

УДК 541.64:546.21

## ИНГИБИРОВАННАЯ КИСЛОРОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

*М. М. Могилевич, И. В. Голиков, Г. В. Королев,*

Термометрическим методом изучена кинетика ингибиции кислородом полимеризации олигоэфиракрилатов различного строения. Установлен механизм взаимодействия кислорода с олигомерами в индукционный период и причины ингибиции кислородом полимеризации олигоэфиракрилатов. Выявлено ингибирующее влияние продуктов окисления олигоэфиракрилатов в полимеризации после окончания индукционного периода. Показано, что послеиндукционная полимеризация олигоэфиракрилатов подчиняется закономерностям трехмерной полимеризации в присутствии слабых ингибиторов.

Особенности действия ингибиторов различных типов в специфических условиях трехмерной полимеризации служат предметом систематических исследований [1, 2], однако поведение кислорода, как ингибитора, в этом процессе остается слабо изученным, и основные опубликованные сведения носят отрывочный характер [2]. В то же время участие кислорода в полимеризации непредельных соединений может существенно влиять на технологию получения, эксплуатационные свойства и устойчивость к старению пространственно-сетчатых пластиков, эластомеров и органических покрытий. В настоящей работе представлены результаты изучения на примере олигоэфиракрилатов (ОЭА) ингибиции кислородом трехмерной полимеризации.

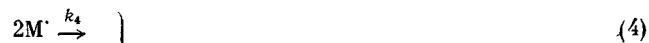
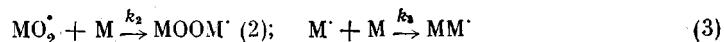
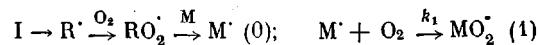
Применили ОЭА диметакрилаттриэтиленгликоля (ТГМ-3), диметакрилат (*bis*-триэтиленгликоль)фталат (МГФ-9), диметакрилат (*bis*-диэтиленгликоль)фталат (МДФ-2) и тетраметакрилат-(*bis*-триметилолпропан)адипинат (МТПА). Способ очистки и характеристики ОЭА приведены в работе [2]. В качестве растворителей использовали хлорбензол, очищенный обычным способом [3], и бензол марки х.ч. Инициатор — дипиклогексилпероксидкарбонат (ЦПК) дважды перекристаллизовывали из ацетона [4]. В работе применяли углекислый газ с содержанием  $\text{CO}_2$  99,8% и кислород с содержанием  $\text{O}_2$  не менее 98,5% [5].

Кинетические кривые полимеризации ОЭА получали на малоинерционном калориметре УП-1 [6] с модифицированной реакционной ячейкой, исключающей диффузию газа в образец во время проведения опыта. Полимеризацию проводили в температурном диапазоне 35–50° при скоростях иницирования  $w_i = 1 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-6}$  моль/л·сек и концентрациях ОЭА 20–100% с насыщением образцов газом с различным содержанием  $\text{O}_2$ . Скорость полимеризации  $w$ , зависимость  $w = f([\text{ЦПК}])$  и брутто-энергия активации  $E_{\text{бр}}$  на различных глубинах превращения  $\Gamma$  вычисляли по [7]. Расход ЦПК за время проведения опытов не превышал 3–4% и в расчетах не учитывался.

Скорость сополимеризации олигомеров с кислородом измеряли на волюметрической установке [8] по скорости расходования  $\text{O}_2$ . Растворимость  $\text{O}_2$  в мономерах и олигомерах определяли газообъемным методом [9].

Насыщение ОЭА кислородом или воздухом всегда ведет к резкому снижению скорости полимеризации, что выражается в появлении индукционного периода на кинетических кривых рис. 1.

Полимеризация во время индукционного периода может быть представлена схемой:



где I — инициатор, M — полимеризующийся субстрат,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  — константы скорости реакций передачи, регенерации и роста цепи соответственно,  $k_4$ ,  $k_5$  и  $k_6$  — константы обрыва цепей.

