

УДК 541.(64+127):547.321

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИНИЦИATORA НА КИнетику ГЛУБOKOЙ  
ПОЛИМЕРИЗАции ВИНИЛХЛОРИДА И ТЕРМИЧЕСKУЮ  
СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

*Титова В. А., Зегельман В. И., Пессина А. Я.,  
Попов В. А., Борт Д. Н.*

Изучены особенности кинетики полимеризации винилхлорида в массе в области глубоких конверсий в присутствии различных инициаторов. Обнаружена корреляция между типом использованных инициаторов и ускорением полимеризации в изученной области конверсий. Показано, что ослабление, а в пределе полное исключение ускорения полимеризации при глубоких конверсиях связано с участием инициаторов в реакциях передачи цепи (слабого ингибиования). Природа инициатора оказывает влияние и на термостабильность поливинилхлорида, причем имеет место взаимосвязь между кинетикой полимеризации на глубоких стадиях и деструкцией образовавшегося полимера.

Известно, что кинетика радикальной полимеризации винилхлорида (ВХ) в массе (сuspензии) в существенной мере определяется, особенно при глубоких конверсиях, типом применяемого инициатора [1]. Это влияние связывают в основном с кинетикой его распада, скоростью инициирования и (в случае гетерофазной полимеризации винилхлорида) с распределением инициатора между полимерной и мономерной фазами [2]. С другой стороны, по данным работ [3, 4], природа инициатора может оказывать влияние и на термическую стабильность ПВХ. Различие в термостабильности ПВХ, полученного с использованием ДАК и перекиси лаурила (ПЛ), авторы объясняют влиянием на термодеструкцию различной активности радикалов, образующихся при распаде оставшегося инициатора. По данным других авторов [5], реакция элиминирования HCl из ПВХ не зависит от природы инициатора.

Нам представлялось целесообразным подробно изучить влияние природы инициатора на особенности кинетики полимеризации винилхлорида и деструкцию ПВХ, а также выявить взаимосвязь между ними.

Кинетику блочной и супензионной полимеризации изучали термографическим методом [1, 6]. В качестве инициаторов использовали азосоединения, ацильные перекиси и перкарбонаты различной структуры: ДАК (т. пл. 377–378 К), ПЛ (4,01% активного кислорода O<sup>2</sup>), ди-2-этилгексилпероксидикарбонат (ДДЭГ, раствор в диоктилфталате, 2,2% O<sup>2</sup>), бис-(бензоилоксизопропилен)пероксидикарбонат (3,82% O<sup>2</sup>); бис-(бензоилоксистилен)пероксидикарбонат (3,36% O<sup>2</sup>).

Супензионную полимеризацию винилхлорида проводили при 326 К в специальному реакторе, оборудованном устройством для регистрации разности температур на входе и выходе охлаждающей воды в рубашке реактора [1], при соотношении воды и мономера 2:1. В качестве защитного коллоида использовали метоцел F 50 в количестве 0,02% от воды. В ходе полимеризации отбирали пробы полимера. Для удаления остаточного нераспавшегося инициатора полимер переосаждали метанолом из 0,5%-ного раствора в дихлорэтане, затем промывали метанолом и сушили при комнатной температуре под вакуумом.

ММ ПВХ рассчитывали из вискозиметрических данных по формуле [7]

$$[\eta] = 2,45 \cdot 10^{-4} M^{0.725}$$

Деструкцию ПВХ проводили в вакууме при остаточном давлении 10<sup>-2</sup> Па при 448 К. Выделяющийся HCl улавливали вымораживанием с помощью ловушки с жидким азотом. Количество выделившегося HCl определяли меркурометрическим титрованием в присутствии индикатора дифенилкарбазола.

Из рис. 1, а следует, что при использовании ДАК процесс полимеризации характеризуется резким автоускорением на глубоких стадиях. Этот эффект слабее выражен при инициировании ПЛ и практически отсутст-

