

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ  
*бис-(1-АЛКИЛ(АРИЛ)ПЕРКАРБОНАТЦИЛОГЕКСИЛ)ПЕРЕКИСЕЙ***

*A. И. Кириллов, Ю. А. Зверева*

Скорость спонтанного распада *бис-(1-алкил(арил)перкарбонатцилогексил)перекисей* ROC(O)OOC<sub>6</sub>H<sub>10</sub>OOC<sub>6</sub>H<sub>10</sub>OO(O)COR, где R—CH<sub>3</sub> (1), —C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (2), —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (3), в индеферентных растворителях зависит от природы радикала R. Так, величина константы скорости распада в бензоле для перекиси 3 на порядок выше по сравнению с перекисями 1 и 2 [1]. Строение перекисей оказывает влияние также и на механизм их термического разложения [2].

Высокие скорости полимеризации винилхлорида (ВХ) в присутствии перекиси 2 в области низких температур, когда скорость спонтанного распада последней чрезвычайно мала, обусловлены индуцированием распада перекиси растущими хлорвинильными радикалами [3].

Представляло интерес изучить полимеризацию ВХ в присутствии перекисей 1 и 3, поскольку можно было ожидать, что как процесс полимеризации, так и процесс распада перекисей будут иметь свои особенности, обусловленные природой радикала R.

**Экспериментальная часть**

Перекиси 1 и 3 получали по методам [2, 4]. Перекристаллизованные из *n*-гексана, перекиси 1 и 3 имели температуру плавления 84 и 80°, содержали активного кислорода 12,3% (теоретич. 12,7%) и 8,80% (теоретич. 8,98%) соответственно. Кинетику полимеризации ВХ изучали дилатометрическим методом. Очистку мономера и заполнение дилатометров проводили в вакууме по ранее принятой методике [5]. 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 определяли по углу наклона полученной прямой [6]. Средний коэффициент полимеризации рассчитывали по формуле [7]:  $P = 770 \cdot [\eta]^{1/31}$ . Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли в вискозиметре Уббелоде в циклогексаноне при 25°. Разложение перекиси и определение выделившегося при этом CO<sub>2</sub> проводили по методике, описанной в [8].

**Результаты и их обсуждение**

Исследованием кинетики полимеризации ВХ, инициированной перекисью 1, установлено, что, как и в случае перекиси 2, полимеризация протекает с высокой скоростью в области температур 30—40°, соответствующих незначительной скорости ее спонтанного распада. Начальная скорость полимеризации ВХ при 40° в массе в интервале концентраций 1,67—20,9·10<sup>-3</sup> моль/л пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,60. Зависимость  $\lg k_{\pi}$  ( $k_{\pi}$  — константа скорости полимеризации) от обратной величины температуры (рис. 1) удовлетворительно подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k_{\pi} = 6,5 \cdot 10^9 (\exp^{-20000/RT}) \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Средний коэффициент полимеризации образующегося поливинилхлорида (ПВХ) понижается с увеличением концентрации перекиси 1 более значительно, чем, например, при полимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Зависимость числа полимерных цепей ( $1/\bar{P}$ ) от скорости полимеризации, представленная графически на рис. 2, указывает на наличие реакции передачи кинетической цепи через перекись 1.

Каждущаяся константа передачи через перекись 1 ( $C_p$ ), пропорциональная скорости индуцированного распада под влиянием растущих винильных радикалов [9, 10], оказалась равной 3,5.

Присутствие ВХ значительно ускоряет распад перекиси 1. Введение акцептора свободных радикалов (дифенилпикрилгидразила) понижает скорость распада перекиси 1 в среде ВХ до скорости распада в бензоле, что также указывает на наличие индуцированного распада перекиси.

Низкомолекулярный ПВХ, полученный при мольном соотношении перекись 1: мономер, равном 1 : 15, и 40°, после тщательной очистки от следов перекиси 1 активно выделяет иод из иодистого калия в условиях определения активного кислорода для перекиси третичного бутила. ИК-спектр полимера содержит полосы поглощения 1750 и 1790  $\text{cm}^{-1}$ , которые можно отнести к поглощению группой  $\text{—COOC—}$ . Термическая обработка

раствора ПВХ ведет к уменьшению содержания активного кислорода в нем; при этом отмечено значительное понижение величины молекулярного веса полимера. Последнее обстоятельство указывает на то, что перекисная группа в полимере значительно удалена от конца макроцепи.

