Том (А) X ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1968 № 2

УДК 66.095.26:678.(674+744)=13

ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ *

Г. В. Королев, Л. И. Махонина

Ранее при изучении кинетики неингибированной полимеризации олигоэфиракрилатов (ОЭА) наблюдали корреляцию физических свойств (вязкости) реакционной системы и кажущейся реакционной способности ОЭА [1, 2].

Представляло значительный интерес изучить влияние этих же параметров и на эффективность ингибиторов в специфических условиях трехмерной полимеризации ОЭА (т. е. в условиях высокой исходной вязкости и высоких значений скорости нарастания ее).

С теоретической точки зрения такое изучение представляло интерес как дополнительный источник информации о механизме бимолекулярных процессов в среде высоковязких трехмерных продуктов полимеризации ОЭА, а с практической стороны такая информация необходима для грамотного управления полимеризационным процессом.

Экспериментальная часть

Синтез ОЭА типа МБ, МБФ-1 и МДФ-2 описан в работах [3, 4]. Олигоэфиракрилаты марок ТГМ-3 и МГФ-9 были использованы в виде промышленных образцов. Номенклатуру ОЭА см. в работе [5].

Все ОЭА были подвергнуты очистке от ингибитора и продуктов осмоления по следующей методике. Разбавленный бензолом ОЭА (в соотношении 1 : 3) многократно пропускали через колонку, наполненную последовательно активированным углем, силикагелем (марки «аэросил») и прокаленной при 400° в течение 6 час. окисью алюминия (каждый слой высотой ~ 10 *см*). Затем растворитель отгоняли в вакууме. Цвет ОЭА менялся от черного до очистки до почти бесцветного после очистки. Во избежание спонтанной полимеризации очищенный ОЭА хранили в холодильнике (при ~4°) и при доступе кислорода воздуха.

п-Бензохинон очищали сублимацией в вакууме, фенолперегонкой над алюминиевой стружкой в присутствии воды и $NaHCO_3$, пикриновую кислоту — перекристаллизацией из спиртового раствора. Дициклогексилпероксидикарбонат (ДПД) перед употреблением освобождали от влаги, перекись бензоила очищали переосаждением метанолом из растворов в хлороформе.

Полимеризацию ОЭА проводили в блоке при 35 и 75° на термометрической установке УП-1 [6]. Перед заливом в реакционную ячейку олигомер освобождали от растворенного в нем кислорода воздуха продувкой инертными газами (Ar или CO_2)**.

Результаты эксперимента и обсуждение

Обсчет экспериментальных данных проводили по методике, описанной ранее [8]. Величина отношения скоростей неингибированной полимеризации (w) к ингибированной (w_x) ($\gamma = w / w_x$) является мерилом относи-

* Ранее употреблялось менее правильное название «полиэфиракрилаты».

** Расчетами [7] показано, что при тех скоростях инициирования, которые нами использовались, продувки инертными газами достаточно, чтобы ингибирующее действие оставшегося в полимеризационной системе кислорода не сказывалось.

тельной эффективности ингибитора данного типа при фиксированных условиях (концентрация ингибитора, температура, глубина превращения (Г)). О степени исчерпывания ингибирующего действия ингибитора (X) можно судить по приближению w / w_x к единице. Достижение $w / w_x = 1$ обозначало бы, что, начиная с этого момента, ингибированная полимеризация протекает как неингибированная.

