

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

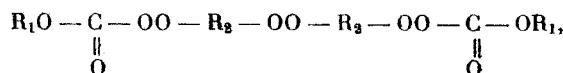
1961

НОВЫЕ ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ, КАК ИНИЦИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Г. А. Разуваев, В. С. Этлис,
Н. И. Кириллов, Е. М. Самарина*

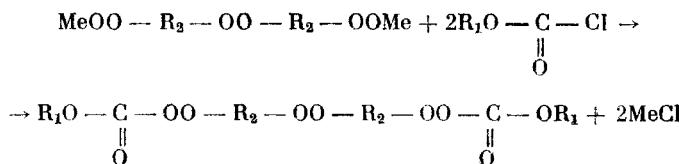
Известно, что ацилированные и ароилированные производные гидроксиклогексилгидроперекиси и гидропероксиклогексилгидроперекиси [1—6] являются активными инициаторами радикальной полимеризации.

Мы поставили перед собой задачу синтезировать алкилоксиформилированные производные *бис*-(1-гидропероксициклоалкил)перекисей общей формулы



где $R_1 = CH_3, C_2H_5, C_6H_{11}$; R_2 — гемциклогексил или гемцикlopентил. Мы предполагали, что указанные соединения (как производные перугольной кислоты) должны обладать большой эффективностью при радикальной полимеризации.

Алкилоксиформилированные производные *бис*-(1-гидропероксициклоалкил)перекисей или *бис*-(1-алкилперкарбонатциклоалкил)перекиси получают взаимодействием щелочных солей *бис*-(1-гидропероксициклоалкил)перекисей с алкилхлорформиатами, по уравнению



в среде низкокипящих углеводородов при энергичном перемешивании и температуре $\sim 5^\circ$. Щелочные соли исходных дигидроперекисей легко получаются из гидроокисей щелочных металлов и *бис*-(1-гидропероксициклоалкил)перекисей в диэтиловом эфире.

Попытки получить *бис*-(1-алкилперкарбонатциклоалкил)перекиси непосредственно из гидроперекисей и эфиров хлоругольной кислоты в присутствии пиридина были безуспешны, так как в этом случае чрезвычайно трудно выделить целевой продукт в чистом виде.

бис-(1-Алкилперкарбонатциклоалкил)перекиси представляют собой белые, кристаллические вещества, легкорастворимые в диэтиловом эфире, ацетоне, бензole, малорастворимые в спиртах, углеводородах и нерастворимые в воде. Эти перекиси разлагаются при температуре плавления, взрывают выше 150° и особенно легко взрывают от трения и удара.

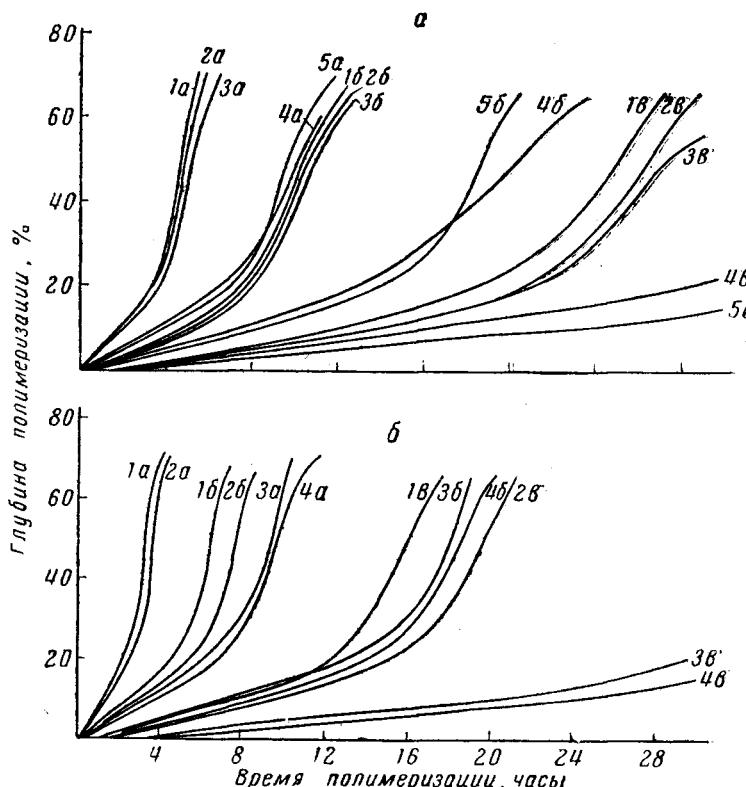
Зависимость инициирующей способности полученных перекисей в реакциях полимеризации винильных соединений от строения циклов и ради-

Таблица 1

**Скорость полимеризации хлористого винила (в часах) в присутствии
бис-(1-алкилперкарбонатциклогексил)перекисей**

(Концентрация перекиси ~ 0,05 мол. % от мономера, температура полимеризации 45°, концентрация мономера в дихлорэтане — 10 вес. %)

