

УДК 66.095.26:678.744

**КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ВЕЩЕСТВ,  
РАСПАДАЮЩИХСЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ ИНГИБИТОРОВ**

**Л. И. Махонина, В. А. Сечковская, Г. П. Гладышев,  
Г. В. Королев, С. Р. Рафиков**

Многие вещества (производные гидразина, нитрозосоединения, комплексы, соли и т. д.) способны к термическому разложению с образованием продуктов, являющихся радикальноценными ингибиторами ( $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , малоактивные радикалы и т. д.). Если при этом энергия диссоциирующей связи лежит в интервале 30—40 ккал/моль, то скорости термического разложения соизмеримы со скоростями инициирования радикальноценной полимеризации инициаторами обычного типа (перекисями, азосоединениями). Введение в полимеризационную систему веществ (A), способных распадаться с образованием ингибиторов (X), открывает новые возможности управления процессом полимеризации по сравнению с введением готового ингибитора X.

В этой работе изучена кинетика полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии N-нитрозодифениламина (НФА) в качестве A. Известно [1], что НФА выше  $50^\circ$  распадается с образованием  $\text{NO}$  и малоактивного дифенилазотного радикала. Оба этих продукта являются эффективными ингибиторами радикальноценной полимеризации [2]. Самые молекулы НФА сравнительно слабо ингибируют полимеризационный процесс. Некоторые аспекты полимеризации в присутствии добавок НФА изучены Тюдешем [3] на примере стирола. Было показано, что с ростом температуры заметно изменяется стехиометрический коэффициент ингибирования НФА, что согласуется с механизмом, включающим два типа ингибирования НФА: самими молекулами НФА и продуктами термического разложения НФА. Вклад последнего резко возрастает с повышением температуры из-за высокого значения энергии активации термического разложения НФА ( $\sim 30$  ккал/моль).

### Экспериментальная часть

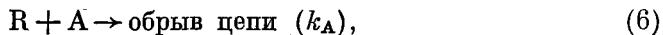
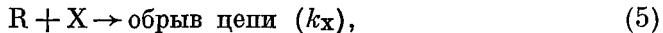
ММА отмывали 5%-ным раствором щелочи, дистиллированной водой, сушили хлористым кальцием и гидридом кальция и перегоняли при остаточном давлении 70 мм (отбирали фракцию с т. кип. 37—37,5°). Если до перегонки проводили дополнительную форполимеризацию MMA (до 5—10%-ной глубины), и последующую перегонку проводили при 10—15 мм.

НФА синтезирован из дифениламина [4] и очищен перекристаллизацией из петролейного эфира. Перекись бензоила, дипиклогексилпероксидикарбонат и динитрил азойзомасляной кислоты (ДАК) очищали перекристаллизацией из соответствующих растворителей.

Кинетику полимеризации изучали термометрическим [5] и диалатометрическим методами.

## Теоретическая часть

Полимеризация в присутствии добавки А может быть представлена схематически в виде:



где I — инициатор; M — мономер; R — радикал — носитель цепи,  $w_i$  и  $w_i'$  — скорости;  $k_p$ ,  $k_t$ ,  $k_X$  и  $k_A$  — константы скоростей соответствующих элементарных стадий. В условиях, когда собственный ингибирующий эффект А мал (высокие температуры, резкое различие ингибирующей активности А и X, т. е.  $k_X \gg k_A$ ), стадией (6) можно пренебречь. Тогда из схемы (1) — (5) следует:

$$\frac{dR}{dt} = w_i - k_X [X][R] - k_t [R]^2, \quad (I)$$

$$\frac{dX}{dt} = w_i' - k_X [X][R]. \quad (II)$$

Принимая в стационарном приближении  $dR/dt = 0$  и  $dX/dt = 0$  и складывая выражения (I) и (II), получим

$$w_i - w_i' = k_t [R]^2. \quad (III)$$

Поскольку  $w_i'$ ,  $w_i$  и  $k_t [R]^2$  — существенно положительные величины, разность  $(w_i - w_i')$  должна быть больше нуля. Это означает, что процесс, протекающий по схеме (1) — (5), будет стационарным по R и X только в случае выполнения условия

$$w_i > w_i'. \quad (IV)$$

Следовательно, в случае  $w_i < w_i'$  процесс будет существенно нестационарным (непрерывное возрастание концентрации X приведет к последовательному уменьшению концентрации R и соответственно к непрерывному падению скорости полимеризационного процесса).