Кинетический обсчет в стационарном приближении простейшей схемы ингибированной полимеризации:

$$I \xrightarrow{w_i} R_i; \qquad R_i + M \xrightarrow{k} R;$$

$$\left.\begin{array}{l} R + R \xrightarrow{k_t} \\ R + X \xrightarrow{k_x} \end{array}\right\} \text{обрыв цепи,}$$

(где I — инициатор, R — радикал-носитель цепи; M — полимеризующийся субстрат; k_p, k_t, k_x, w_c — константы скорости роста квадратичного и линейного обрывов цепи и скорость инициирования, соответственно) приводит при соблюдении критериального условия:

$$w_i \cdot k_t / [k_x \cdot [X]^2] \leqslant 0{,}1 \qquad (1)$$

к следующему выражению для γ:

$$\gamma = \frac{w}{w_x} = \frac{k_x \cdot [X]}{\sqrt{w_i \cdot k_t}} \qquad (2)$$

Выполнение (1) обозначает, что с точностью до 3% (точность кинетических измерений в настоящей работе) квадратичным обрывом по сравнению с линейным можно пренебречь.

В приведенной выше схеме не учтена возможность регенерации цепи на радикале ингибитора и ряд других вторичных процессов. Однако, как показывает анализ более полной схемы [9], антибатный характер изменения γ и k_t сохраняется в любом случае. Поскольку рассмотрение данных, полученных нами, носит, в основном, качественный характер, представлялось целесообразным использовать приближенное уравнение (2) вместо значительно более сложного выражения, полученного в [9].

Полученные экспериментальные данные о полимеризации ОЭА в присутствии различных ингибиторов приведены в табл. 1 и 2. На основании этих данных можно сделать следующие выводы.

1. Прослеживая изменение относительной эффективности ингибитора (мерилом которой является $\gamma = w / w_x$) по ходу полимеризационного процесса, приходим к выводу, что во всех случаях, независимо от концентрации ингибитора, природы ОЭА и от условий проведения опыта (температура, концентрация инициатора), величина γ остается выше единицы (см. табл. 1 и 2). Лишь в отдельных случаях, да и то по достижении глубин превращения $\Gamma > 40$—50%, наблюдается понижение γ до единицы (см. табл. 1), т. е. возвращение режима ингибированной полимеризации к режиму неингибированной полимеризации из-за исчерпания ингибитора. Последнее наблюдается, как правило, для высокоэффективных ингибиторов, да и то только в том случае, если исходная концентрация ингибитора была не очень велика. Если же исходная концентрация X была относительно большой, то в конце полимеризационного процесса наблюдается, даже и в случае высокоэффективных ингибиторов, резкое возрастание ингибирующего действия (см. табл. 1, столбец 3 и табл. 2, столбцы 10—12).

Таблица 1

Эффективность различных ингибиторов, выраженная в единицах отношения w/w_x, при полимеризации МДФ-2 (при 35° инициатором служил дициклогексилпероксидикарбонат ДПД (2 вес. %), а при 75° — перекись бензоила (0,1 вес. %))

Условия полимеризации	Ингибитор	*n*-Бензохинон			Хлоранил		Пикриновая кислота		Фенол		
	концентрация, вес. %	0,0014		0,014	0,0140		0,0180		0,0140	0,1000	
	температура, °C	35	75	75	35	75	35	75	75	35	75
Глубина полимеризации, %	0	3,0	2,0	20	5,5	2,0	2,0	1,5	1,5	12,0	8,0
	10	6,0	1,5	30	11,0	3,0	7,0	2,5	1,5	7,0	8,0
	20	4,5	2,0	33	8,5	3,5	7,5	2,5	1,5	5,0	8,0
	30	3,5	1,5	30	6,5	2,0	8,0	2,5	1,5	4,0	8,0
	40	3,5	1,3	30	6,0	2,5	8,5	2,5	1,2	4,0	8,0
	50	3,5	1,2	30	6,0	3,0	10,0	3,5	1,2	4,0	9,0
	60	5,0	1,2	32	8,5	3,5	10,5	5,6	1,3	4,0	10,0
	70	—	1,2	89	—	4,7	—	—	1,5	—	16,5
Период индукции, τ мин.		2	—	2	—	—	—	—	—	9	4
Номер столбца		1	2	3	5	6	7	8	9	10	11

Таблица 2

Отношение скоростей w/w_x при полимеризации ОЭА, ингибированной *n*-бензохиноном
(Инициатор — ДПД)