Инициаторы	Заполимеризовалось хлористого винила, % от исходного мономера									
	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
бис-(1-Метилперкарбонатциклогексил)перекись	0,20	0,37	0,53	0,72	0,88	1,05	1,23	1,40	1,58	1,70
бис-(1-Этилперкарбонатциклогексил)перекись	0,27	0,43	0,63	0,87	1,05	1,27	1,47	1,67	1,87	—
Перекись бензоила	0,56	0,93	1,38	1,84	2,25	2,67	3,14	3,56	4,03	—



Полимеризация метилметакрилата⁷ в присутствии различных инициаторов:

α: 1 — бис-(1-метилперкарбонатциклогексил)перекись; 2 — бис-(1-этилперкарбонатциклогексил)перекись; 3 — бис-(1-циклогексилперкарбонатциклогексил)перекись; 4 — бис-(1-гидропероксициклогексил)перекись; 5 — перекись бензоила; б: 1 — бис-(1-метилперкарбонатциклооктенил)перекись; 2 — бис-(1-циклогексилперкарбонатциклооктенил)перекись; 3 — бис-(1-гидропероксициклооктенил)перекись; 4 — перекись бензоила; а — 45°, б — 35°

калов, входящих в состав молекул перекисей, видна из кинетических кривых полимеризации метилметакрилата (рис. 1, а и б) и хлористого винила (табл. 1) в присутствии данных перекисей.

Исходные *бис*-(1-гидропероксициклоалкил)перекиси имеют инициирующую способность, одинаковую с перекисью бензоила, в то время как *бис*-(1-алкилперкарбонатциклогексил)перекиси обладают вдвое большей, а *бис*-(1-алкилперкарбонатцикlopентил)перекиси — втрое большей инициирующей способностью по сравнению с перекисью бензоила. Очевидно, степень взаимного влияния алкилперкарбонатов, вступающих в молекулу *бис*-(1-гидропероксициклоалкил)перекиси, и циклов, входящих в состав этой перекиси, сильно зависит от строения циклов. Пятичленные циклы в *бис*-(1-алкилперкарбонатциклоалкил)перекисях оказывают гораздо большее влияние на инициирующую способность, чем шестичленные циклы в соответствующих соединениях.

На инициирующую способность перекисей также оказывают влияние, но гораздо меньшее, радикалы, введенные в молекулу перекиси с алкилхлорформиатом. По влиянию на инициирующую способность *бис*-(1-алкилперкарбонатциклоалкил)перекисей радикалы располагаются в ряд $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_6\text{H}_{11}$; при этом разница в степени влияния их одинакова как в перекисях с шестичленными циклами, так и в перекисях с пятичленными циклами.

Экспериментальная часть

Синтез перекисей. В реактор с мешалкой и капельной воронкой загружали смесь из перекиси водорода, соляной кислоты и воды и при перемешивании и охлаждении льдом прикашивали циклический кетон. Молярное соотношение кетона к перекиси водорода равно 1:3. Через 3 часа полученную *бис*-(1-гидропероксициклоалкил)перекись [7, 8] отсасывали и сушили на воронке, растворяли в эфире и к раствору (при энергичном перемешивании) добавляли по частям рассчитанное количество (2 моля на 1 моль дигидроперекиси) мелкораздробленного едкого калия (едкого натра). Выпавшую соль *бис*-(1-гидропероксициклоалкил)перекиси отделяли и промывали на фильтре эфиrom, переносили в реактор, прибавляли *n*-гексан и при сильном перемешивании и охлаждении льдом (температура ниже 5°) прикашивали соответствующий эфир хлормуравьиной кислоты из расчета 2 моля на 1 моль *бис*-(1-гидропероксициклоалкил)перекиси. Раствор полученной перекиси отделяли от хлорида щелочного металла. Из раствора по охлаждении кристаллизовалась соответствующая *бис*-(1-алкилперкарбонатциклоалкил)перекись, которую дважды перекристаллизовывали из *n*-гексана.

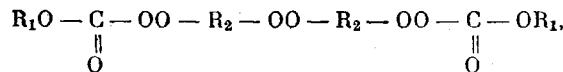
Условия синтеза и характеристики *бис*-(1-алкилперкарбонатциклоалкил)перекисей указаны в табл. 2.

Полимеризация. Снятие кинетики полимеризации метилметакрилата в присутствии *бис*-(1-алкилперкарбонатциклоалкил)перекисей (где алкил = CH_3 , C_2H_5 , C_6H_{11} ; циклоалкил = циклогексил, цикlopентил), а также *бис*-(1-гидропероксициклогексил)перекись, *бис*-(1-гидропероксицикlopентил)перекись и перекись бензоила в качестве инициаторов проводили в дилатометре в блоке при 35, 45 и 55° в отсутствие кислорода. Во всех опытах инициатор составлял 0,002 мол.% от мономера.

Полимеризацию хлористого винила проводили в дилатометре, в 10%-ном растворе мономера в дихлорэтане при 45° в отсутствие кислорода. В качестве инициаторов использовали *бис*-(1-метилперкарбонатциклогексил)перекись, *бис*-(1-этилперкарбонатциклогексил)перекись и перекись бензоила. Концентрация инициаторов составляла 0,05 мол.% от мономера.

