

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Scanlan, Trans. Faraday Soc., 50, 756, 1954.
  2. P. W. Allen, F. M. Merret, J. Scanlan, Trans. Faraday Soc., 51, 95, 1955.
  3. J. Smets, M. Claesens, J. Polymer Sci., 8, 289, 1952.
  4. В. Б. Зайцева, В. Д. Енальев, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., A9, 1958, 1957.
  5. Y. Minoura, Y. Mori, M. Imoto, Makromolek. Chem., 24, 205, 1957.
  6. G. E. Molau, J. Polymer Sci., A3, 4235, 1965.

УДК 66.095.26:678.743

# ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА В ПРИСУТСТВИИ *bis*-(1-ГИДРОПЕРОКСИЦИКЛОГЕКСИЛ) ПЕРЕКСИСИ

*А. И. Кириллов, Ю. А. Зверева*

Как было замечено ранее [1], процесс полимеризации хлористого винила (ХВ) в присутствии бис-(1-гидропероксициклогексил)перекиси  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$



в качестве инициатора имеет ряд специфических осо-

бенностей. Так, наличие в системе водной фазы в сильной степени замедляет скорость полимеризации и приводит к образованию очень пористого поливинилхлорида (ПВХ). Увеличение концентрации инициатора выше определенной «критической» величины резко меняет характер процесса и свойства получаемого полимера.

Представлялось интересным исследовать закономерности полимеризации ХВ и выяснить механизм инициирования процесса бис-(1-гидропероксициклогексил)перекисью, содержащей две гидроперекисных и одну диалкилперекисную цепочки.

## **Экспериментальная часть**

*bis*-(1-Гидрокероксициклогексил)перекись 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°.

Кинетические кривые полимеризации ХВ (в массе) рассчитывали из кривых накопления полимера, определяемых дилатометрическим методом и методом сухого остатка. Заполнение дилатометров проводили в вакууме по методике, описанной в [3].

Определение константы передачи цепи через инициатор вели по среднему коэффициенту полимеризации; при этом исследовали зависимость величины  $\Sigma v_n / v$  (отношение суммы величин скоростей всех реакций передачи к величине скорости полимеризации) от концентрации инициатора. Каждуююся константы передачи цепи через инициатор определяли по углу наклона полученной прямой [4].

Средний коэффициент полимеризации  $\bar{P}$  рассчитывали из характеристической вязкости растворов полимера (полученного при степени превращения 2,8–3,5%) в циклогексаноне по уравнению, предложенному для блочного ПВХ со средним коэффициентом полимеризации 250–500 [5]:  $\bar{P} = 770 \cdot [\eta]^{1,31}$ .

## Результаты и их обсуждение

Спонтанный распад бис-(1-гидропероксициклогексил)перекиси наблюдается лишь в интервале высоких температур (выше  $90^\circ$ ), поэтому способность перекиси инициировать процесс полимеризации ХВ при низких температурах оказалась несколько неожиданной. Процесс полимеризации протекал с достаточно высокой скоростью при  $20-40^\circ$ . Зависимость константы скорости от температуры (рис. 1) в аррениусовых координатах является линейной и выражается уравнением  $k = 5,28 \cdot 10^8 \exp(-15600/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ .

Найденная величина энергии активации ( $15,6 \text{ ккал/моль}$ ) суммарной реакции процесса при применении изучаемой перекиси довольно низка по сравнению с энергией активации полимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, перекисей лауроила и бензона (20–22 ккал/моль).

В таблице представлены результаты исследования полимеризации ХВ при  $40^\circ$  в присутствии различных концентраций бис-(1-гидропероксициклогексил)перекиси, из которых найдена зависимость скорости суммарной реакции полимеризации от концентрации инициатора, представленная уравнением:

$$v = 8,53 \cdot 10^{-4} [I]^{0,93} \times [M] \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Обращают на себя внимание значительно более низкие молекулярные веса ПВХ по сравнению с полимерами, полученными в аналогичных условиях в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты [6].

