

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА

*A. M. Шарецкий, С. В. Светозарский, И. Б. Комляр,
Е. Н. Зильберман*

Известно, что проблема повышенной теплостойкости поливинилхлорида (ПВХ) до 95—100° может быть решена путем понижения температуры полимеризации до 0—40°. Для инициирования полимеризации при этих температурах используют окислительно-восстановительные системы, например персульфат аммония — сульфат двухвалентного железа, перекись лаурила — карбоат зakisного железа, элементоорганические соединения в сочетании с различными активаторами, например триэтилбор — гидро-перекись изопропилбензола, триэтилалюминий — кислород и др. [1].

В данной работе удалось получить ПВХ с повышенной теплостойкостью при температуре, близкой к комнатной, путем супензионной полимеризации винилхлорида в присутствии инициирующей системы перекись лаурила — карбоат зakisного железа [2] с добавками различных органических соединений.

Экспериментальная часть

Винилхлорид содержал не более 0,003% ацетальдегида и менее 0,0001% ацетилена. В качестве диспергатора использовали поливиниловый спирт с содержанием 18—20% ацетатных групп и предельным числом вязкости 0,9—1,0. Добавляемые в реакционную среду органические соединения использовали в свежеперегнанном виде; их константы отвечали литературным данным. Качество остальных исходных продуктов было таким же, как в [3]. Полимеризация винилхлорида, выделение ПВХ, определение его свойств проводилось по методикам, приведенным в [3].

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты полимеризации винилхлорида при температуре 15° в водно-спиртовой среде.

Из табл. 1 видно, что наибольшей теплостойкостью обладает ПВХ, полученный в присутствии 30—50%-ного этилового спирта. Полимер с T_c

Таблица I

Влияние концентрации этилового спирта в водной фазе на теплостойкость ПВХ

(Вода — 1200 г; винилхлорид — 600 г; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 1,35 г; капроновая кислота — 1,17 г; 5%-ный раствор NaOH — 7,70 г; поливиниловый спирт — 0,36 г; перекись лаурила — 1,20 г.)

Время полимеризации — 8 час.; температура — 15°

Содержание этилового спирта в водной фазе, %	T_c , °C	Выход ПВХ, %	Предельное число вязкости	Содержание низкомолекулярной фракции, %
0	90	35	3,21	0,8
15	94	44	3,03	0,8
30	95	75	2,78	1,0
50	96	75	2,36	1,5
75	86	39	1,36	7,5
90	86	18	1,00	7,6
50*	85	60	3,24	1,0

* Полимер получен в присутствии перекиси циклогексилперкарбоната за 24 часа.

95° имеет повышенное содержание звеньев винилхлорида, заполимеризованных в синдиотактической последовательности: индекс синдиотактичности [4] (отношение D_{635}/D_{693}) 1,55. Вместе с тем ПВХ, синтезированный при той же температуре (15°) под влиянием инициатора перекисного типа (дициклогексилперкарбоната), имел менее регулярное строение ($D_{635}/D_{693} = 1,31$) и T_c 85°. Следовательно, инициирующая система перекись лауроила — капроат закисного железа в присутствии спирта обладает стереорегулирующей способностью. Это побудило нас осуществить полимеризацию винилхлорида на той же системе, но в присутствии других низкомолекулярных органических соединений — кетонов, нормальных спиртов, эфиров, хлорорганических соединений (табл. 2).

Таблица 2

Влияние некоторых добавок на теплостойкость ПВХ

(Вода — 1200 г; винилхлорид — 600 г; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 3,0 г; капроновая кислота — 2,6 г; 5%-ный раствор NaOH — 17,0 г; поливиниловый спирт — 0,36 г; перекись лауроила — 3,0 г. Время полимеризации — 8 час.; температура — 15°)

Добавка	Количество добавки, моль/моль FeSO_4	Выход ПВХ, %	$T_c, ^\circ\text{C}$	
			до удаления низкомолекулярной фракции	после удаления низкомолекулярной фракции
Ацетон	50	69	89	94
Циклогексанон	50	48	87	95
<i>n</i> -Масляный альдегид	50	32	76	94
»	15	62	91	93
»	10	16	95	99
Диэтиловый эфир	50	57	95	95
Этилацетат	50	64	95	96
»	20	56	97	97
»	10	50	96	96
Диоксан	50	60	89	91
Хлороформ	50	79	91	96

