

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XI

1969

№ 10

УДК 66.095.26.678.743

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА, ИНИЦИИРУЕМАЯ бис-(1-ЦИКЛОГЕКСИЛПЕРКАРБОНАТЦИКЛОГЕКСИЛ)- ПЕРЕКИСЬЮ

А. И. Кириллов, Ю. А. Зверева

В присутствии бис-(1-алкилперкарбонатциклоалкил)перекисей [1] полимеризация метилметакрилата при низких температурах ( $35 - 45^\circ$ ) протекает с большой скоростью, в то время как разложение перекисей в индифферентных растворителях происходит довольно медленно [2]. Представляло интерес выяснить механизм отдельных стадий радикальной полимеризации с указанными полифункциональными инициаторами, для чего исследовали процесс полимеризации винилхлорида (ВХ) в присутствии бис-(1-циклогексиленперкарбонатциклогексил)перекисей  $C_6H_{11}OC(O)OOC_6 \times XH_{10}OCC_6H_{10}OC(O)OCC_6H_{11}$  и строение получаемого при этом поливинилхлорида (ПВХ).

#### Экспериментальная часть

Бис-(1-циклогексиленперкарбонатциклогексил)перекись (БЦГКП) получали по методу [4]. Перекись, перекристаллизованная из *n*-гексана, имела т. пл.  $101^\circ$  и содержала 9,0% активного кислорода (теоретически 9,3%).

Кинетику полимеризации ВХ исследовали дилатометрическим методом до 12–15%-ной глубины превращения мономера в полимер при 30, 40, 50 и  $60^\circ$ . Очистку мономера и заполнение дилатометров проводили в вакууме по принятой методике [3].

Константу передачи кинетической цепи через инициатор определяли по среднему коэффициенту полимеризации. При этом исследовали зависимость  $\Sigma v_n / v$  (отношение суммы величин скоростей всех реакций передачи к величине скорости полимеризации) от концентрации инициатора  $[I] / [M]$ . Каждую константу передачи цепи определяли по углу наклона полученной прямой [4]. Диспропорционирование и рекомбинация при полимеризации ВХ практически не влияют на результат [5]. Средний коэффициент полимеризации рассчитывали по формуле [6]:

$$\bar{P} = 770 \cdot [\eta]^{1.31}$$

Характеристическую вязкость определяли в вискозиметре типа Убеллоде в циклогексаноне при  $25^\circ$ . Разложение перекиси и определение выделившегося при этом  $CO_2$  проводили по методике, описанной в [7].

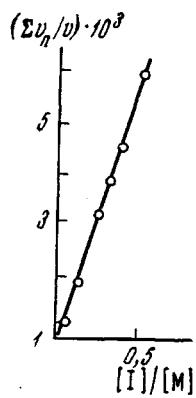
#### Результаты и их обсуждение

Процесс полимеризации ВХ протекает с большой скоростью даже при  $30^\circ$ . Зависимость  $lg k$  от обратной величины абсолютной температуры удовлетворительно подчиняется уравнению Аррениуса:  $k = 6,02 \cdot 10^9 \times \exp(-18\,000/RT) \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ .

Из результатов исследования кинетики полимеризации ВХ при  $40^\circ$  в интервале концентраций БЦГКП  $1,67 - 10,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (см. таблицу) найдено, что начальная скорость процесса пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,76.

Обращает внимание более значительное понижение среднего коэффициента полимеризации  $\bar{P}$  с увеличением концентрации исследуемого ини-

циатора по сравнению с динитрилом азоизомасляной кислоты в аналогичных условиях. Предполагается наличие легко протекающей реакции передачи кинетической цепи через инициатор. Найденная из зависимости  $\Sigma v_{\text{п}} / v = [I] / [M]$  (см. рисунок) константа передачи кинетической цепи через инициатор  $C_i = 9,45$ . Поскольку константа передачи цепи пропорциональна скорости индуцированного макрорадикалами распада [8, 9], очевидно, последний ярко выражен для исследуемой перекиси.



Определение константы передачи цепи через инициатор при  $40^\circ$

Полимер, тщательно очищенный от исходной перекиси многократным переосаждением, активно выделяет иод в условиях определения активного кислорода перекиси третичного бутила [10]. Содержание активного кислорода составляет 0,48%, вязкостный молекулярный вес равен 2500. ИК-спектр полимера кроме полос, характерных для ПВХ, содержит полосы 1720, 1760 и  $1790 \text{ см}^{-1}$ . Полосы 1760 и  $1790 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к перангидридной группе  $\text{—COOC—}$ .



сская обработка раствора полимера приводит к исчезновению этой группы и уменьшению молекулярного веса полимера.