Далее будем рассматривать лишь стационарный случай  $w_i > w_i'$ .

Из выражения (III) следует выражение для скорости полимеризации  $w'$ :

$$w' = k_p [M] \sqrt{(w_i - w_i')/k_t}. \quad (V)$$

Учитывая, что скорость полимеризации при отсутствии А равна

$$w = k_p [M] \sqrt{w_i/k_t}, \quad (VI)$$

преобразуем выражение (V) к виду

$$(w'/w)^2 = 1 - (w_i'/w_i). \quad (VII)$$

По уравнению (VII) легко определить константу скорости термического разложения А

$$k_i' = w_i'/[A] \quad (VIII)$$

непосредственно в реагирующей системе, откладывая в координатах  $(w'/w)^2 - 1/w_i$  экспериментальные результаты, полученные при варьировании концентрации инициатора с известной константой скорости инициирования  $k_i$ , или же в координатах  $(w'/w)^2 - [A]$  при постоянной [I] и варьировании [A].

Варьируя температуру  $T$  при постоянной концентрации А и откладывая результаты в координатах  $\lg [1 - (w' / w)^2] - 1/T'$ , можно определить разность энергий активации термического разложения А и I:  $\Delta E = E_i' - E_i$ . Действительно, записывая  $w_i$  и  $w_i'$  в уравнении (VII) в арениусовой форме  $w_i = [I]Z_i e^{-E_i/RT}$  и  $w_i' = [A]Z_i' e^{-E_i'/RT}$ , легко получить

$$\lg [1 - (w' / w)^2] = \lg (Z_i' / Z_i) - (\Delta E \lg e / R) T^1. \quad (IX)$$

Расчеты с учетом стадии (6) носят более сложный характер, и результаты их необходимы при обсчете экспериментальных данных, полученных в области сравнительно низких температур, где скорость генерирования X еще незначительна. Этот случай будет рассмотрен в следующем сообщении.

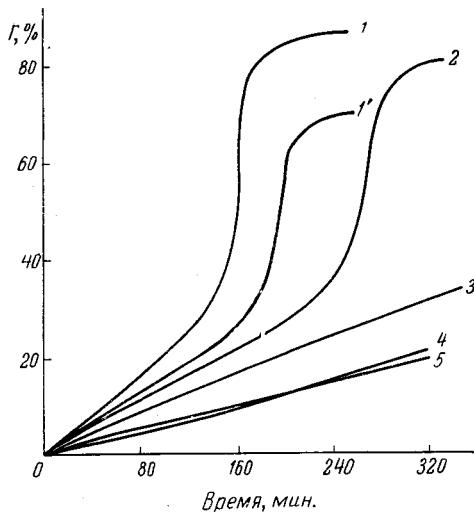


Рис. 1. Сравнение ингибирующего действия одинаковых мольных концентраций ( $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л) НФА и обычного малоэффективного ингибитора — пикриновой кислоты:

1, 4, 5 — 60°, инициатор — 0,01 вес.% перекиси бензоата; 1', 2, 3 — 30°, инициатор — 4 вес.% дипиклогексилпероксидикарбоната; 1, 1' — без добавки НФА или пикриновой кислоты; 2, 4 — с добавкой НФА; 3, 5 — с добавкой пикриновой кислоты. Г — Глубина полимеризации

3 и 5 связано с тем, что скорость инициирования для случая 5 несколько выше, чем для случая 3). Такое резкое увеличение кажущегося ингибирующего действия НФА, очевидно, связано с термическим разложением последнего на продукты, являющиеся значительно более эффективными ингибиторами, чем сам НФА.

