

УДК 541.64:547.538.141

ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА СТАБИЛЬНЫМ  
РАДИКАЛОМ 4,4'-ДИЭТОКСИДИФЕНИЛАЗОТОКИСЬЮ

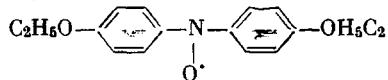
М. Д. Гольдфейн, Э. А. Рафиков, А. Д. Степухович,  
Л. А. Скрипко

Стабильный радикал 4,4'-диэтоксифенилазотокись может быть использован в качестве эффективного ингибитора термической полимеризации стирола, а также инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты и перекисью бензоила. Вычислены константы скорости и энергии активации реакции ингибиования полимеризации стирола 4,4'-диэтоксифенилазотокисью.

Настоящая работа посвящена изучению влияния стабильного радикала 4,4'-диэтоксифенилазотокиси (ДЭФА) на кинетику и механизм термической и инициированной полимеризации стирола в блоке.

В опытах использовали фракцию стирола, имеющую следующие показатели: т. кип.=42°/3–5 мм,  $n_d^{20}=1,5462$  и  $\rho^{20}=0,906 \text{ г/см}^3$ . Инициаторами служили перекристаллизованные в хлороформе и высушенные в вакууме до постоянного веса динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекись бензоила (ПВ).

ДЭФА (т. пл.=141–142°)



была синтезирована в лаборатории стабилизаторов полимеров НИИ химикатов и стабилизаторов для полимеров (г. Тамбов) [1, 2].

Полимеризацию и измерение ее скорости проводили в дилатометрах, диаметр капилляров и объем реакционных сосудов которых варьировались в пределах 0,6–0,9 мм и 15–20 см<sup>3</sup> соответственно. Реакция протекала в атмосфере азота, освобождение мономеров от растворенного в них кислорода воздуха проводили по методике [3].

Специальными кинетическими опытами и с помощью метода ЭПР было показано, что значительное увеличение времени контакта (от 0,5 до 20 час.) ДЭФА со стиролом (в растворе при комнатной температуре) практически не влияет на скорость и индукционные периоды полимеризации. Это позволяет вводить стабильный радикал и мономер в ампулы дилатометров одновременно.

Средний молекулярный вес полимеров определяли вискозиметрическим методом и рассчитывали по формуле

$$[\eta] = 1,23 \cdot 10^{-4} \bar{M}_v^{0,72} [4]$$

Полимеризация стирола, инициированная ДАК, в присутствии добавок ДЭФА. Из рис. 1 видно, что полимеризации предшествуют значительные индукционные периоды, длительность которых увеличивается с ростом концентрации добавки. Такое поведение реакции, наряду с уменьшением молекулярного веса опытных образцов полистирола, измеренного вискозиметрически, свидетельствует о том, что полимеризация стирола в присутствии ДЭФА сопровождается ингибиованием. Вместе с тем наблюдается резкое возрастание скорости ингибиованной полимеризации при различных концентрациях ДЭФА, и достигаемая по окончании периода индукции стационарная скорость практически одинакова во всем изученном интервале концентраций ингибитора и равна скорости процесса в отсутствие добавки (незначительное уменьшение скорости полимеризации связано с некоторым израсходованием инициатора).

На основании указанных экспериментальных фактов, а также линейной зависимости длительности периодов ингибирования от концентрации ДЭФА (рис. 2) последнюю можно считать эффективным ингибитором полимеризации стирола, инициированной ДАК.