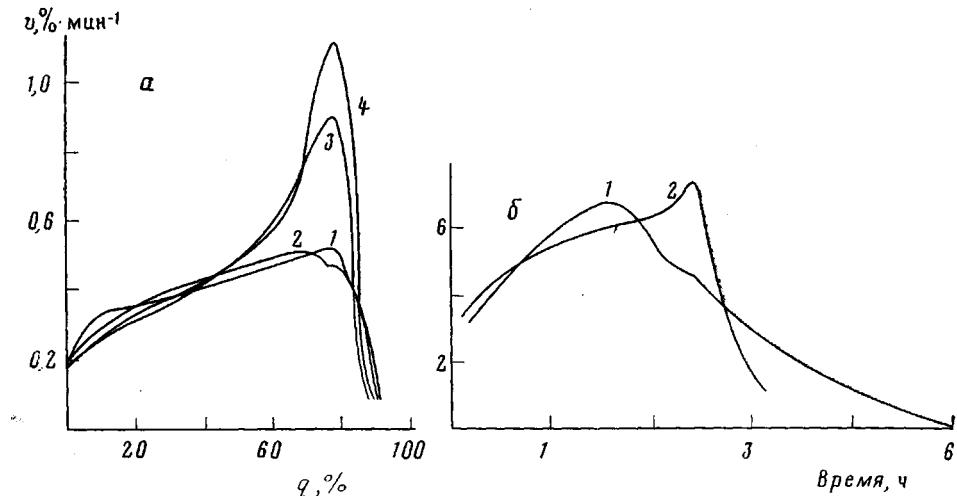


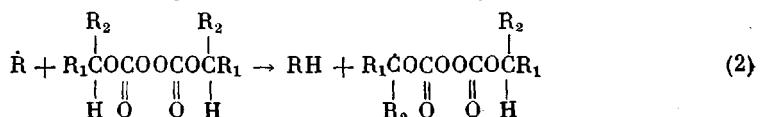
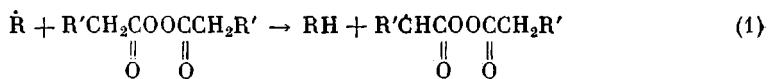
Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации винилхлорида в массе: а – при 309 (1) и 323 К (2–4) в присутствии  $8,02 \cdot 10^{-2}$  и  $1,06 \cdot 10^{-2}$  моль/л ПДЭГ (1, 2);  $8,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л ПЛ (3);  $0,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л ДАК (4); б – при 323 К в присутствии  $1,97 \cdot 10^{-2}$  моль/л бис-(бензоилоксизопропилен)пероксидикарбоната (1);  $1,23 \cdot 10^{-2}$  моль/л бис-(бензоилоксиэтилен)пероксидикарбоната (2)

вует при инициировании ПДЭГ как при 323, так и при 309 К, когда величина константы скорости распада  $k_{\text{расп}}$  ПДЭГ близка по значению  $k_{\text{расп}}$  ПЛ и ДАК при 323 К. Эти результаты позволяют заключить, что особенности кинетики полимеризации винилхлорида в области глубоких конверсий, инициируемой исследованными соединениями, определяются не только кинетикой их расхода. Наблюдаемые кинетические особенности нельзя объяснить также различием скоростей образования и выхода радикалов из «клетки» с повышением вязкости среды при разложении перекиси и азосоединений. Эти различия не столь существенны [8, с. 60], чтобы оказать такое заметное влияние на кинетику полимеризации.

Ослабление, а в пределе исключение ускорения полимеризации в области глубоких конверсий, инициированной ПЛ и ПДЭГ, можно объяснить их участием в реакциях обрыва цепи по механизму слабого ингибиования. Известно [8, с. 70], что эффективность малореакционноспособных соединений резко усиливается в высоковязких средах вследствие диффузионных затруднений реакции бимолекулярного обрыва макрорадикалов. Например, хлористый аллил ( $\text{X}_\text{A}$ ), практически не оказывая влияния на полимеризацию винилхлорида на начальных стадиях, «срезает» пик автускорения при глубоких конверсиях [9].

По аналогии с этим можно предположить, что перекисные соединения ПЛ и ПДЭГ наряду с инициированием процесса полимеризации выполняют одновременно и функцию слабых ингибиторов (или передатчиков цепи), причем ингибирующая активность определяется их химическим строением.

Наряду с обычным механизмом передачи на инициатор по лабильным перекисным и азосвязям [10, 11] можно предположить также протекание следующих реакций ингибирования (передачи цепи) с участием ПЛ и ПДЭГ:



Вследствие индуктивных эффектов и сопряжения неспаренного электрона образующиеся по реакциям (1), (2) низкомолекулярные радикалы

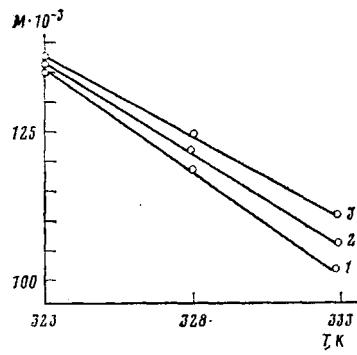


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость ММ ПВХ от температуры полимеризации в присутствии инициаторов ПЛ (1), ПДЭГ (2), ДАК (3)