Выводы

1. Разработан способ синтеза *бис*-(1-алкилперкарбонатциклоалкил)перекисей общей формулы



где $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_6H_{11} ; R_2 — гемциклогексил или гемцикlopентил. Синтезированы *бис*-(1-метилперкарбонатциклогексил)перекись, *бис*-(1-этилперкарбонатциклогексил)перекись, *бис*-(1-циклогексилперкарбонатциклогексил)перекись, *бис*-(1-метилперкарбонатцикlopентил)перекись, *бис*-(1-циклогексилперкарбонатцикlopентил)перекись.

Таблица 2

Условия синтеза и характеристики *bis*-(1-алкилперкарбонатциклоалкил)перекисей

Взято для синтеза		Получено		Выход по теории, % от теории	Мол. вес	Активный кислород, вес. %		Темпера-тура плавле-ния, °С	Структурная формула полученных перекисей
наименование реагентов	количество, г	наименование полученных перекисей	количество, г			вычис-ленный	найден-ный		
Цикlopентанон Перекись водорода Хлористый водород Вода	10,0 11,0 3,0 24,5	<i>bis</i> -(1-Гидропероксицикlopентил)перекись	9,8	70,5	234	239	20,5	20,2	74,5—75 <chem>HOO(C6H5)OO(C6H5)OOH</chem>
<i>bis</i> -(1-Гидропероксицикlopентил)перекись Метилхлорформиат	9,8 8,0	<i>bis</i> -(1-Метилперкарбонатцикlopентил)перекись	2,9	19,8	350	355	13,7	13,1	71,5—72 <chem>H5COC(=O)OOC(C6H5)OOOC(C6H5)OCH3</chem>
<i>bis</i> -(1-Гидропероксицикlopентил)перекись Циклогексилхлорформиат	9,5 13,2	<i>bis</i> -(1-Циклогексилперкарбонатцикlopентил)перекись	3,4	17,2	486	473	9,9	9,3	87—88 <chem>C6H11OC(=O)OOC(C6H5)OOOC(C6H5)OCC6H11</chem>
<i>bis</i> -(1-Гидропероксициклогексил)перекись Метилхлорформиат	15,0 11,0	<i>bis</i> -(1-Метилперкарбонатциклогексил)перекись	7,0	32,4	378	372	12,7	12,4	84—84,5 <chem>H5COC(=O)OOC(C6H10)OOOC(C6H10)OCH3</chem>
<i>bis</i> -(1-Гидропероксициклогексил)перекись Этилхлорформиат	18,6 15,0	<i>bis</i> -(1-Этилперкарбонатциклогексил)перекись	5,9	20,4	406	408	11,8	11,8	77,5—78 <chem>H5C2OC(=O)OOC(C6H10)OOOC(C6H10)OCC2H5</chem>
<i>bis</i> -(1-Гидропероксициклогексил)перекись Циклогексилхлорформиат	12,3 15,3	<i>bis</i> -(1-Циклогексилперкарбонатциклогексил)перекись	4,9	20,3	514	516	9,3	8,8	101—102 <chem>C6H11OC(=O)OOC(C6H10)OOOC(C6H10)OCC6H11</chem>

2. Синтезированные перекиси являются эффективными инициаторами полимеризации винильных соединений. Их активность показана на примерах полимеризации метилметакрилата и хлористого винила.

Поступила в редакцию
7 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

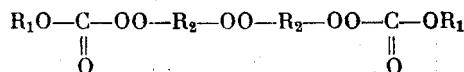
1. W. Cooperr, J. Chem. Soc., 1951, 1340.
2. F. Danusso, B. Sianesi, Chimica e industria, 37, 184, 1955.
3. Г. А. Разуваев, Л. В. Ступень, К. С. Минскер, Ж. общ. химии, 96, 473, 1956.
4. P. Halbig, пат. США 2750421, 1956.
5. M. S. Khagash, G. Sosnovsky, J. Org. Chem., 23, 1322, 1958.
6. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, Ж. общ. химии, 30, 275, 1960.
7. R. Criegee, Liebig's Ann., 565, 7, 1949.
8. N. Milas, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2430, 1939.

NEW CYCLOKETONIC PEROXIDES AS VINYL POLYMERIZATION INITIATORS

G. A. Razuvaev, V. S. Etlis, N. I. Kirillov, E. M. Samarina

Summary

The reaction of the alkaline salts of *bis*-(1-hydroperoxycycloalkyl) peroxides with alkyl formates at ca. 5° in low-boiling hydrocarbon medium afforded *bis*-(1-alkylpercarboxatecycloalkyl) peroxides of the general formula:



where $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$; R_2 — hemicyclohexyl or hemicycloheptyl. The peroxides are efficient initiators of the polymerization of vinyl compounds. Thus, polymerization of methyl methacrylate and vinyl chloride in the presence of *bis*-(1-alkylpercarboxatecycloalkyl) peroxide proceeds 2—3 times faster than in the presence of benzoyl peroxide or of the original *bis*-(1-hydroperoxycyclohexyl)-peroxides.