Исходя из полученных значений индукционного периода  $\tau$  для разных концентраций ДЭФА и константы скорости распада ДАК  $k_p = 1,2 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup> из [5], получим эффективность инициирования, равную 0,56, что хорошо

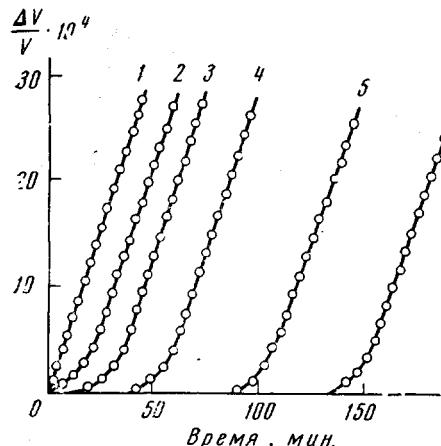


Рис. 1

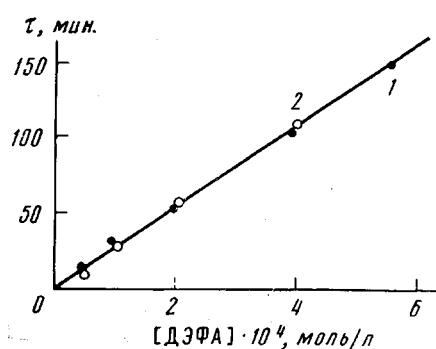


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации стирола, инициированной ДАК ( $4,44 \cdot 10^{-3}$  моль/л), от времени в присутствии 0 (1), 0,5 (2), 1 (3), 2 (4), 4 (5) и  $5,66 \cdot 10^{-4}$  моль/л ДЭФА (6); 60°.

Рис. 2. Зависимость  $\tau$  полимеризации стирола при 60°, инициированной ДАК (1) и ПБ (2) от концентрации ДЭФА. Концентрация ДАК и ПБ  $4,44 \cdot 10^{-3}$  моль/л

согласуется со многими литературными данными. Это позволяет сделать вывод, что ДЭФА можно использовать для достаточно строгого измерения скорости инициирования.

Расчет радикально-цепной схемы для ингибированной полимеризации по методу Багдасарьяна [6] приводит к уравнению

$$-1/\phi + \ln[(1+\phi)/(1-\phi)] = k_i[\dot{R}_n]_{\max}t + A, \quad (1)$$

в котором  $\phi$  — приведенная скорость, равная отношению скорости реакции в момент времени  $t$  к скорости полимеризации при  $[ДЭФА]=0$ , т. е.  $\phi=w/w_{\max}=[\dot{R}_n]/[\dot{R}_n]_{\max}$  (для начальной стационарной кинетики). Соотношение (1) позволяет вычислить константу скорости реакции ингибирования путем графического построения зависимости  $-1/\phi + \ln[(1+\phi)/(1-\phi)]$  от  $t$  и найти ее угловой коэффициент, равный  $k_i[\dot{R}_n]_{\max}$  или  $k_iw_{\max}/k_p[M]$ , поскольку  $w_{\max}=k_p[M][\dot{R}_n]_{\max}$ . Таким способом при концентрациях ДЭФА 0,5; 1,0; 2,0;  $5,66 \cdot 10^{-4}$  моль/л были найдены константы ингибирования  $1,43 \cdot 10^5$  л/моль·сек (60°) и  $1,65 \cdot 10^5$  л/моль·сек (70°) (использовали значения  $k_p$  из [5]).

Кинетика полимеризации стирола в присутствии добавок ДЭФА, инициированной ПБ. Результаты исследований влияния тех или иных соединений на полимеризацию винильных мономеров приводят к выводу, что механизм реакции часто существенным образом зависит от природы инициатора. С этой точки зрения мы считали целесообразным провести сравнительное изучение полимеризации стирола в присутствии ДЭФА, инициированной веществами различной природы.

Была изучена кинетика полимеризации стирола, инициированной ПБ, в присутствии добавок ДЭФА. Из результатов опытов следует, что полимеризация сопровождается заметными индукционными периодами. Однако в этом случае имеются отличия от полимеризации, инициированной

ДАК, несмотря на линейную зависимость  $\tau$  от концентрации добавки (рис. 2). Такое различие проявляется в более медленном возрастании скорости процесса во время периода ингибиравания и в значительном уменьшении стационарной скорости с ростом концентрации ДЭФА. Последнее обстоятельство указывает на то, что в результате воздействия ингибитора на полимеризацию стирола, инициированную ПБ, образуются продукты также ингибирующего характера (малоэффективный ингибитор).