ИК-спектроскопически в полимере выявлена полоса поглощения 1720  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для  $\text{C=O}$ -группы. Значительно заниженное количества  $\text{CO}_2$  в продуктах разложения перекиси 1 в среде ВХ (0,08 моль/

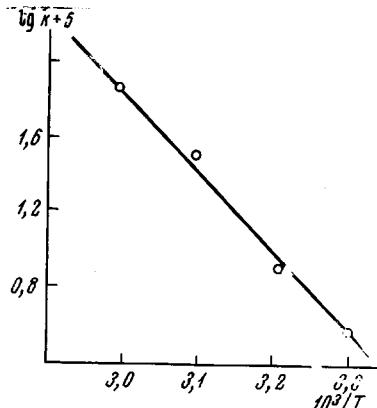


Рис. 1. Зависимость  $\lg k$  от температуры при полимеризации ВХ в присутствии перекиси 1. Концентрация перекиси 0,001 моль/моль ВХ

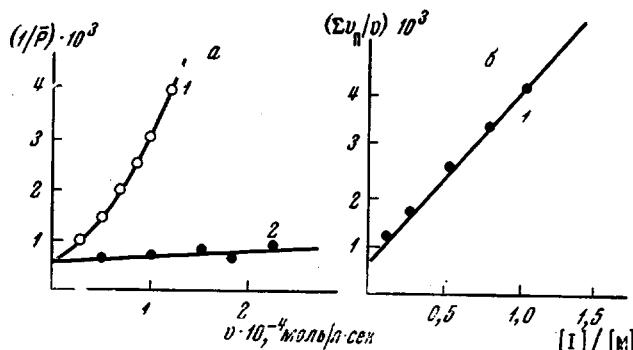


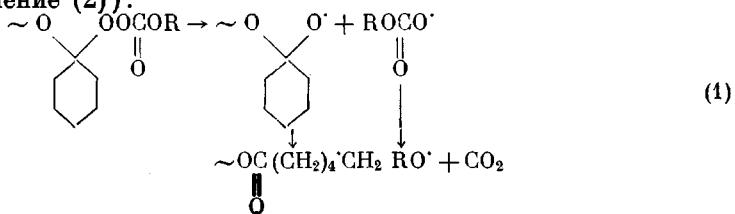
Рис. 2. а — Зависимость коэффициента полимеризации ВХ от скорости реакции полимеризации; б — диаграмма для определения константы передачи цепи через инициатор:

1 — перекись 1; 2 — динитрил азоизомасляной кислоты

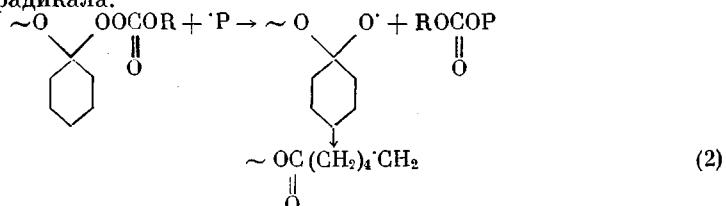
/моль разложившейся перекиси против  $\sim 2,0$  моль/моль в отсутствие мономера), равно как и то, что омыление полимера спиртовым раствором щелочи приводит к исчезновению в спектре полимера указанной полосы, дают основание предполагать наличие карбонатной группы  $\text{ROCO—}$ .

Анализ результатов кинетических исследований и изучения строения ПВХ указывает на то, что в полимеризационных средах перекись 1 распадается по двум механизмам — спонтанному (уравнение (1)) и индуци-

ированному (уравнение (2)):



Спонтанный распад перекиси начинается с распада пераэфирной О—О-связи как менее термически стабильной; при этом образуются циклоалкоксирадикал перекисного типа и карбонатный радикал. Первый претерпевает разрыв С—С-связи циклогексильного кольца, изомеризуясь в алкильный радикал, второй распадается с выделением молекулы  $\text{CO}_2$  и образованием алкоксирадикала.



При индуцированном распаде атака полимерного радикала ( $P^{\cdot}$ ) направлена на О—О-связь перэфирной группы перекиси, как и в случае перекиси 2 [3]. Кинетическая цепь при этом передается циклоалкоксирадикалу, который в свою очередь изомеризуется в алкильный алкоксирадикал.

Как указывалось выше, перекись 3 характеризуется более высокой скоростью спонтанного распада, чем перекись 1. Так, константа скорости распада в бензоле при  $40^\circ$  перекиси 1  $k = 2,95 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ , а перекиси 3 —  $k = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ . Тем не менее перекись 3 не инициирует полимеризацию ВХ. В то же время полимеризация метилметакрилата (ММА) в присутствии перекиси 3 в аналогичных условиях идет с высокой скоростью. Вероятно, термический распад перекиси 3 в среде винильных мономеров происходит (как и в инертных растворителях) в циклическом комплексе с отрывом водорода от циклогексильного кольца перекиси с образованием фенола [1]. Фенол ингибирует полимеризацию ВХ, в то время как для MMA он является слабым замедлителем полимеризации.