Рассмотрим эту схему в предположении, что на протяжении почти всего индукционного периода  $[MO_2^\cdot] \gg [M^\cdot]$  и обрыв происходит по реакции (6). В таком случае в условиях стационарного протекания процесса и достаточно длинных цепях \* скорость расходования кислорода и олигомера в индукционный период описываются уравнениями

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_2}{k_6^{0.5}} \cdot [k_n]^{0.5} [M] [I]^{0.5} \quad (I)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = \quad (II)$$

$$= \frac{k_2}{k_6^{0.5}} \cdot [k_n]^{0.5} [M] [I]^{0.5} \left( 1 + \frac{k_3 [M]}{k_1 [O_2]} \right)$$

Уравнения отличаются членом в скобках  $k_3 [M]/k_1 [O_2] = \alpha$ , который выражает отношение скоростей конкурирующих реакций метакрильного радикала с олигомером и кислородом (соответственно реакции роста и передачи цепи на ингибитор). Это отношение служит критерием для оценки вероятности осуществления актов гомополимеризации  $M^\cdot + M \rightarrow MM^\cdot$  в присутствии кислорода. Когда  $\alpha \leq 0.1$ , скорости расхода кислорода и олигомера равны с точностью до 10%. Расчет по данным работ [10, 11] дает для MMA величину  $\alpha = 0.04$  ( $50^\circ$ ). Для остальных метакрилатов и ОЭА, полагая  $k_1 = 10^7$  л/моль·сек,  $k_3 = 3.5 \cdot 10^2$  моль/л·сек.,  $[M] = 8-3.5$  моль/л и  $[O_2] = 10^{-2}-10^{-3}$  моль/л (типичные величины растворимостей кислорода при  $P_{O_2} = 1$  atm, [10]), получаем значения  $\alpha \leq 0.1$  (при  $50^\circ$ ). Это означает, что в условиях насыщения мономера (олигомера) кислородом или воздухом ростом цепи по реакции (3) можно пренебречь. В случае  $\alpha \geq 0.5$  скорости реакции (1) и (3) становятся соизмеримыми. Чтобы  $\alpha$  достигло такой величины, необходимо уменьшение концентрации кислорода до значений, меньших чем  $10^{-4}$  моль/л в приведенных выше условиях. С учетом высокой эффективности кислорода как акцептора свободных радикалов ( $k_1 \geq 10^7$  л/моль·сек [12]) и низких скоростей регенерации цепи для метакриловых эфиров [13] становится понятным снижение скоростей полимеризации ОЭА в присутствии  $O_2$  более чем на два порядка (табл. 1).

Поскольку в индукционный период [I] и [M] меняется незначительно,

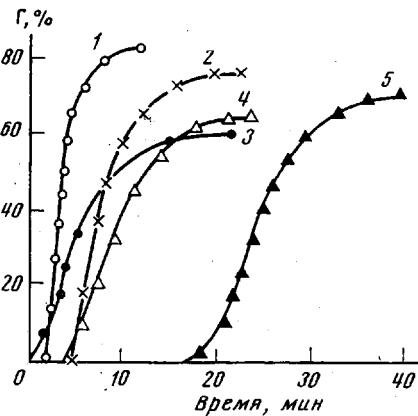


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации МГФ-9 (1, 2) и ТГМ-3 (3-5) при  $[ЦПК]=0.5$  (1, 2) и 2,0% (3-5), температурах 50 (1, 2) и  $35^\circ$  (3-5) и давлениях насыщения кислородом, равных 160 (1, 4); 0 (3) и 760 тор (2, 5)

\* В принятых условиях длины кинетических цепей составляли от 10 до 25.

можно принять  $-dO_2/dt = \text{const}$ . Тогда из уравнения (1) следует

$$\tau = k_2^{-1} \cdot k_6^{0.5} k_i^{-0.5} [M]^{-1} \cdot [I]^{-0.5} [O_2]_0, \quad (\text{III})$$

где  $\tau$  — длительность индукционного периода,  $[O_2]_0$  — начальная концентрация кислорода.