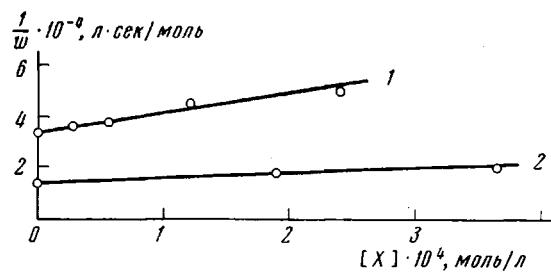


Рис. 3. Зависимость  $1/w$  от  $[X]$  для полимеризации стирола, инициированной ПБ ( $4,44 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при  $60$  (1) и  $70^\circ$  (2)

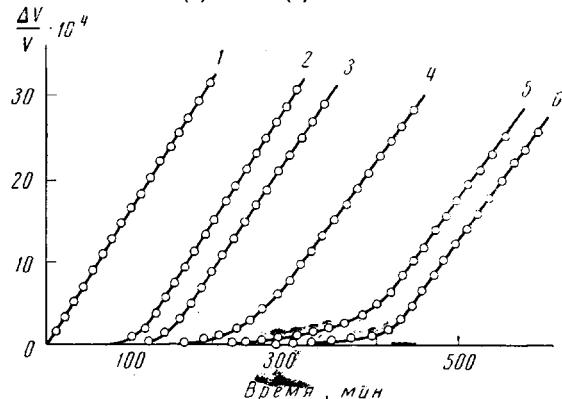


Рис. 4. Зависимость глубины полимеризации стирола от времени ( $80^\circ$ ) в присутствии  $0$  (1),  $0,5$  (2),  $1$  (3),  $2$  (4),  $4$  (5) и  $7,353 \cdot 10^{-4}$  моль/л ДЭФА (6)

Известно, что константа скорости распада ПБ значительно ниже по сравнению с таковой у ДАК [5]. С другой стороны, из рис. 2 следует равенство скоростей расхода ДЭФА при одинаковых концентрациях

$\tau$ , миц.

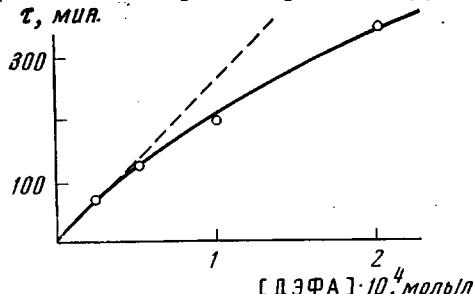


Рис. 5. Зависимость  $\tau$  термической полимеризации стирола от концентрации ДЭФА ( $70^\circ$ )

ДАК и ПБ. Сопоставление этих данных приводит к выводу, что первичное ингибиравание (индукционный период полимеризации стирола, инициированной ПБ) должно быть обусловлено действием ДЭФА, концентрация которой меньше исходной. В связи с этим, а также фактом отсутствия эффекта вторичного ингибиравания как при полимеризации стирола, инициированной ДАК, так и чисто термической полимеризации (что обсуждается ниже) мож-

но предположить, что в случае ПБ происходит частичный расход ДЭФА на образование комплекса ПБ – ДЭФА ( $X$ ), обуславливающего замедление реакции по окончании индукционного периода. На комплексообразование

указывает и изменение окраски раствора ДЭФА в мономере при добавлении к нему ПБ.

Зависимость стационарной скорости полимеризации от концентрации продукта взаимодействия ПБ с ДЭФА описывается уравнением вида (рис. 3)

$$1/w = 1/w_0 + B[X]$$

( $w_0$  — скорость реакции при  $[X]=0$ ),  $B=k_x/k_p w_n [M]$  [7, 8], где  $k_x$  — константа скорости вторичного ингибиования,  $w_n$  — скорость инициирования,  $[M]$  — концентрация мономера. Вычисленные значения  $k_x$  при 60 и 70° равны  $2,92 \cdot 10^3$  и  $4,19 \cdot 10^3$  л/моль·сек соответственно.