#### Полимеризация ВХ в присутствии БЦГКП при $40^\circ$ (Конверсия ВХ $3 \pm 0,2\%$ )

Концентрация перекиси, моль/л. $\cdot 10^3$	Продолжительность полимеризации, мин.	Скорость полимеризации, моль/л. $\cdot \text{сек.} \cdot 10^8$	$[\eta]$ , дл/г	$\bar{P}$	$(1/\bar{P}) \cdot 10^8$
1,63	303	2,25	0,78	542	1,85
3,48	210	3,51	0,50	309	3,24
6,96	143	5,02	0,31	177	5,65
10,50	73	8,90	0,18	81	12,30

#### Выводы

1. Высокие скорости полимеризации винилхлорида в присутствии бис-(1-циклогексилперкарбонатциклогексил)перекиси обусловлены индуцированным свободными макрорадикалами распадом перекиси по перэфирной  $\text{O—O}$ -связи.

2. Полученный полимер имеет строение  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OC(O)CHClCH}_2 \times \text{CHClCH}_2)_n (\text{CH}_2)_5\text{C(O)O—})_2$ .

Поступила в редакцию  
24 V 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, А. И. Кириллов, Е. М. Самарина, Высоко-молек. соед., 3, 1176, 1961.
- Г. А. Разуваев, А. И. Кириллов, В. С. Этлис, Ж. общ. химии, 33, 3989, 1963.
- Г. В. Ткаченко, Диссертация, 1951.

4. O. F. Olaj, I. W. Brütenbach, I. Hofreiter, Makromolek. Chem., **91**, 264, 1966.
  5. T. Uno, K. Iosida, Kobunshi Kagaku, **15**, 811, 1958.
  6. H. S. Mickly, A. S. Michaels, A. L. Moore, J. Polymer Sci., **60**, 121, 1962.
  7. X. C. Bagdasaryan, B. A. Borovkova, Zh. fiz. khimii, **35**, 2306, 1961.
  8. D. H. Jonson, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 938, 1952.
  9. F. R. Mayo, R. A. Gregg, M. S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1691, 1951.
  10. Э. Кузьмина, Диссертация, 1965.
- 

УДК 66.095.26:678.(744+746)

## бис-(1-ГИДРОПЕРОКСИЦИКЛОГЕКСИЛ)ПЕРЕКИСЬ КАК ИНИЦИATOR ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА

*А. И. Кириллов, Ю. А. Зверева*

Ранее было показано [1], что полимеризация винилхлорида в присутствии бис-(1-гидропероксициклогексил)перекиси (БЦГКП) имеет ряд особенностей. Высокие скорости реакций полимеризации и распада инициатора при низких температурах, а также особое строение получаемого поливинилхлорида побудили к дальнейшему исследованию БЦГКП как инициатора полимеризации метилметакрилата и стирола.

### Экспериментальная часть

БЦГКП получали из циклогексанона и перекиси водорода методом, описанным в [2]. После перекристаллизации из *n*-гептана содержание основного вещества по активному кислороду составляло около 99%, т. пл. 82°.

Стирол и метилметакрилат (ММА) подвергали очистке обычными методами, принятыми в исследованиях кинетики полимеризации указанных мономеров.

Активность радикалов винильных мономеров в реакциях индуцирования распада БЦГКП оценивали по величине кажущейся константы передачи кинетической цепи через инициатор [3], которую определяли по среднему коэффициенту полимеризации при конверсии полимера ~3%. Средний коэффициент полимеризации полистирола рассчитывали по характеристической вязкости бензольных растворов [4]  $\bar{P} = 1606 \cdot [\eta]^{1.37}$ , а полиметилметакрилата — по характеристической вязкости ацетоновых растворов [5]:  $\bar{P} = 2,81 \cdot 10^5 [\eta]^{1.32}$ .

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом в вакууме [6]. Скорость образования радикалов из БЦГКП определяли ингибиторным методом [7] в присутствии *a,a'*-дифенил- $\beta$ -пикрилгидразила.

### Результаты и их обсуждение

Исследование полимеризации стирола и MMA в присутствии БЦГКП показало, что, как и в случае винилхлорида, реакция полимеризации протекает с весьма высокой скоростью при 40–60°, когда в отсутствие мономеров распада перекиси практически не наблюдается.

Зависимость константы суммарной скорости полимеризации от температуры описывается уравнениями:

$$k = 1,14 \cdot 10^6 \exp(-1200/RT) \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \text{ для стирола,}$$

$$k = 6,93 \cdot 10^7 \exp(-147/RT) \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \text{ для MMA.}$$

Результаты исследования полимеризации этих мономеров в широком интервале концентраций инициатора, приведенные в таблице, позволяют установить зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора, выраженную уравнениями:

$$v = 3,33 \cdot 10^8 [I]^{0.5} [M] \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \text{ для стирола,}$$

$$v = 1,05 \cdot 10^6 [I]^{0.5} [M] \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \text{ для MMA.}$$