

РОЛЬ КИСЛОРОДА В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ХЛОРИСТОГО ВИНИЛИДЕНА

Г. А. Разуваев, К. С. Минскер

Недавно нами была исследована роль кислорода в процессе полимеризации хлористого винила и описана полимерная перекись этого мономера, которая образуется во время индукционного периода [1, 2]. Относительно роли молекулярного кислорода в реакции полимеризации другого известного хлорвинильного производного (хлористого винилидена) имеются лишь краткие сведения общего характера.

Известно, что эта реакция сопровождается весьма сложными процессами с образованием различных соединений [3]. Рейнхардтом [4], в частности, было указано, что в интервале от -40 до $+25^\circ$ хлористый винилиден легко реагировал с кислородом с образованием перекисных соединений неопределенного строения, причем одновременно появлялся хлопьевидный осадок полимера. Максимальное содержание перекисного кислорода в продукте достигало 15% по весу. Соединение легко взрывалось при нагревании или от небольшого механического удара и способно было инициировать полимеризацию винильных соединений. Мауми с сотрудниками [5, 6] для перекисного соединения хлористого винилидена предложили строение $\text{CH}_2 - \text{CCl}_2\text{OO}$. Медленное разложение перекиси приводило к образованию формальдегида, фосгена и хлористого водорода, а при разложении водой найдены хлористый водород и глиоксильная кислота.

Нам казалось интересным более подробно исследовать полимеризацию хлористого винилидена в присутствии молекулярного кислорода с одновременным выделением и изучением образующихся в этом процессе продуктов реакции. Кроме чисто научного интереса это важно также с точки зрения перспективы возможного широкого применения хлористого винилидена в различных технических синтезах, особенно в области промышленного производства полимеров хлористого винилидена и сополимеров на его основе.

В отличие от хлористого винила, который без дополнительного инициирования соединениями, легко генерирующими свободные радикалы (перекись бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты и т. п.), неохотно вступал в реакцию с кислородом, хлористый винилиден при полимеризации в атмосфере воздуха исключительно легко образовывал перекисные соединения, что обусловлено, очевидно, высокой реакционностью этого мономера. Интересно, что присутствие динитрила азоизомасляной кислоты или перекиси бензоила в качестве инициаторов не оказывало в условиях эксперимента (по крайней мере до температуры реакции, равной 30°) влияния на общую скорость связывания кислорода.

Следует отметить, что независимо от условий проведения процесса полимеризации хлористого винилидена в присутствии кислорода при одной и той же постоянной концентрации перекисных групп в жидком хлористом винилидене, равной $0,006 \pm 0,0015$ моль/л, появлялся белый

осадок, который полностью разрушался уксуснокислым раствором йодистого калия в спирте. Этот факт позволил полагать, что появление осадка не связано с процессом нормальной полимеризации хлористого винилидена, а является следствием ограниченной растворимости в собственном мономере перекисных соединений, образующихся в начальной стадии

Таблица 1

Полимеризация хлористого винилидена в присутствии молекулярного кислорода

Взято хлористого винилидена, мл	Концентрация перекисного кислорода			Поглотилось кислорода из газовой фазы, моль/л	Найдено хлора в хлористом винилидене ² , моль/л	Соотношение Cl : O ₂ в хлористом винилидене	Найдено HCl в газовой фазе, моль/л
	общая, в образовавшейся перекиси, моль/л	в осадке ¹ , моли	в отделенном хлористом винилидене, моль/л				
20	0,0528	—	—	0,674	—	—	Следы
20	0,0325	0,00655	0,0259	0,0357	—	—	То же
25	0,0322	0,00306	0,0291	0,0436	—	—	0,00026
25	0,0472	0,00491	0,0423	0,0523	—	—	Следы
25	0,0329	0,0018	0,0311	0,0417	0,1506	3,68 : 1	То же
25	0,0378	0,0131	0,0247	0,0432	0,1005	4,12 : 1	—
25	0,0457	0,0179	0,0278	0,0583	0,0882	3,99 : 1	—
25	0,0415	0,00647	0,0350	0,0511	0,1067	4,16 : 1	Следы
25	0,1000	0,0355	0,0645	—	0,1218	3,81 : 1	—

¹ После отделения жидкого хлористого винилидена.

² После отделения осадка твердой перекиси.