Зависимость числа полимерных цепей  $1/\bar{P}$  от скорости полимеризации  $v$  указывает на то, что кроме реакции обрыва диспропорционированием и рекомбинацией макrorадикалов имеет место реакция передачи

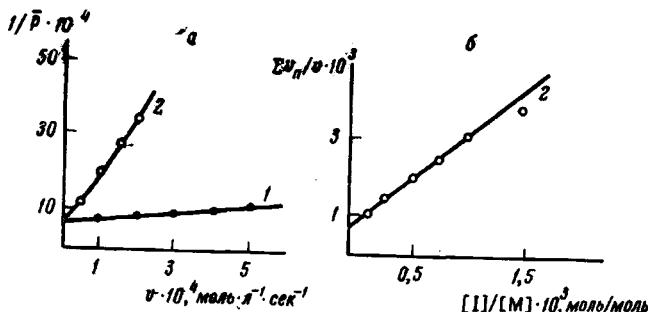


Рис. 1. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$ . Концентрация инициатора 0,001 моль/моль ХВ

Рис. 2. а — Зависимость коэффициента полимеризации ХВ от скорости реакции; б — диаграмма для определения константы передачи через инициатор:

1 — динитрил азоизомасляной кислоты; 2 — бис-(1-гидропероксициклогексил)перекись

кинетической цепи через инициатор (рис. 2, а). Константа реакции передачи цепи через инициатор, найденная по величине угла наклона прямой  $\Sigma v_n/v - [I]/[M]$ , равна 2,45 (рис. 2, б).

Указанные выше особенности процесса, равно как и высокий порядок реакции относительно концентрации инициатора, свидетельствующий о

протекании реакции по бимолекулярному механизму, можно объяснить наличием в системе легко протекающей реакции передачи кинетической цепи через бис-(1-гидропероксициклогексил)перекись, что подтверждается высокой константой передачи цепи.

Очевидно, этим объясняется и сам факт полимеризации ХВ в присутствии бис-(1-гидропероксициклогексил)перекиси, спонтанно не распадающейся при данных температурах в отсутствие ХВ.

Так, при  $40^\circ$  период полураспада перекиси в бензоле равен (в часах) 121, а в растворе ХВ в бензоле (конц. 2 моль/л) — 4, при этом распад в присутствии ХВ описывается кривой второго порядка (рис. 3).

Однако резкое увеличение скорости распада перекиси в присутствии ХВ может быть обусловлено не только индуцированием распада перекиси хлорвинильными радикалами, но и взаимодействием гидроперекисных групп с двойными связями мономера, как это было показано для систем

гидроперекись изопропила — этилен [7] и гидроперекись третичного бутила — стирол [8].

Результаты исследования распада перекиси в присутствии фиксатора свободных радикалов — дифенилпиррилгидразила, исключающего вторичные реакции радикалов, указали на полное отсутствие ускорения распада в этих условиях, отвергнув тем самым предположение о наличии взаимодействия перекиси с мономером и, подтвердив довод в пользу индуцированного распада бис-(1-гидропероксициклогексил)перекиси под влиянием свободных хлорвинильных радикалов.

Нами был изучен низкомолекулярный ПВХ, полученный полимеризацией при  $30^\circ$  ХВ в присутствии бис-(1-гидропероксициклогексил)перекиси при мольном соотношении их, равном 10 : 1,5.

Полимер, тщательно освобожденный от следов инициатора многократным переосаждением, выделяет иод из иодистого калия в условиях определения активного кислорода перекиси третичного бутила [9]. ИК-спектр

#### Полимеризация ХВ при $40^\circ$ в массе в присутствии бис-(1-гидропероксициклогексил)перекиси

Концентрация перекиси, моль/л	Выход полимера, %	Время, мин.	Скорость полимеризации $v \cdot 10^6$ , моль·л <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>	$[\eta]$	$\bar{P}$	$\frac{10^3}{\bar{P}}$
0,00167	3,02	305	2,3	1,20	1000	1,0
0,00348	3,10	155	4,63	0,90	675	1,48
0,00696	2,81	71,5	9,40	0,70	486	2,06
0,01050	2,98	55	12,57	0,58	377	2,65
0,01395	3,15	44	16,61	0,50	309	3,23
0,02090	3,23	30,5	24,50	0,42	247	4,06

полимера, кроме полос, характерных для ПВХ, показывает полосу поглощения в области  $895 \text{ см}^{-1}$ , характерную для перекисной группы  $\text{O}-\text{O}$ . Содержание активного кислорода, равное 0,56 вес. %, соответствует величине молекулярного веса 2870 при предположении, что одна молекула полимера содержит одну перекисную группу.