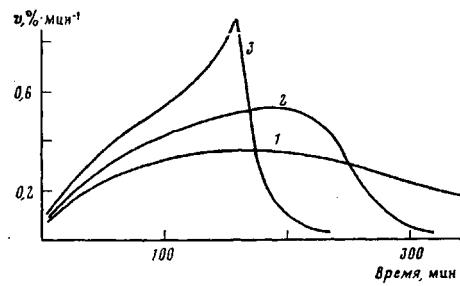


Рис. 3

Рис. 3. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации винилхлорида в мас-се при 323 К в присутствии  $6,50 \cdot 10^{-2}$  моль/л ДАК (1-3) и ДПС в количестве  $0,15 \cdot 10^{-2}$  (1) и  $0,063 \cdot 10^{-2}$  моль/л (2)

являются менее активными по сравнению с растущими радикалами  $\dot{R}$  в реакции регенерации цепи. Это приводит к обрыву некоторой части растущих цепей на инициаторе и подавлению гель-эффекта на глубоких стадиях полимеризации винилхлорида.

Этот механизм подтверждается и данными по полимеризации винилхлорида в присутствии инициаторов бис-(бензоилоксиэтилен)пероксидикарбонат и бис-(бензоилоксизопропилен)пероксидикарбонат, близких по активности и отличающихся только наличием третичного атома углерода в молекуле, а следовательно, повышенной вероятностью его участия в реакции передачи цепи и пониженным гель-эффектом (рис. 1, б). Активность инициатора как передатчика цепи настолько мала, что реакции (1) и (2) кинетически незаметны при низких конверсиях. Однако в высоковязких средах относительная эффективность инициатора как передатчика цепи возрастает вследствие снижения скорости обычного бирадикального обрыва.

В молекуле ДАК таких лабильных атомов не имеется, в результате чего он не способен к взаимодействию с растущими радикалами.

Участие ПЛ и ПДЭГ в реакциях передачи цепи проявляется и на температурной зависимости ММ ПВХ (рис. 2), и на содержании перекисных групп в полимере. Так, содержание активного кислорода в низкомолекулярной фракции, выделенной из ПВХ путем экстракции хлороформом, составляет 0,004 вес.% в случае инициирования ПЛ и 0,0015 вес.% при инициировании ДАК.

Доказательством возможного участия перекисей в реакции ингибирования являются также кинетические данные по полимеризации винилхлорида в массе с ДАК в качестве инициатора в присутствии диперекиси трифенил-трет-бутилстибона (ДПС), которая является устойчивой до 393 К (рис. 3). Видно, что введение ДПС существенно замедляет полимеризацию при 323 К и срезает пик автоускорения. Эта же перекись в комбинации с трибутилбором является активной инициирующей системой, позволяющей проводить процесс полимеризации винилхлорида без ускорения во времени. В данном случае ДПС выполняет одновременно функцию инициатора и обрывателя цепи.

Анализ простейшей кинетической схемы, учитывающей участие инициатора в генерировании и гибели радикалов, приводит к нулевому порядку скорости полимеризации  $v$  по инициатору

$$v = \frac{k_p[M]k_i}{2k_n},$$

где  $[M]$  — концентрация мономера,  $k_p$ ,  $k_i$ ,  $k_n$  — константы скорости роста, инициирования и передачи цепи на инициатор соответственно. Отсюда

следует, что известные данные по снижению порядка по инициатору при глубоких степенях превращения [8, с. 39] можно объяснить не только обрывом на первичных радикалах, но и участком молекул исходного инициатора в обрыве цепи.

Усиление роли побочных реакций с участием инициатора на глубоких стадиях превращения позволяет предположить, что природа инициатора может оказывать влияние на термостабильность ПВХ вследствие изменения химического состава макромолекул. На рис. 4 приведены кривые скорости дегидрохлорирования переосажденных образцов ПВХ в зависимости от конверсии винилхлорида при супензионной полимеризации в присутствии 1,68·10<sup>-2</sup> ПЛ (1); 0,16·10<sup>-2</sup> ПДЭГ (2); 1,93·10<sup>-2</sup> моль/л·ВХ ДАК (3).

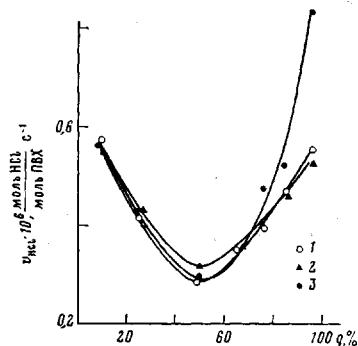


Рис. 4. Зависимость скорости дегидрохлорирования ПВХ ( $10^{-2}$  Па, 448 К) от конверсии винилхлорида при супензионной полимеризации в присутствии 1,68·10<sup>-2</sup> ПЛ (1); 0,16·10<sup>-2</sup> ПДЭГ (2); 1,93·10<sup>-2</sup> моль/л·ВХ ДАК (3)

симости от конверсии мономера при полимеризации с использованием в качестве инициаторов ДАК, ПЛ и ПДЭГ. Для всех трех инициаторов кривые зависимости термостабильности от конверсии имеют экстремальный характер с минимумом скорости термораспада при конверсии ~50%. Из рис. 4 видно, что на начальных стадиях полимеризации (до 50%-ной конверсии) природа инициатора не влияет на термостабильность полимера. Снижение скорости деструкции на этом участке определяется, по-видимому, израсходованием активных примесей, дающих дефектные структуры в макромолекулах [12].