Из табл. 2 видно, что использованные добавки в большей или меньшей степени способствуют повышению теплостойкости ПВХ. Как и при полимеризации в присутствии спирта, стереорегулирующий эффект зависит от количества добавки, что в табл. 2 видно на примере масляного альдегида. Наибольшей теплостойкостью обладает полимер, синтезированный в присутствии сравнительно небольших количеств *n*-масляного альдегида, а также диэтилового эфира и этилацетата, которые являются наиболее слабыми переносчиками цепи и в меньшей степени обусловливают образование низкомолекулярной фракции. Удаление из полученных полимеров низкомолекулярной фракции путем ее экстракции хлороформом приводит к резкому увеличению T_c ПВХ (табл. 2).

Наблюдаемое стереорегулирующее действие предложенной нами системы связано с возникновением неустойчивого комплекса между винилхлоридом, спиртом (или другой добавкой) и капроатом закисного железа. Было установлено, что при наличии в системе указанных выше компонентов: винилхлорида соли двухвалентного железа и спирта появляется синий с зеленоватым оттенком осадок. Визуально наибольшее количество комплекса образуется при применении 50%-ного водного раствора этилового спирта. Комплекс возникает также, если вместо этилового спирта использовать другие первичные или вторичные спирты, ацетон, циклогексанон, *n*-масляный альдегид, диэтиловый эфир, этилацетат, диоксан, а также хлороформ. В незначительном количестве комплекс винилхлорида и двухвалентного железа образуется в присутствии только воды, т. е. без

спиртов и других указанных выше органических соединений. Этим можно объяснить, почему в присутствии системы перекись лауроила — капролат закисного железа получается несколько более теплостойкий ПВХ (теплостойкость $\sim 90^\circ$), чем при полимеризации в присутствии перкарбоната и при прочих равных условиях. Образование комплекса наблюдается также при замене капролата закисного железа на капринат или лаурат закисного железа.

На воздухе быстро происходит изменение цвета комплекса с сине-зеленого на коричневый, что, очевидно, связано с его окислением и переходом железа из двухвалентного в трехвалентное состояние. Комплекс, подвергнутый воздействию кислорода воздуха, уже неактивен и не приводит к образованию полимера при введении в систему перекиси лауроила. При выдерживании под вакуумом реакционной смеси с комплексом постепенно исчезает цвет комплекса, а при полном удалении летучих веществ остается осадок капролата железа белого цвета. Если затем в вакууме добавить к остатку винилхлорид и спирт, то вновь образуется комплекс сине-зеленого цвета. Добавление перекиси лауроила к этому комплексу приводит к активной полимеризации винилхлорида. При этом полимер образуется на частичках комплекса.

Следует отметить, что при температуре порядка -15° и ниже комплекс не образуется. Поэтому надо полагать, что в условиях полимеризации винилхлорида при температуре -15° [2] система перекись лауроила — капролат двухвалентного железа не обладает стереорегулирующим действием.

Окрашенные комплексы образуются также между капролатом закисного железа, спиртом и другими мономерами: винилиденхлоридом, стиролом, винилацетатом, метилакрилатом, акрилонитрилом, метилметакрилатом.

Выводы

Синтезирован ПВХ с теплостойкостью 95° полимеризацией винилхлорида в спиртовой среде при температуре 15° в присутствии системы перекись лауроила — капролат закисного железа и добавок низкомолекулярных органических соединений. Предположено, что стереорегулирующее действие системы связано с возникновением комплекса между винилхлоридом, капролатом закисного железа и органической добавкой.

Поступила в редакцию
26 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Светозарский, Е. Н. Зильберман, в кн. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, изд-во «Химия», 1968, стр. 133.
2. A. Konishi, K. Nambu, J. Polymer Sci., 56, 225, 1962.
3. А. М. Шарецкий, С. В. Светозарский, И. Б. Котляр, Е. Н. Зильберман, Пласт. массы, 1968, № 3, 6.
4. R. J. Grisenthwaite, R. F. Hunter, Chem. Ind., 1958, 719.