Молекулярный вес полимера, определенный в соответствии с характеристической вязкостью растворов, равен 3310.

Элементарный анализ продукта дает следующий состав (%): С 40; Cl 52,5; H 5,1; O — 2,3.

ИК-спектр полимера показывает значительное поглощение в области 1710  $\text{cm}^{-1}$ , характерной для карбонильной группы С=O.

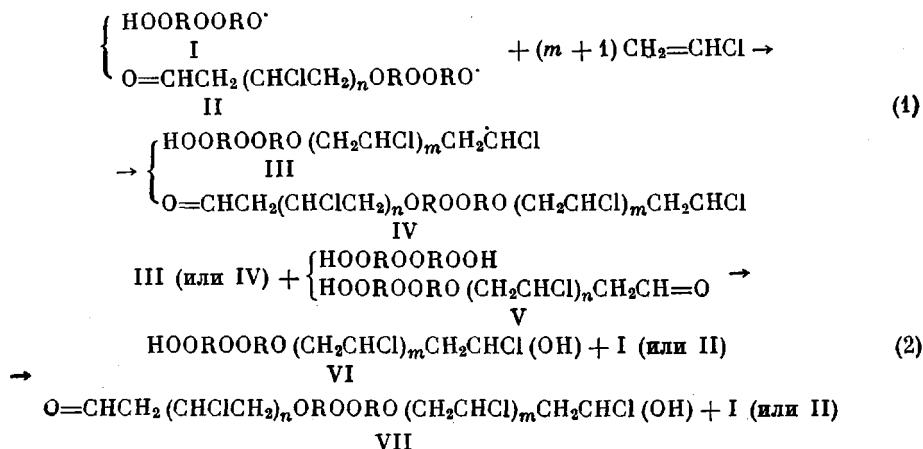
Методом оксимирирования найдено, что доля карбонильных групп в полимере составляет 1,73 вес. %. Если принять средний молекулярный вес ПВХ равным 2870—3310, то на одну молекулу полимера приходится две карбонильные группы С=O.

На основании изложенного можно предположить, что строение полимера соответствует формуле



где R — циклогексилиден,  $m + n \approx 40$ .

Образование такого полимера протекает, вероятно, по следующей схеме:



Радикалы I и II, образующиеся в результате реакции передачи кинетической цепи через молекулы исходной перекиси или перекиси V (по реакции (2)), участвуют в регенерации цепи (реакция (1)). Растущие макрорадикалы III и IV атакуют связи О—О гидроперекисных групп исходной перекиси или перекиси V, присоединяя гидроксильную группу и образуя свободные радикалы I и II, которые вновь участвуют в регенерации цепи. Соединения VI и VII, отщепляя молекулы хлористого водорода от концевых групп, образуют промежуточную перекись V или конечный полимерный продукт.

### Выходы

Исследованы закономерности процесса полимеризации хлористого винила в присутствии бис-(1-гидропероксициклогексил)перекиси и строение получаемого при этом полимера.

Предлагается механизм передачи кинетической цепи, обусловленной распадом перекиси по О—О связям гидроперекисной группы, индуцированным макрорадикалами.

Поступила в редакцию  
15 I 1968

### ЛИТЕРАТУРА

- Ю. А. Зверева, А. И. Кириллов, Труды по химии и химич. технологии, Горький, вып. 2, 1967, 157.
- P. Halbig, пат. США. 2750421, 1956; Chem. Abstrs., 51, 4260, 1957.
- Б. В. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, Госхимиздат, 1960.
- O. F. Olaj, J. W. Breitenbach, J. Hofseiter, Makromolek. Chem., 91, 264, 1966.
- H. S. Mickly, A. S. Michaels, A. L. Mooge, J. Polymer Sci., 60, 121, 1962.
- F. Danusso, D. Sianesi, Chimica Industria, 37, 695, 1955.
- Р. А. Тертерян, И. Ф. Богомолова и др., Высокомолек. соед., 8, 722, 1966.
- Е. Т. Денисов, Л. И. Денисова, Докл. АН СССР, 157, 907, 1964.
- Э. А. Кузьмина, Диссертация, 1965.