Условия полимеризации	ОЭА	МГФ-9						ТГМ-3	МБ	МБФ-1			
	T, °C	35						35	35	50			
	[Y], %	4	4		6	8	2	4	4	1			
	[X], %	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,002	0,001	0,001	0,001	0,003	0,006	0,009
Глубина полимеризации, %	0	1,6	2,2	2,0	2,0	2,7	3,0	1,8	1,6	3,8	10,0	10,0	10,0
	10	2,3	4,9	4,0	3,2	3,4	3,4	1,9	1,8	2,9	6,9	14,5	17,0
	20	2,1	4,1	3,6	2,5	2,4	2,9	1,4	1,5	2,4	4,4	8,8	8,5
	30	1,8	3,4	2,7	1,8	1,6	2,2	1,2	—	2,2	3,2	5,0	6,0
	40	1,6	2,8	2,2	1,2	1,0	1,6	1,0	—	2,1	2,8	4,0	5,0
	50	1,5	2,5	1,7	0,7	0,6	1,0	0,8	—	1,7	2,3	3,4	4,4
	60	1,0	1,7	1,0	0,4	0,4	0,7	0,5	—	1,4	2,7	4,6	6,8
	70	0,6	0,8	0,7	—	—	—	—	—	1,2 *	6,5*	10,0	22,0 *
Период, инд. τ мин.		1	2	3	3	3	3	0,5	0,5	—	0,5	1,5	8
Номер столбца		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Примечание. Скорости инициирования равны $7 \cdot 10^{-7}$ и $14 \cdot 10^{-7}$ (при 35° и 2 и 4 вес. % инициатора соответственно) и $30 \cdot 10^{-7}$ *моль/л·сек* (при 50° и 1% инициатора).

* Глубина полимеризации 65%. [Y] — концентрация инициатора; [X] — концентрация ингибитора.

2. В случае таких малоэффективных ингибиторов, как пикриновая кислота *, ингибирующее действие, очень слабое в начале, в течение всего полимеризационного процесса нарастает и на глубоких стадиях становится очень сильным (см. столбцы 6 и 7 в табл. 1).

* Пикриновая кислота после периода индукции превращается в более слабый замедлитель (приблизительно в 20 раз [11]).

Обнаруженный эффект можно интерпретировать на основе ранее изученных особенностей кинетики и механизма трехмерной полимеризации [3].

Действительно, поскольку реакция квадратичного обрыва цепи переходит в диффузионную область практически с самого начала полимеризации ОЭА [1], то величина k_t из-за резкого нарастания вязкости полимеризационной системы стремительно уменьшается с ростом Г [1]. А так

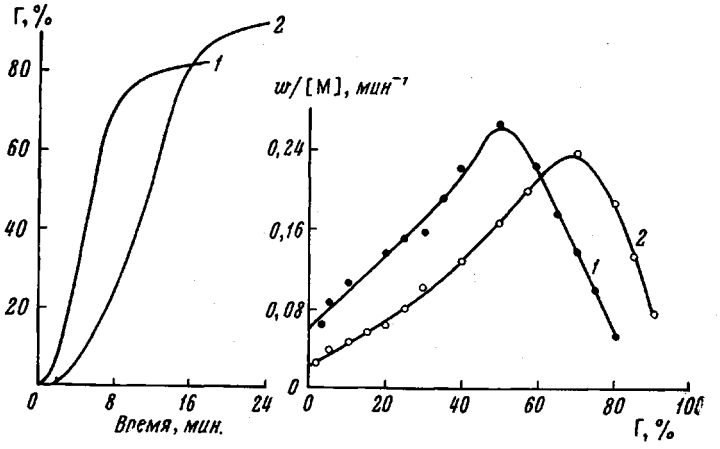

Рис. 1. Влияние ингибитора (*п*-бензохинона) на глубоких стадиях полимеризации ОЭА (МГФ-9) при 35° (инициатор — 4 вес.% ДПД)

1 — без добавки ингибитора; *2* — с добавкой 0,001 вес.% бензохинона

как величина k_t в первом приближении определяется уравнением (2), то, очевидно, что γ может возрастать по ходу полимеризации в том случае, если $\sqrt{k_t}$ падает быстрее, чем произведение $k_x[X]$ (уменьшением w_i с ростом Г [10] можно пренебречь).