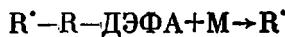
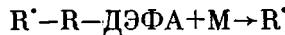
**Термическая полимеризация стирола, ингибиранная стабильными радикалами.** Из кинетических кривых (рис. 4) термической полимеризации стирола под действием ДЭФА следует, что реакции предшествуют значительные индукционные периоды, длительность которых возрастает с повышением концентрации добавки. При этом, так же как и при инициированной ДАК полимеризации, устанавливающаяся по окончании периода ингибиования стационарная скорость весьма близка к скорости неингибиированного процесса. Все эти факты свидетельствуют о том, что ДЭФА в исследованном интервале концентраций и температур является эффективным ингибитором термической полимеризации стирола.

Однако, в отличие от ингибиования инициированной ДАК или ПБ полимеризации, зависимость длительности индукционного периода от концентрации ингибитора линейна только в области малых концентраций ДЭФА (рис. 5), причем, подобная зависимость обнаруживается при различных температурах. Кроме того, значения скоростей инициирования, вычисленные из наклона линейных участков зависимостей  $\tau$  от  $[ДЭФА]$ , превышают примерно на порядок таковые, найденные на основании опытных величин скоростей термической полимеризации и соотношения

$$w = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} w_n^{1/2} [M]$$

( $k_p/k_0^{1/2}$  брали из [5]). Это указывает на то, что ингибитор частично расходуется в реакции регенерации цепи [9, 10].

Полученные экспериментальные результаты можно объяснить из предположения, что первичными активными центрами при термическом инициировании полимеризации стирола служат бирадикальные димеры, которые могут находиться в синглетном и триплетном состояниях [5]. Поскольку в триплетном димере взаимодействие электронов с одинаково ориентированными спинами меньше, чем взаимодействие электронов с противоположно ориентированными спинами в синглетном димере, то, очевидно, термическую полимеризацию инициируют триплетные бирадикалы, в то время как с ингибитором реагируют все бирадикалы. Таким образом, наиболее вероятным путем участия стабильных радикалов ДЭФА в регенерации цепей при термической полимеризации стирола будет их взаимодействие с синглетными и триплетными бирадикальными димерами, приводящее к неполному уничтожению бирадикалов. При таком взаимодействии часть бирадикалов, ранее бывших как в триплетном ( $R^{\dagger\dagger}-R^{\ddagger\dagger}$ ), так и синглетном ( $R^{\dagger\dagger}-R_{\ddagger\ddagger}$ ) состояниях, переходит в монорадикалы и за время жизни последних успевает войти в реакцию роста (регенерации) цепи



Заметим, что результаты исследования одного из авторов [7] по ингибированию термической полимеризации стирола добавками  $\text{PtCl}_4$  хорошо согласуются с указанным выше предположением.

Для обработки полученных результатов можно использовать уравнение (1) и найти константы скоростей реакций ингибирования, которые равны  $2,73 \cdot 10^5$  и  $3,07 \cdot 10^5 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$  для 70 и  $80^\circ$  соответственно.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
27 VI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Розанцев, Л. А. Калашников, М. Б. Нейман, Ж. прикл. химии, 38, 702, 1965.
2. Л. А. Скрипко, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 179.
3. А. Д. Степухович, М. Д. Гольдфейн, В. Г. Маринин, Высокомолек. соед., 8, 1185, 1966.
4. G. Meuhoff, Z. phys. Chem., 4, 335, 1955.
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
6. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 20, 1415, 1946.
7. А. Д. Степухович, Э. А. Рафиков, А. Л. Бортничук, Высокомолек. соед., 4, 85, 1962.
8. Э. А. Рафиков, А. Д. Степухович, В. Л. Аристов, В. Д. Соколова, Сб. Химическая кинетика и термодинамика реакций крекинга и полимеризации, Изд-во СГУ, 1968, стр. 101.
9. G. Rassel, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5052, 1953.
10. P. Bartlett, D. Trifan, J. Polymer Sci., 20, 457, 1956.