Изучение кинетики распада перекиси 3 показало, что ВХ увеличивает скорость распада ее. Так, в 2 М растворе ВХ в бензоле  $k^{40^\circ} = 2,4 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>. Введение дифенилпикрилгидразила понижает скорость распада в ВХ до скорости распада в бензоле. Последнее в сочетании с установленным фактом передачи кинетической цепи через перекись 3 при полимеризации MMA свидетельствует о том, что в полимеризационных средах наряду со значительным спонтанным распадом перекиси 3 имеет место индуцированный распад винильными радикалами по уравнению (2). При этом, согласно уравнению (2), фенол не образуется, так как карбонатный радикал становится концевой C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCO-группой полимерной цепи, а кинети-

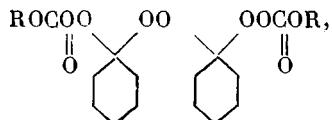
ческую цепь продолжают свободные радикалы  $\sim \text{OC}(\text{CH}_2)_4\overset{\text{||}}{\text{C}}\text{H}_2$ , возникаю-

ющие в результате изомеризации циклогексилоксирадикала (см. уравнения (1) и (2)). Увеличивая долю индуцированного распада в суммарном распаде перекиси 3 увеличением концентрации последней, удалось уже при концентрации 0,1 моль/л при 40° в 8 М растворе ВХ получить ПВХ с молекулярным весом 9900. Количество CO<sub>2</sub>, выделившегося согласно уравнению (1), составило 1 моль/моль разложившейся перекиси (вместо 2,0 моль/

/моль в отсутствие ВХ). ИК-спектр полимера, содержащий полосы 1715 и 1750  $\text{cm}^{-1}$ , также подтверждает наличие индуцированного разложения перекиси 3 по уравнению (2).

### Выводы

Исследование кинетики полимеризации винилхлорида в присутствии бис-(1-алкил(арил)перкарбонатциклогексил)перекисей



где R =  $\text{CH}_3$  (1),  $-\text{C}_6\text{H}_{11}$  (2),  $-\text{C}_6\text{H}_5$  (3), и разложения перекисей в присутствии мономера, а также строения получаемого поливинилхлорида указывают на разложение перекисей в полимеризационных системах одновременно по спонтанному и индуцированному механизмам. Полимеризация винилхлорида осуществляется как при спонтанном, так и индуцированном разложении перекисей 1 и 2, в то время как в присутствии перекиси 3 инициирование полимеризации возможно только в случае индуцированного разложения перекиси, поскольку при спонтанном распаде образуется фенол, ингибирующий процесс полимеризации винилхлорида.

Поступила в редакцию  
25 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Разуваев, А. И. Кириллов, В. С. Этлис, Ж. общ. химии, 33, 3989, 1963.
2. Г. А. Разуваев, А. И. Кириллов, В. С. Этлис, Ж. общ. химии, 33, 3998, 1963.
3. А. И. Кириллов, Ю. А. Зверева, Высокомолек. соед., Б11, 100, 1969.
4. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, А. И. Кириллов, Е. М. Самарина, Высокомолек. соед., 3, 1176, 1961.
5. Г. В. Ткаченко, Диссертация, 1951.
6. O. F. Olaj, I. W. Breitbach, I. W. Hofreiter, Makromolek. Chem., 91, 264, 1966.
7. H. S. Mickly, A. S. Michaels, A. L. Moore, J. Polymer Sci., 60, 121, 1962.
8. Х. С. Багдасарьян, В. П. Боровкова, Ж. физ. химии, 35, 2306, 1961.
9. D. H. Jansans, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 74, 938, 1952.
10. F. R. Mayo, R. A. Gregg, M. S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1691, 1951.

УДК 66.095.26

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТОДОМ «ФОТОИНГИБИРОВАНИЯ»

Г. В. Леплянин, Г. П. Гладышев

Из существующих в настоящее время способов определения скорости инициирования радикальной полимеризации наиболее простым является метод ингибиравания, который дает достаточно надежные результаты [1]. Однако он применим только на начальных стадиях превращения. Этот недостаток можно устранить использованием «фотоингибиторов», т. е. веществ, ингибирующих полимеризацию только при облучении полимеризующейся системы светом определенной длины волны.

В данной работе приводятся некоторые результаты определения скорости инициирования при полимеризации метилметакрилата (ММА) на различных глубинах превращения с использованием метода фотоингибиравания.