Применимость уравнения (III) к полимеризации ОЭА, ингибируемой кислородом, установлена по зависимостям длительности индукционного периода от парциального давления кислорода, концентраций инициатора и олигомера. Типичные результаты приведены на рис. 2—4. Экспериментальные данные описываются уравнением

$$\tau = k \cdot [M]^{-l} \cdot [I]^{-m} \cdot [O_2]_0^n \quad (\text{IV})$$

( $0.7 \leq n \leq 1.0$ ,  $0.5 \leq m \leq 0.7$  и  $0.9 \leq l \leq 1.1$ ), которое удовлетворительно согласуется с уравнением (III). Отклонение величин  $l$ ,  $m$  и  $n$  от теоретических

Таблица 1

Сравнение отношения констант скоростей элементарных реакций полимеризации и окислительной полимеризации ОЭА при  $50^\circ$

OЭА	$k_3/k_4^{0.5}$ , ( $M/\text{моль}\cdot\text{сек}^{0.5}$ )	$k_2/k_8^{0.5} \cdot 10^3$ , ( $M/\text{моль}\cdot\text{сек}^{0.5}$ )	$k_3/k_4^{0.5}/k_2/k_6$
TГМ-3	1,0	2,1	470
МГФ-9	1,6	5,0	370
МТПА	0,76	3,5	220

Таблица 2

Длительность индукционных периодов в ингибированной кислородом полимеризации некоторых мономеров и олигомеров;  $50^\circ$ ;  $[\text{ЦПК}] = 1,0\%$ ;  $P_{O_2} = 760 \text{ torr}$

Соединение	$\tau_{\text{эксп.}, \text{мин.}}$	$\tau_{\text{расч.}, \text{мин.}}$
MMA	8,5	7,3
TГМ-3	3,7	3,6
МГФ-9	3,2	2,6

значений обусловлено, в основном, неприменимостью в конце периода индукции уравнения (III), которое строго выполняется лишь при условии  $[MO_2] \gg [M]$  и обрыве цепи по реакции (6) и соответственно  $\alpha \leq 0,1$ . Поскольку в конце периода индукции концентрация кислорода падает до таких значений, что величина  $\alpha$  становится больше 0,1 величины  $\tau$ , рассчитанные по уравнению (III) ( $\tau_{\text{расч.}}$ ), будут несколько ниже экспериментальных ( $\tau_{\text{эксп.}}$ ). Сопоставление  $\tau_{\text{эксп.}}$  и  $\tau_{\text{расч.}}$  (табл. 2) показало, что отклонения от уравнения (III) в связи с уменьшением  $d[O_2]/dt$  действительно наблюдаются.

Таким образом, в индукционном периоде олигомер и кислород реагируют в эквимольных количествах, реакции (0), (1), (2), (6), причем скорость расходования кислорода постоянна и имеет нулевой порядок по  $[O_2]$  (уравнение (1)). Ингибирование кислородом трехмерной полимеризации ОЭА осуществляется в результате высокоеффективной передачи цепи на кислород ( $M^\cdot + O_2 \rightarrow MO_2^\cdot$ ) и медленной регенерации цепи пероксидными радикалами ( $MO_2^\cdot + M \rightarrow M^\cdot$ ), рост цепи по реакции (3) оказывается почти нацело подавленным. Диапазон концентрации кислорода, в котором наблюдается максимальное ингибирующее действие  $O_2$  на полимеризацию олигомеров (мономеров), определяется критериальным соотношением  $[O_2] \geq k_3[M]/0,1 \cdot k_1$ .

Полимеризация ОЭА после окончания индукционного периода имеет ярко выраженный автокаталитический характер, который особенно наглядно виден на кривых зависимости приведенной скорости полимеризации от глубины превращения  $\Gamma$  (рис. 5). В период автоускорения от  $\Gamma=0$  до  $\Gamma=\Gamma_{\max}$  наблюдается линейное увеличение приведенных скоростей полимеризации. В области  $0 \leq \Gamma \leq \Gamma_{\max}$  соблюдается зависимость  $w \sim [\text{ЦПК}]^{0.5}$ . Область превращения, где  $w/[M]$  линейно меняется с ростом  $\Gamma$ , увеличивается в ряду ТГМ-3, МГФ-9, МДФ-2, а для каждого ОЭА — с повышением

температуры. Эффективная энергия активации  $E_{\text{аф}}$  полимеризации до  $\Gamma_{\text{макс}}$  меняется несущественно, а затем возрастает (рис. 6).

