 22, № 12, с. 2787.
6. Shirota Y., Yoshimura M., Matsumoto A., Mikawa H. Mechanism of Charge-Transfer Polymerization. VI. Alternating Radical Copolymerization of N-Vinylcarbazole with Electron-Accepting Monomers.— Macromolecules, 1974, v. 7, № 4, p. 4.
7. Стояченко И. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П. Кинетическое описание реакций бинарной сополимеризации с участием молекулярных комплексов.— ВИНИТИ, Деп. № 1559-79, 1979; РЖХим., 1979, № 17C169 Деп.
8. Georgiev G. S., Zubov V. P. Mechanism of Alternating Copolymerization.— I. Kinetic Method for the Determination of the Ratio of Constants for the Addition of Donor — Acceptor Complexes and Free Monomers to the Propagating Centre.— Europ. Polymer J. 1978, v. 14, № 2, p. 93.
9. Смирнов А. И., Дерябина Г. И., Калабина В. А., Петрова Т. Л., Стояченко И. Л., Голубев В. Б. Исследование механизма чередующейся сополимеризации виниловых эфиров с производными малеиновой кислоты.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1794.
10. Смирнов А. И., Дерябина Г. И., Петрова Т. Л., Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П. Кинетическое исследование механизма чередующейся сополимеризации

- винилфенилового эфира с малеиновым ангидридом.— Высокомолек. соед., А, 1981, т. 23, № 2, с. 407.
11. *Gaylord N., Antropiusova H.* Free-Radical Polymerization of Complexed Monomers. III. The Existence of «Living» Species in the Propagation Step Leading to Alternating Copolymers from Styrene and Methyl Methacrylate.— *J. Polymer Sci. B*, 1969, v. 7, № 2, p. 145.
 12. *Hirooka M., Yabuuchi H., Kawasumi S., Nakagushi K. Y.* Complexed Copolymerization of Vinyl Compounds with Alkyaluminum Halides.— *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 1973, v. 11, № 6, p. 1281.
 13. *Litt M. H., Wellinghoff J.* Charge-Transfer Complexes. Influences of Nonideality of Solution (Solvent Competition) on Complexation.— *J. Phys. Chem.*, 1977, v. 81, № 26, p. 2644.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
24.VI.1980

THE KINETIC STUDY OF THE MECHANISM OF THE CHAIN
PROPAGATION FOR ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF STYRENE
AND METHYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE
OF DIETHYLALUMINIUM CHLORIDE

*Ignatova Ye. V., Georgiev G. S., Latchinov M. B.,
Zubov V. P., Kabanov V. A.*

Summary

The kinetics of the chain propagation for alternating copolymerization of styrene with methyl methacrylate in the presence of complexing agent, diethylaluminium chloride has been studied. The kinetic approach to analysis of the mechanism of the chain propagation is proposed avoiding the independent measuring of the equilibrium constant of complex formation. The different mechanisms of the initiation and the same mechanism of the chain propagation for spontaneous and UV-initiated copolymerization in this system were found. The chain propagation includes the simultaneous addition of monomers themselves and their donor-acceptor complexes with the predominance of the first mechanism. Some kinetic and statistical parameters of the chain propagation for the alternating copolymerization in this system are calculated.