Все другие осложняющие факторы (в том числе и уменьшение k_x и [X]) могут с ростом Г приводить лишь к уменьшению числителя в выражении (2) и таким образом влиять на величину γ только в сторону уменьшения. Следовательно, увеличение γ по ходу полимеризации может быть связано только с уменьшением k_t с ростом глубины полимеризации. Если даже реакция ингибирования тоже переходит в диффузионную область с самого начала полимеризации, то уменьшение k_x с ростом Г все же должно, по-видимому, происходить менее резко, так как линейный (R + X) и квадратичный (R + R) обрывы цепи отличаются тем, что в первом случае наряду с малоподвижным макрорадикалом R в реакции принимает участие и низкомолекулярная (а, следовательно, и значительно более подвижная) частица X.

Поэтому в случае малоэффективных ингибиторов, величина k_x для которых относительно слабо изменяется с ростом Г (реакция R + X переходит в диффузионную область на более поздних стадиях), а ингибитор по ходу полимеризации расходуется относительно медленно, должен четко проявляться эффект кажущегося увеличения эффективности X (возрастание γ) в процессе полимеризации.

3. С ростом температуры эффективность любых ингибиторов значительно уменьшается (см. табл. 1 и 2) по всей глубине превращения. Обычно уменьшение кажущейся эффективности ингибитора с ростом температуры относят на счет увеличения вероятности регенерации цепи. Однако в случае радикально-цепных процессов, протекающих в сильно вязких и структурированных средах, необходимо принимать во внимание и то, что в какой-то мере уменьшение ингибирующего действия X с ростом температуры может быть обусловлено также и температурным влиянием на вяз-

кость реакционной среды, дополнительно увеличивающим величину константы скорости квадратичного обрыва цепи k_t, и, следовательно, уменьшающим γ (см. уравнение (2)). Подтверждением последнего является более сильное ингибирующее действие одинаковых добавок одного и того же X при одних и тех же условиях (температура, w_i) на полимеризацию ОЭА, имеющих большую исходную вязкость (и, следовательно, меньшую величину k_t).

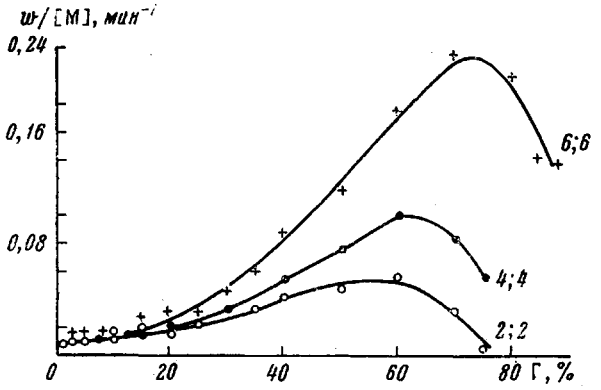

Рис. 2. Влияние ингибитора (бензохинона) на глубоких стадиях полимеризации ОЭА (МГФ-9) при 35°; инициатор ДПД.

Цифры у кривых — концентрации (вес.%) инициатора (первая цифра) и ингибитора (вторая цифра)

При 35°, 4 вес.% инициатора и 0,001 вес.% X величина γ для более вязкого МГФ-9 (95 *сст*) в 2 раза выше, чем для менее вязких ТГМ-3 (10 *сст*) и МБ (5 *сст*) (см. столбцы 1, 7, 8 в табл. 2).

