

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ
2,6-ДИ-ТРЕТ.БУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА**

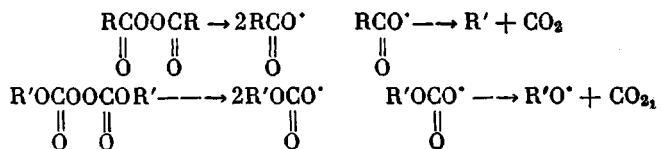
Ю. А. Зверева, Е. П. Шварев

Для регулирования скорости сусpenзионной полимеризации винилхлорида (ВХ) наибольшее применение среди слабых ингибиторов нашел 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенол (ионол) [1]. Согласно кинетической схеме, описывающей полимеризацию в присутствии ингибиторов такого типа, концентрация ионола, необходимая для ингибирования полимеризации, определяется активностью и концентрацией растущих радикалов полимеризационной системы [2]. Сведения о способности ингибиторов реагировать с первичными радикалами, образующимися при распаде инициатора, носят противоречивый характер [3,4]. Представлялось возможным судить о взаимодействии ионола с первичными радикалами, изучив в его присутствии полимеризацию ВХ, инициированную различными по своей природе первичными радикалами в условиях равной скорости инициирования.

Кинетику полимеризации ВХ изучали дилатометрическим способом в отсутствие воздуха. Перекись лауроила (ПЛ) и дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК) после перекристаллизации имели содержание основного вещества 98,5 и 97,8% соответственно. Ионол, трижды перекристаллизованный из метилового спирта, имел $T_{\text{пл}} = 70^\circ\text{C}$.

Кинетику распада ПЛ и ЦПК изучали в бензоле в интервале температур 50–60° по убыли перекиси во времени иодометрически. Константу скорости распада перекисей рассчитывали графически по тангенсу угла наклона кривой $\lg(c_0/c_t) - \tau$ (где c_0 и c_t — исходная концентрация и в момент времени t , τ — время разложения). Каждуюся энергия активации распада ПЛ и ЦПК определяли из зависимости константы скорости распада K от температуры T по тангенсу угла наклона кривой $\lg K - 1/T$.

Для инициирования полимеризации винилхлорида использовали ПЛ и ЦПК, которые распадаются, как известно [5, 6], с образованием алкильных и алcoxильных радикалов



где R: $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, R': цикло- C_6H_{11} .

При исходных концентрациях $[\text{ПЛ}] = 3,47 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $[\text{ЦПК}] = 1,28 \cdot 10^{-3}$ моль/л полимеризация ВХ при 50°C в отсутствие ионола идет с практически равной начальной скоростью (рис. 2, кривые 1, 2). Здесь же на рисунке показана кинетика начальной стадии полимеризации винилхлорида с указанными концентрациями ПЛ и ЦПК в присутствии ионола (0,08 моль/л). Как видно из рисунка, в условиях равной начальной скорости инициирования, ингибирующая активность ионола значительно выше в случае инициирования ЦПК. Полученный результат может быть обусловлен, с одной стороны, различной активностью первичных радикалов в реакции с ионолом, с другой, — влиянием ионола на скорость и механизм разложения этих перекисных соединений [7]. Поэтому представлялось необходимым исследовать распад ПЛ и ЦПК в присутствии ионола в условиях, близких к условиям полимеризации. Как видно из рис. 1, ионол практически не влияет на кинетику разложения указанных перекисных соединений в бензоле. Так, константа скорости распада в бензоле и в растворе ионола (0,08 моль/л) при 50°C для ПЛ и ЦПК равна $0,71 \cdot 10^{-5}$ и $8,16 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$ соответственно и не меняется с увеличением концентрации ионола в бензоле до 0,5 моль/л. Энергия активации распада имеет при этом значение 30 и 29 ккал/моль соответственно для ПЛ и ЦПК как в отсутствие, так и в присутствии ионола.