полимеризации хлористого винилидена в присутствии молекулярного кислорода. Отсюда с очевидностью вытекает, что молекулярный кислород является ингибитором реакции полимеризации хлористого винилидена и должен приводить к существованию индукционных периодов, длительность которых зависит от концентрации кислорода в газовой фазе

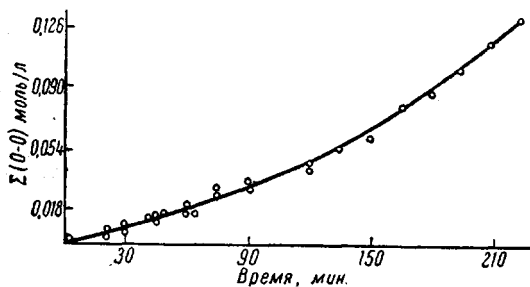


Рис. 1. Скорость нарастания концентрации перекисных групп хлористого винилидена в атмосфере 95%-ного кислорода при комнатной температуре

реакционного объема. В этом отношении хлористый винилиден не отличается от хлористого винила. Интересно, что перекись хлористого винилидена в отличие от известных перекисных соединений виниловых мономеров весьма ограниченно растворима в собственном мономере. На рис. 1 представлена кинетическая зависимость поглощения кислорода из газовой фазы жидким хлористым винилиденом в индукционный период блочной полимеризации без перемешивания при комнатной температуре, обычном давлении и атмосфере 95%-ного кислорода. Количество поглотившегося из газовой фазы кислорода всегда было выше, чем обнаруживалось йодометрически (табл. 1). Из этой же таблицы видно, что хлористый водород в газовой фазе практически найден не был. Тем не менее в течение реакции отмечено увеличение молярного соотношения Cl : —OO— в жидком хлористом винилидене — от 1 до 4 (рис. 2). Этот экспериментальный факт может быть, по всей вероятности, объяснен параллельно протекающим процессом разрушения перекисных групп связям O—O, а также, возможно, частичным дегидрохлорированием пере-

кисных соединений, причем выделяющийся хлористый водород должен оставаться в жидком мономере.

Первые опыты по идентификации перекисных соединений хлористого винилидена, образующихся во время индукционного периода при полимеризации в присутствии молекулярного кислорода, давали невоспроизводимые результаты. После удаления в токе кислорода или воздуха избыточного мономера оставался твердый осадок, который полностью

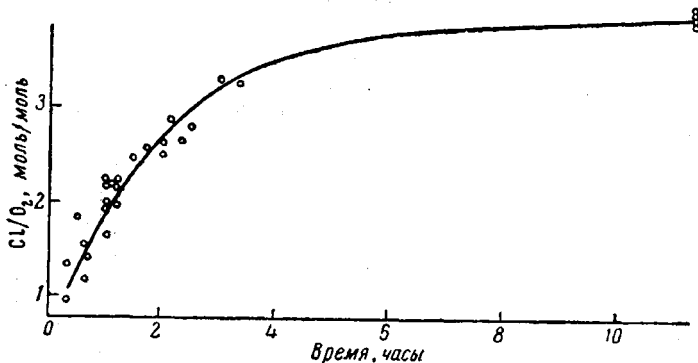


Рис. 2. Изменение молярного соотношения Cl : O₂ в жидком хлористом винилидене во время индукционного периода

не разрушался уксуснокислым раствором йодистого калия в спирте и содержал от 1,49 до 11,2% перекисного кислорода и от 3,81 до 40,7% гидролизующегося хлора. Остающийся после обработки йодистым калием осадок в виде порошка белого цвета был, очевидно, полимером хлористого винилидена. (Найдено %: Cl 69,6; 70,8. Для C₂H₂Cl₂ вычислено %: Cl 73,2.)

Осадок был способен разлагаться со взрывом в пределах 86—98° только при содержании перекисного кислорода выше 7,0%. В соответствии с концентрацией перекисного кислорода в осадке отмечена различная способность к инициированию реакции полимеризации. Так, продукт, содержащий 2% по весу активного кислорода, не вызывал полимеризацию хлористого винила при 50° в течение 70 час., а образец, содержащий 9,6% перекисного кислорода, полимеризовал хлористый винил за 3—4 часа. Этот же осадок вызывал полимеризацию стирола, метилметакрилата, метакриловой кислоты и хлористого винилидена. Если же избыток мономера вместе с хлопьевидной суспензией мы удаляли декантацией, то на дне и стенках сосуда оставался белый кристаллический порошок, энергично выделявший йод из уксуснокислых растворов йодистого калия с полным растворением. Получаемое соединение при повышенных температурах легко взрывалось. В некоторых случаях взрывной распад с сильным бризантным действием имел место при перемешивании сухого осадка на поверхности стеклянных сосудов деревянной палочкой. В связи с этим мы вынуждены были работать с количествами, не превышающими нескольких десятков миллиграмм.