4. На глубоких стадиях ингибированной полимеризации ОЭА при малых исходных концентрациях эффективных ингибиторов наблюдается увеличение скорости ингибированной полимеризации по сравнению с неингибированной (γ становится меньше 1) (см. столбцы 1—5 в табл. 2). Наиболее наглядно это видно из рис. 1, где приведены кинетические кривые полимеризации в координатах w / [M] — Г. При $0 \leqslant Г < 60\%$ скорость неингибированной полимеризации (кривая *1*) значительно превышает скорость ингибированной (кривая *2*). Затем при $Г = 60\%$ скорости становятся одинаковыми, а далее при $Г > 60\%$ ингибированный процесс протекает быстрее, чем неингибированный.

Этот эффект проявляется лишь в узко ограниченной области концентраций ингибитора и с повышением [X] до величин, обычно применяемых на практике, меняет знак на противоположный (т. е., вместо увеличения наблюдается уменьшение кажущейся реакционной способности на глубоких стадиях).

Вышеупомянутый эффект можно интерпретировать на основе развиваемых представлений о механизме трехмерной полимеризации [2, 5]. Действительно, распространение действия ингибитора за пределы начальной стадии и присутствие его на стадии формирования сетчатого полимера должно способствовать образованию дефектной рыхлой сетки (в результате обрывов растущих полимерных цепей на ингибиторе). Поскольку показано [1, 2], что автоторможение полимеризационного процесса на глубоких стадиях связано с «замораживанием» подвижности реагирующих групп в сформировавшейся к этому моменту жесткой полимерной сетке, очевидно, что разрыхление сетки будет способствовать повышению реакционной способности.

По-видимому, наблюдение этого эффекта возможно только при таких концентрациях X, при которых к моменту достижения глубоких стадий превращения ингибитор успевает практически полностью израсходоваться. Если же концентрация X такова, что значительная доля ингибитора сохраняется до глубоких стадий превращения, то эффект разрыхления сетки полностью перекрывается угнетающим действием X. Особенно отчетливо эффект разрыхления подтверждается опытами (рис. 2), в которых варьировались концентрация ингибитора [X] и одновременно скорость инициирования (концентрация инициатора [I]) так, чтобы отношения [X] / [I] оставались постоянными. Очевидно, при этих условиях скорость полимеризации остается практически постоянной до тех стадий полимеризации, на которых определяющим фактором становится жесткость полимерной сетки. Действительно, до $\Gamma = 10—15\%$ кривые с отношением [X] / [I], равным 2 : 2, 4 : 4 и 6 : 6 имеют одинаковый характер (см. рис. 2). При $\Gamma \gg 15\%$ реакционная способность резко повышается в тех случаях, когда высокие [X] сочетаются с высокими [I]. Поскольку повышение и [X] и [I] приводит к уменьшению средней длины полимерной цепи (и соответственно к разрыхлению полимерной сетки), одновременное увеличение [X] и [I] еще более усиливает этот эффект.

5. На начальной стадии полимеризации ОЭА, когда процесс еще не осложнен структурообразованием, отношения констант ингибирования, рассчитанные по приближенной формуле (2) для нескольких пар ингибиторов удовлетворительно совпадают с литературными данными для отношений этих же констант в случае линейной полимеризации метилметакрилата. Так, отношение величин констант ингибирования для бензохинона и хлоранила по данным работы [12] при 44° равно 20, что удовлетворительно согласуется со значением 10 при 75°, вычисленным по нашим данным (ср. столбцы 2 и 7 или 3 и 7 в табл. 1), особенно если принять во внимание, что эффективность ингибирования с ростом температуры падает. Величина отношения для k_x в случае хлоранила и пикриновой кислоты, равная трем при 35° (ср. столбцы 6 и 8 в табл. 1) также не противоречит литературным данным [11, 12].

Результаты данной работы позволяют сформулировать некоторые практические рекомендации.

Очевидно, что для стабилизации ОЭА при хранении значительно выгоднее пользоваться меньшими добавками более эффективных ингибиторов, чем большими менее эффективных, так как в первом случае при одинаковом стабилизирующем действии X (в процессе хранения) обеспечивается лучшая способность к отверждению (в процессе переработки ингибированного ОЭА в изделия и материалы).