При более глубоких степенях превращения полимеризация протекает в условиях непрерывного увеличения вязкости полимерной фазы [13], что способствует возрастанию относительной эффективности малореакционноспособных соединений (инициаторов, малоактивных примесей). При этом проявляется существенное влияние природы инициатора на деструкцию ПВХ, причем наиболее низкая термостабильность отмечена у образца, полученного с ДАК (рис. 4). По-видимому, усиление роли ПЛ и ПДЭГ в обрыве цепи на глубоких стадиях приводит к образованию группировок в макроцепи, оказывающих меньшее влияние на ее термораспад, чем в случае ДАК.

Можно предположить, что при отсутствии передачи цепи на ДАК пре-валирующую роль начинают играть такие побочные реакции, как передача цепи на полимер, малоактивные примеси, которые обусловливают появление дефектных и менее термостабильных структур в ПВХ. Это предположение подтверждается и тем, что при введении в полимеризационную рецептуру такого слабого ингибитора, как ХА, в количестве 0,1 вес.% скорость дегидрохлорирования полимера увеличивается в 1,5 раза при инициировании ДАК и практически не изменяется при инициировании ПЛ. ХА при полимеризации в присутствии ДАК, реагируя с макрорадикалами, образует концевые хлораллильные группировки, снижающие термостабильность ПВХ.

При использовании ПЛ передача цепи на инициатор снижает влияние ХА и, следовательно, уменьшает число хлораллильных группировок к макроцепи. По этой же причине увеличение концентрации ПЛ с 0,009 до 0,08 вес.% при полимеризации приводит к снижению скорости термодеструкции в 2 раза.

Таким образом, природа инициатора может оказывать существенное влияние на особенности кинетики полимеризации винилхлорида и термостабильность ПВХ, причем наблюдается корреляция между кинетикой полимеризации и термической деструкцией образующихся макромолекул.

Авторы выражают благодарность Г. П. Гладышеву за участие в обсуждении результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зверева Ю. А., Котляр И. Б., Ольнев Н. Н., Кириллов А. И., Томашук В. И. Пласт. массы, 1969, № 2, с. 5.
2. Борт Д. Н. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1976. 351 с.
3. Carso C. Chimica e industria, 1961, v. 43, № 1, p. 8.
4. Cittadini A., Paolillo R. Materie plast., 1960, v. 26, p. 314.
5. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Гатауллин Р. Ф., Савельев А. П., Гагарина Л. Г., Горбачевская И. И. Пласт. массы, 1980, № 2, с. 6.
6. Арулин В. И., Ефимов Л. И. В кн.: Труды по химической технологии. Горький, Изд-во Горьк. ун-та, 1970, № 2, с. 74.
7. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979, с. 12.
8. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974. 242 с.
9. Гладышев Г. П., Зверева Ю. А., Попов В. А., Шварев Е. П., Пеньков Е. И. Пласт. массы, 1975, № 9, с. 73.
10. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 193.
11. Pryor W. A., Fiske F. R. Macromolecules, 1969, v. 2, № 1, p. 62.
12. Зегельман В. И., Титова В. А., Борт Д. Н., Попов В. А., Пахомова И. К., Кончин Ю. А., Лисицкий В. В., Минскер К. С. Пласт. массы, 1980, № 8, с. 8.
13. Борт Д. Н., Кучанов С. И., Зегельман В. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2742.

Поступила в редакцию  
16.XII.1980

#### EFFECT OF INITIATOR NATURE ON KINETICS OF DEEP POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE AND THERMAL STABILITY OF POLYVINYLCHLORIDE

*Titova V. A., Zegel'man V. I., Pessina A. Ya.,  
Popov V. A., Bort D. N.*

#### Summary

The features of kinetics of the polymerization of vinyl chloride in the region of high conversions in the presence of various initiators have been studied. The correlation between the type of initiators being used and acceleration of the polymerization in conversions range under study was found. The weakening and in the limit the total absence of the acceleration at high conversions was shown which was connected with the participation of initiators in reactions of slight inhibition. The initiator nature affects the thermal stability of polyvinyl chloride. The kinetics of the polymerization at high conversions is related with the degradation of polymer product.