Поэтому при 60° были проведены опыты при варировавшихся концентрациях НФА и инициатора с целью определения величины  $k_i$  по уравнению (VII). На рис. 2 представлена серия данных для варировавшихся концентраций НФА. Поскольку  $(k_i)_{60^\circ}$  для ДАК равна  $1,3 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$  [6], по наклону прямой легко определяется  $k_i' = 1,2 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ .

На рис. 3 представлены результаты, полученные при постоянной концентрации НФА. В этом случае удобнее вместо уравнения (VII) пользоваться вариантом уравнения (V)

$$(w')^2 = a^2 k_i [I] - b. \quad (V')$$

По отсечению на абсциссе  $b$  легко определяется

$$k_i' = b/a^2 [A] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1},$$

где

$$a = k_p [M] / k_t^{0,5}; \quad b = a^2 k_i' [A].$$

Величина  $a^2$  определяется либо из наклона прямой по известной  $w_i = k_i[1]$ , либо из контрольных кривых типа 1, рис. 1, либо же рассчитывается из литературных значений  $k_p$  и  $k_t$ . В этой работе все три метода дали удовлетворительно сходящиеся результаты.

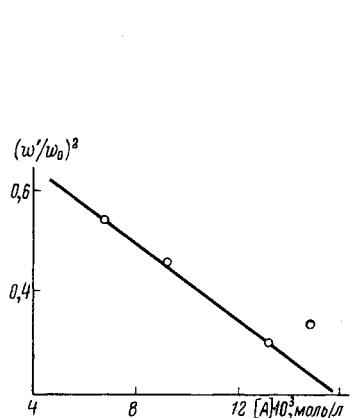


Рис. 2. Определение  $k_i'$  при постоянной  $w_i$ , 60°, концентрация ДАК 4 вес. %

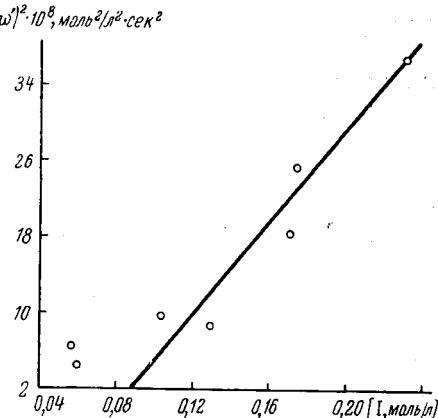


Рис. 3. Определение  $k_i'$  при постоянной концентрации НФА (0,1 вес. %) и 60°

Отклонение от прямой в области малых  $w_i$  (при  $[I] < 0,1$  моль/л), по-видимому, связано с приближением к границе применимости уравнения (VII) с ростом  $[A]/[I]$ , определяемой условием (IV). Сходимость величин  $k_i$  (1,2 и  $1,5 \cdot 10^{-4}$ ), определенных независимыми способами, удовлетворительная. Результаты опытов по изучению влияния температуры представлены на рис. 4 и 5.

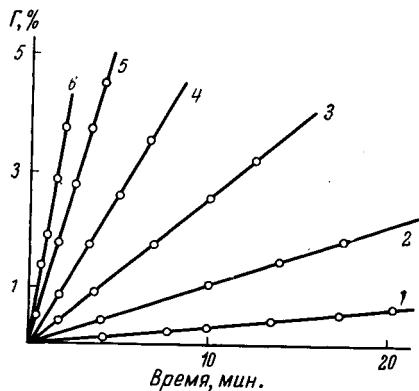


Рис. 4. Влияние температуры на кинетику полимеризации ММА, инициированную 0,05 вес. % дициклогексилпероксидикарбоната, в присутствии 0,01 вес. % НФА:

1 — 40; 2 — 50; 3 — 60; 4 — 70; 5 — 80;  
6 — 100;