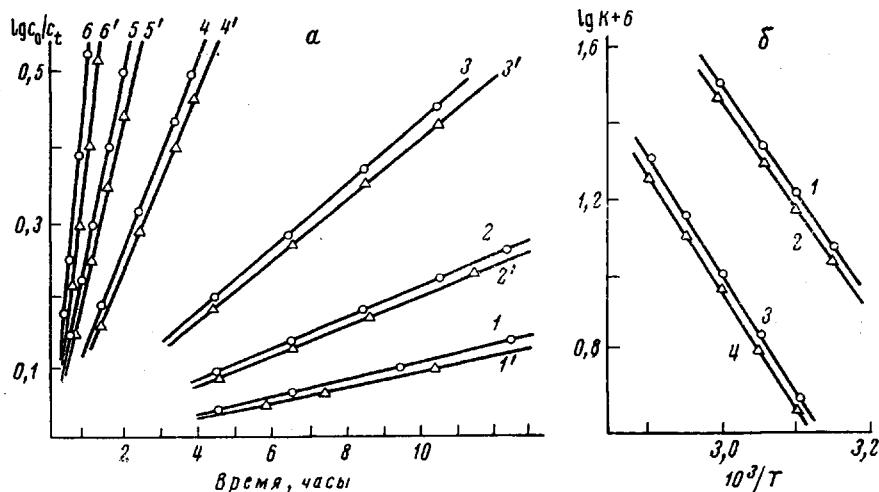


Рис. 1. Влияние ионола на кинетику распада 0,02 М растворов ПЛ и ЦПК в бензоле (а) и зависимость константы скорости распада $\lg K$ для ЦПК и ПЛ от $1/T$, °К (б)
 а: 1, 1'—3, 3'—ПЛ; 4, 4'—6, 6'—ЦПК; [ионол] = 0,08 моль/л; б: 1, 3—ЦПК и ПЛ в растворе бензола; 2, 4—ПЛ и ЦПК в растворе ионола (0,08 моль/л) в бензоле соответственно

Количественное определение CO_2 в продуктах распада ПЛ и ЦПК показало, что в присутствии ионола (0,08 моль/л) выделяется 1,84 и 1,90 молей CO_2 на 1 моль разложившейся перекиси, что соответствует практически полному декарбоксилированию всех $\text{R}'\text{OCOO}^-$ и RCOO^- -радикалов данных инициаторов, как это имеет место при распаде их в чистом бензоле. Приведенные данные по влиянию ионола на распад ПЛ и ЦПК указывают на то, что ионол в указанном интервале концентраций не оказывает влияния на скорость и механизм распада ПЛ и ЦПК.

Следовательно, влияние природы инициатора на ингибирующую активность ионола при полимеризации винилхлорида, отмеченное выше (рис. 2), связано с различной активностью первичных радикалов, генерируемых ПЛ и ЦПК при их распаде, в реакции взаимодействия с ионолом: $\text{R}' + \text{ArOH} \rightarrow \text{RH} + \text{ArO}'$; $\text{R}'\text{O}' + \text{ArOH} \rightarrow \text{RH} + \text{ArO}_2$.

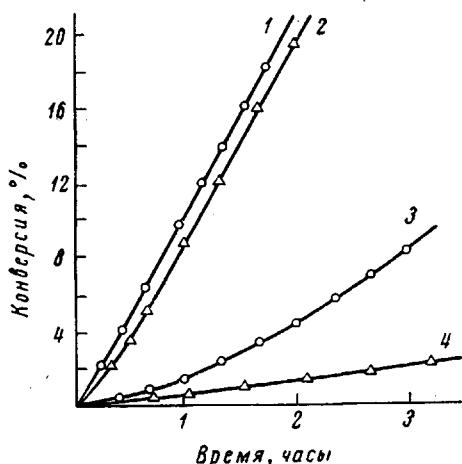


Рис. 2. Кинетика полимеризации ВХ, инициированная $1,28 \cdot 10^{-5}$ моль/л ЦПК (2, 4) и $3,47 \cdot 10^{-2}$ моль/л ПЛ (1, 3) при 50°C в присутствии 0,08 моль/л (3, 4) и в отсутствие ионола (1, 2)

$+ \text{ArOH} \rightarrow \text{R}'\text{OH} + \text{ArO}'$ и свидетельствует о том, что при полимеризации винилхлорида в присутствии ионола, последний взаимодействует с первичными, образующимися при распаде инициатора, радикалами.

Поступила в редакцию
24 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3642756, 1969.
2. В. А. Попов, Диссертация, 1972.
3. Х. С. Багдасарьян, Кинетика радикальной полимеризации, «Наука», 1972.
4. В. И. Томашук, Диссертация, 1969.
5. Накасю Юкия, Vinyls and Polymer, 10, 18, 1970.
6. Г. А. Разгулаев, Л. М. Терман, Д. М. Яновский, Докл. АН СССР, 161, 614, 1963.
7. В. Л. Антоноеский, Органические перекисные инициаторы, «Химия», 1972, стр. 322.