При взаимодействии с водой перекись хлористого винилидена быстро разлагалась. Повышение температуры способствовало протеканию этой реакции. По скорости образования ионного хлора была снята кинетика реакции гидролиза при комнатной температуре (рис. 3). Видно, что гидролиз перекиси протекал с высокой скоростью, что говорит о большой

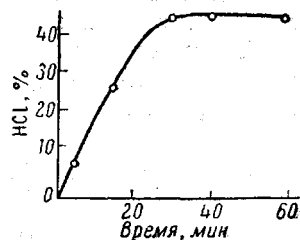


Рис. 3. Кинетика образования HCl при омылении перекиси хлористого винилидена водой

подвижности хлора в исследуемом веществе. После разложения перекиси хлористого винилидена водой в продуктах реакции идентифицированы HCl , CH_2O , CO_2 , O_2 и CO , а также качественно ONSSOON . Результаты анализа водной фазы ряда последовательно проведенных опытов приведены в табл. 2.

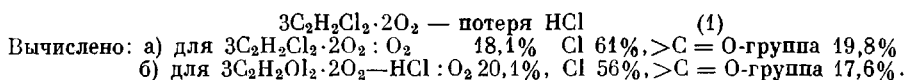
Таблица 2

Состав продуктов разложения перекиси хлористого винилидена

Найдено			
перекисного кислорода, вес. %	кислотность в пересчете на хлор, вес. %	альдегидных групп, вес. %	молярное соотношение $\text{O}_2 : \text{Cl} : \text{C}=\text{O}$ -группа
16,1	49,7	15,8	1 : 2,81 : 1,128
16,7	47,8	17,2	1 : 2,78 : 1,261
16,4	47,7	18,2	1 : 2,62 : 1,261
17,1	52,2	17,6	1 : 2,74 : 1,179
16,3	49,5	16,9	1 : 2,74 : 1,192
17,3	50,1	17,0	1 : 2,63 : 1,125
17,7	52,2	17,2	1 : 2,67 : 1,175
20,1	56,2	19,1	1 : 2,52 : 1,083
19,4	57,1		1 : 2,65 : 1,119
19,4	55,4	18,6	1 : 2,58 : 1,093
18,2	60,1	16,9	1 : 2,97 : 1,060

Состав выделявшегося газа был подвержен значительным колебаниям: CO_2 содержалось от 6,6 до 15,1%, O_2 — от 5,7 до 9,5% и CO — от 0 до 4,95%. Перекись плохо смачивалась водой и при проведении гидролиза плавала на поверхности. Поэтому в продуктах реакции могли содержаться продукты термического разложения ее. Это можно заключить по содержанию в газообразных продуктах CO , который иногда отсутствовал в газе, а в некоторых опытах его содержание достигало 4,95%.

Таким образом, можно полагать, что перекись хлористого винилидена не является индивидуально чистым веществом и приближается по строению к формуле (1)



В 15 последовательно проведенных опытах содержание O_2 колебалось от 20,1 до 16,4%; Cl — от 60,1 до 47,7% и $>\text{C}=\text{O}$ -групп — от 18,2 до 14,5%. Этот разброс имел некоторую закономерность. Свежеприготовленные на холоду образцы перекиси содержали значительно больше хлора и меньше кислорода, чем те, которые хранились значительное время. Интересно, что в ряде опытов в первые часы отмечено резкое снижение содержания хлора в сухой перекиси (например, в одном опыте от 60,2 до 54,8%, а в другом от 57,2 до 49,2%), при одновременном некотором увеличении содержания перекисного кислорода (от 16,5 до 17,1% или от 15,2 до 16,2 соответственно). Выделение HCl при хранении сухой перекиси, особенно заметное у свежеприготовленных образцов, было доказано аналитически характерными реакциями.

Полученные результаты не позволяют строго предположить структурную формулу перекисного соединения хлористого винилидена. Тем не менее можно отметить наличие в перекиси наряду с $-\text{O}-\text{O}-$ группами, также группировок $-\text{CH}_2-\text{O}-$ и легко гидролизующихся связей $-\text{C}-\text{Cl}$, находящихся, по всей вероятности, в сопряжении с кислородом. Результаты анализов, приведенные в табл. 2, позволяют ожидать также, что наряду с перекисью строения (1) образуются продукты реакции с двумя и более мономерными единицами между перекисными мостиками. Следует отметить, что перекись плохо растворялась в обычных органи-

ческих растворителях — насыщенных и ароматических углеводородах, спиртах, дихлорэтано, четыреххлористом углероде, хлорбензоле, и несколько лучше — в кетонах и эфирах. Относительно лучшим растворителем следует признать диоксан. При взаимодействии с аминами и диметилформамидом перекись хлористого винилидена взрывала.