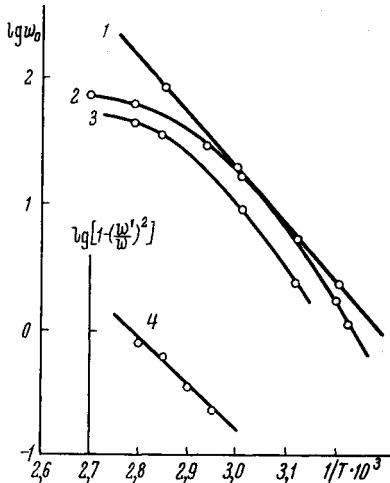


Рис. 5. Влияние температуры при различных концентрациях НФА. Инициатор — дициклогексилпероксидикарбонат (0,05 вес. %):

1 — без НФА; 2 — 0,01 вес. % НФА; 3 — 0,1 вес. % НФА; 4 — линейная аноморфоза кривой 3

Из рис. 5 видно, что при отсутствии НФА получается нормальная аррениусова зависимость (кривая 1), в то время как в присутствии НФА в области температур 50—55° наблюдается сильное отклонение от прямой в сторону уменьшения кажущейся энергии активации полимеризационного процесса (кривые 2 и 3), что, конечно, связано с появлением значительного вклада

ингибиования продуктами распада при  $T > 50^\circ$ . Обсчет результатов по уравнению (IX) дает хорошее спрямление кривых типа 2 и 3 (см. кривую 4). Из наклона кривой 4 получено значение  $E = 3,7 \text{ ккал/моль}$  (что дает для  $E_i'$  величину, равную 33 ккал/моль).

Совокупность полученных результатов, таким образом, может быть удовлетворительно интерпретирована в рамках схемы (1)–(5) в стационарном приближении.

Авторы приносят благодарность М. Л. Хидекелю с сотрудниками за синтез N-нитрозодифениламина.

### Выводы

1. Рассмотрена кинетика полимеризации в присутствии добавок веществ (A), распадающихся с образованием ингибиторов.
2. Разработаны кинетические методы определения констант скоростей ( $k_i'$ ) термического разложения A непосредственно в ходе полимеризации.
3. На примере полимеризации метилметакрилата в присутствии добавок N-нитрозодифениламина показана практическая применимость предложенных методов. Определены значение  $k_i'$  НФА при  $60^\circ$  ( $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ ) и энергия активации  $E$  ( $\sim 33 \text{ ккал/моль}$ ).

Филиал института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18 VI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Waters, *The Chemistry of Free Radicals*, Clarendon Press, Oxford, 1946; C. K. Cain, F. Wiselogel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1163, 1940.
2. Э. Г. Новицкий, Г. В. Королев, Пласт. массы, 1962, № 11, 6; Авт. свид. СССР, 146491, 1961; Бюлл. изобретений, 1962, № 8.
3. Ф. Тюдеш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, изд-во «Мир», 1966,
4. Л. Гатерман, Г. Виланд, Практические работы по органической химии. Изд-во хим. лит., 1948, стр. 397.
5. Г. В. Королев, Пласт. массы, 1963, № 3, 51.
6. V. Van Hook, A. Tobolsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 779, 1958.

### KINETICS OF POLYMERIZATION IN PRESENCE OF COMPOUNDS DECOMPOSING TO INHIBITORS

L. I. Makhontina, V. A. Sechkovskaya, G. P. Gladyshev,  
G. V. Korolev, S. R. Rafikov

#### Summary

Kinetics of methylmethacrylate (MMA) polymerization in presence of compounds decomposing to inhibitors (A) in course of the process has been studied by thermometric and dilatometric methods at 30–100°C. Kinetic methods of determination of rate constants ( $k_i'$ ) of thermal A decomposition directly in course of polymerization have been developed. Practical application of the developed method has been demonstrated on the example of MMA polymerization in presence of N-nitrozodiphenylamine (NPA). The determined for NPA  $k_i'$  value at 60°C and activation energy  $E_i'$  are equal to  $\sim 1.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  and  $\sim 33 \text{ kcal/mol}$ .