Для применения X в качестве регуляторов скорости отвердения на глубоких стадиях превращения, наоборот, предпочтительнее малоэффективные ингибиторы.

Кинетическая информация, приведенная в табл. 1 и 2, пригодна для расчетов дозировок X при решении ряда практических задач (выбор оптимальной добавки X данного типа для стабилизации ОЭА-композиций при хранении в течение заданного интервала времени и т. п.).

В заключение отметим, что полученные результаты носят, по-видимому, общий характер и применимы к любым сильно вязким и структурированным полимеризационным системам.

Авторы приносят благодарность Т. Я. Кефели с сотр. за предоставленные образцы ОЭА, Б. Р. Смирнову за участие в обсуждении.

Выводы

1. Термометрическим методом изучена кинетика ингибированной полимеризации ряда олигоэфиракрилатов (ОЭА) при 35—75° и варьировавшихся природе и концентрации ингибитора с глубиной превращения.

2. Показано, что действие добавок веществ, являющихся представителями основных классов ингибиторов и замедлителей, не исчерпывается начальной стадией полимеризации и проявляется вплоть до самых глубоких стадий полимеризации.

3. Обнаружен эффект увеличения кажущейся эффективности ингибиторов по ходу полимеризации, особенно сильно проявляющийся в случае малоэффективных ингибиторов. Эффект интерпретирован на основе представлений о специфике полимеризационных процессов, протекающих в сильно вязких и структурированных средах.

4. Показано, что при определенных условиях добавки ингибитора увеличивают скорость полимеризации на глубоких стадиях и установлено, что это связано с разрыхлением сетки трехмерного полимера (в результате дополнительного обрыва цепи на ингибиторе).

5. С ростом температуры кажущаяся эффективность всех изученных ингибиторов полимеризации ОЭА падает, а с ростом вязкости исходных ОЭА — возрастает.

6. На основании полученных результатов сформулированы практические рекомендации.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Королев, Н. Н. Творогов, Высокомолек. соед., 6, 1006, 1964.
2. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Л. А. Жильцова, Л. И. Махонина, Н. Н. Творогов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А9, 9, 1967.
3. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Филипповская, Ю. М. Сивергин. Высокомолек. соед., 2, 411, 1960.
4. А. А. Берлин, Г. А. Попова, Е. Ф. Исаева, Высокомолек. соед., 1, 951, 1959.
5. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Высокомолек. соед., 4, 1520, 1962.
6. Г. В. Королев, Пласт. массы, 1963, № 3, 51.
7. Б. Р. Смирнов, Диссертация, 1967.
8. Г. В. Королев, Ю. М. Альтер, Л. А. Жильцова, Пласт. массы, 1965, № 3, 9.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1967, стр. 151.
10. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Высокомолек. соед., 6, 1140, 1964.
11. Ф. Тюдеш, И. Кенде, М. Азори, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 31.
12. J. L. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954.

PECULIARITIES OF ACTION OF INHIBITORS OF POLYMERIZATION OF OLIGOESTERACRYLATES

G. V. Korolev, L. I. Makhonina

Summary

Kinetics of inhibited polymerization of some oligoesteracrylates (OEA) in presence of the main types of inhibitors (X) has been studied by thermometric technique. The effect of X is revealed not only at the initial but at all stages of the reaction. The effect of apparent growth of inhibitors efficiancy in course of polymerization especially pronouneced for low effective inhibitors has been discovered. The effect is interpreted in terms of polymerization behavior in viscous and structurated media and is related to loosening of the network in the result of complementary termination on inhibitor. At conversions close to zero the constants are in satisfactory agreement with literature data. Efficiancy of inhibitors is increased with viscosity of OEA and decreased with temperature, Some practical recommendations have been formulated on the basis of the results obtained.