На рис. 4 представлены брутто-кинетические кривые накопления перекисных групп во время индукционного периода полимеризации хлористого винилидена в присутствии воздуха, в запаянных сосудах при различных температурах в присутствии и в отсутствие динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора. Интересно, что наблюдалась линейная зависимость скорости образования перекисных групп во времени, несмотря на то что концентрация кислорода в газовой фазе непрерывно уменьшалась. Процесс, начавшись, уже не «чувствовал» изменения парциального давления кислорода вплоть до почти полного израсходования кислорода из газовой фазы (нулевой порядок относительно концентрации кислорода по ходу реакции). Это наблюдение находится в согласии с подобными опытами при работе с хлористым винилом [1, 7]. Отмечено, что нормальная полимеризация хлористого винилидена началась лишь при почти полном израсходовании кислорода. Пока кислород в молекулярной форме присутствовал в зоне реакции, он являлся сильнейшим ингибитором полимеризации. Это справедливо для полимеризации хлористого винилидена, как в присутствии, так и в отсутствие посторонних инициаторов.

Интересно отметить, что обычные инициаторы радикальной полимеризации, применяемые в технических синтезах, в частности перекись бензоила и динитрил азоизомасляной кислоты, оказывают влияние на скорость окисления хлористого винилидена лишь при температуре реакции выше 30° . Этот факт находится в резком отличии с процессом окисления хлористого винила, проводимого в тех же условиях [1, 7], для которого скорость образования перекисных соединений в растворе в течение индукционного периода, вызванного присутствием молекулярного кислорода, зависела только от иницирующей способности примененного инициатора.

Из температурной зависимости накопления перекисных соединений во время индукционного периода (рис. 5) рассчитана энергия активации суммарного процесса. В случае неиницированного окисления мономера $E = 9,8$ ккал/моль, а в случае применения в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты $E = 38,5$ ккал/моль. Пока не представляется возможным дать этому явлению строгое объяснение, поскольку неизвестен точный механизм процесса.

Таким образом, при осуществлении процессов полимеризации и сополимеризации хлористого винилидена необходимо опасаться контакта мономера с воздухом на всех стадиях, начиная с момента освобождения мономера от ингибитора. Присутствие воздуха может приводить к образованию взрывоопасных перекисей, которые могут осаждаться в емкостях

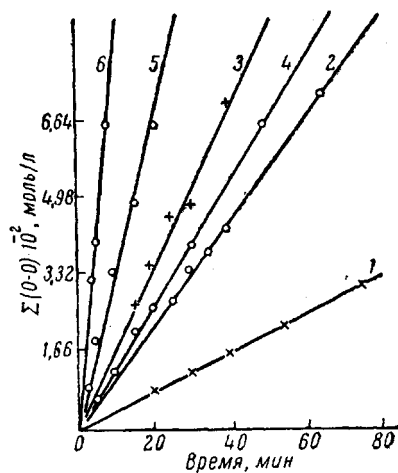


Рис. 4. Изменение скорости образования перекисных групп во время индукционного периода полимеризации хлористого винилидена в присутствии молекулярного кислорода в зависимости от температуры реакции:

1 — $19,5^\circ$; 2 и 4 — 35° ; 5 — 40° ; 3 и 6 — 45° ; 1, 2, 3 — без инициатора; 4, 5, 6 — инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (0,038 моль/л)

и коммуникациях. Кроме того, образование перекисных соединений при полимеризации может привести к появлению в полимере различных групп, образующихся за счет вторичных процессов (разложение перекисей с иницированием нормальной полимеризации, омыление перекисных концов полимерной цепочки и т. п.). Эти группы, без сомнения, будут ухудшать качество и термостабильность пластических масс, получаемых на основе хлористого винилидена.

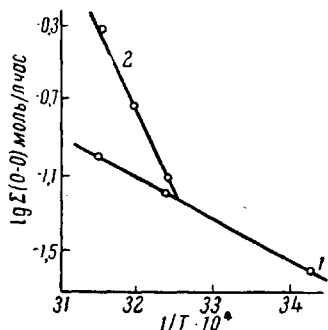


Рис. 5. Температурная зависимость скорости образования перекиси во время индукционного периода:

1 — без инициатора; 2 — в присутствии 0,036 моль/л динитрила азоизомаасляной кислоты

Специально поставленные опыты по суспензионной полимеризации хлористого винилидена в присутствии воздуха показали резкое изменение рН водной фазы, аналогично отмеченному при работе с хлористым винилом [2]. Полученный полимер характеризовался резко пониженной температурой разложения. Некоторые образцы выделяли HCl уже при обычных температурах. В ИК-спектре такого образца найдены характерные частоты, отвечающие поглощению

—C—O—групп (1025 $см^{-1}$, средняя) и C =
=C—групп (1639 $см^{-1}$, слабая). В ИК-спектре блочного поливинилиденхлорида найдены характерные частоты, отвечающие поглощению

O—O—групп (863 $см^{-1}$), —C—O—групп (1042 $см^{-1}$, очень интенсивная) и C=C—групп (1639 $см^{-1}$, слабая)¹.

Экспериментальная часть

Основные методики эксперимента и идентификации продуктов разложения перекиси описаны в работе [2]. Определение CO производили окислением CO в CO₂ йодноватым ангидридом (J₂O₅) при 150°.

CO₂ улавливали раствором Ba(OH)₂. Избыток последнего оттитровывали 0,02 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина.

Ограниченная растворимость перекиси хлористого винилидена и легкая взрываемость при нагревании не позволили определить ее точный молекулярный вес. Также не представилось возможным определить элементарный состав ее, поскольку даже при осторожном сжигании минимально возможных для анализа количеств перекиси (0,002—0,003 г) происходил разрыв установки во едствие взрыва перекиси даже в смеси с кварцевым стеклом.

Выводы

1. Исследована роль кислорода в процессе полимеризации хлористого винилидена. Установлено, что в индукционный период образуется перекись. Кислород в молекулярной форме является ингибитором реакции полимеризации, независимо от того, ведется ли полимеризация в присутствии постороннего инициатора или в его отсутствие.

2. Выделена перекись хлористого винилидена. Исследованы некоторые ее свойства, гидролиз и иницирующая способность.

3. Исследована кинетика накопления перекисных соединений хлористого винилидена в индукционный период при полимеризации в ат-

¹ Приносим искреннюю благодарность А. М. Фишер за ИК-спектрографическое исследование образцов поливинилиденхлорида.

мосфере воздуха при различных температурах в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора и в его отсутствие. Определены энергии активации суммарного процесса.

4. Отмечено вредное влияние молекулярного кислорода при полимеризации хлористого винилидена на качество образующегося полимера.

Поступила в редакцию
4 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, А. С. Шевляков, Г. А. Разуваев, Ж. общ. химии, **26**, 1082, 1956.
2. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Ж. общ. химии, **28**, 983, 1958.
3. Г. Я. Гордон, Хлористый винилиден и его сополимеры, Госхимиздат, 1957, стр. 11.
4. R. C. Reinhardt, Chem. Engng News, **28**, 2136, 1947.
5. К. Мауми, Япон. пат. 5040, 5041, 2 окт. 1953 г.
6. К. Мауми, О. Шибуя, С. Ичиносе, Nippon Kagaku zasshi, **78**, 280, 1958; Chem. Abstrs, **53**, 5225, 1959.
7. К. С. Минскер, Л. В. Ступень, Ж. общ. химии, **27**, 2875, 1957.

THE ROLE OF OXYGEN IN THE POLYMERIZATION OF VINYLIDENE CHLORIDE

G. A. Razuvaev, K. S. Minsker

Summary

The part played by oxygen in the polymerization of vinylidene chloride has been investigated. It has been shown that during the induction period the monomer reacts with oxygen to form a solid crystalline peroxide, easily determined iodometrically. The peroxide was isolated and some of its properties were investigated. The composition of the peroxide was determined from the mean result of analyses of its specimens and on the basis of its decomposition products. In all probability it is not an individual substance, approaching in composition the formula $[x\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2y\text{O}_2 - \text{loss of HCl}]$. The average values of x and y are most often 3 and 2 respectively. The accumulation of the peroxide in the induction period has been studied during polymerization in an atmosphere of air in a closed vessel with and without initiator — azoisobutyrodinitrile (ADN). Despite the continuous decrease in oxygen concentration of the gaseous phase, the peroxide was found to increase linearly with time. The activation energy of the over-all process was calculated from the temperature dependence. In the case of non-initiated oxidation of the monomer $E = 9.8$ kcal/mole, whereas in the presence of ADN $E = 38.5$ kcal/mole. The presence of molecular oxygen in the reaction zone during polymerization of vinylidene chloride leads to the appearance of by-groups (C = C, C — O—, —O—O—) bearing a negative influence on the quality of polyvinylidenechloride.