Отмеченные закономерности не являются специфическими для полимеризации ОЭА в присутствии кислорода. Они проявляются всегда при трехмерной полимеризации ОЭА [2]. Вместе с тем имеются некоторые особенности в полимеризации ОЭА, протекающей после окончания индукционного периода, которые следует приписать кислородному последействию.

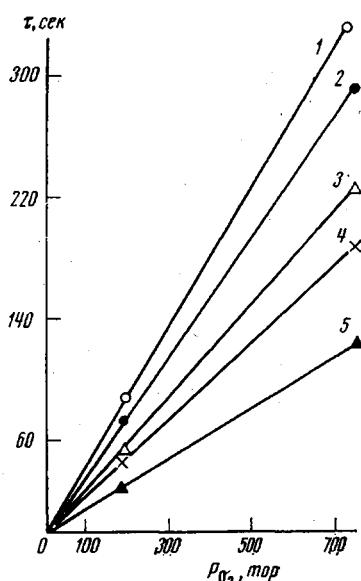


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость длительностей периодов индукции от давления насыщения кислородом при 50° для ТГМ-3 (1, 3, 5) и МГФ-9 (2, 4); [ЦПК] = 0,5 (1, 2); 1,0 (3, 4) и 2,0% (5)

Рис. 3. Линейные анаморфозы  $\lg 1/\tau - \lg [I]$  в полимеризации ТГМ-3 (1) и МГФ-9 (2) при 50° и давлении насыщения 160 torr

Рис. 4. Линейные анаморфозы  $\lg \tau - \lg [M]$  в полимеризации ТГМ-3 при 35°, [ЦПК] = 2,0% в хлорбензоле (1, 2) и бензоле (3) при  $P_{O_2} = 160$  (1) и 760 torr (2, 3)

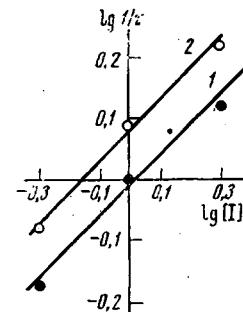


Рис. 3

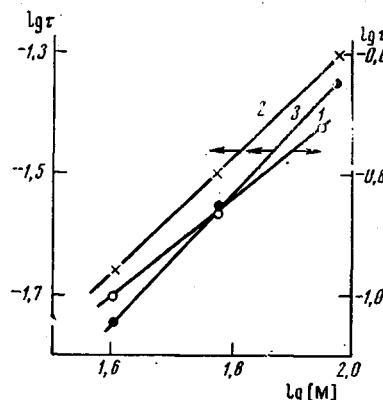


Рис. 4

1. В большинстве случаев независимо от строения ОЭА и экспериментальных условий  $\gamma^* = w/w_x > 1$ , где  $w$  и  $w_x$  — скорости неингибиированной и ингибиированной полимеризации соответственно. Типичные значения этого отношения, мало меняясь с глубиной превращения, лежат в пределах 1,1—1,5, что указывает на ингибированный характер послеиндукционной трехмерной полимеризации.

2. В некоторых случаях с  $\Gamma \geq 40-50\%$  наблюдается резкое увеличение кажущейся эффективности ингибиования. Например, для ТГМ-3 при 50°

\*  $\gamma$  может служить мерой кажущейся эффективности ингибитора, когда другие условия: глубина превращения, температура, скорость инициирования идентичны [14]. Если  $\gamma=1$ , то полимеризация протекает как неингибиированная. Чем эффективнее ингибитор, тем больше величина  $\gamma$ .

значения  $\gamma$  изменяются от 1,8–1,4 до 3–5, когда  $\Gamma$  увеличивается от 40 до 60% (кривые 1–3, рис. 5, а).

3. В определенных условиях на больших глубинах превращения происходит обращение величины  $\gamma$ . Например, в полимеризации ТГМ-3 до

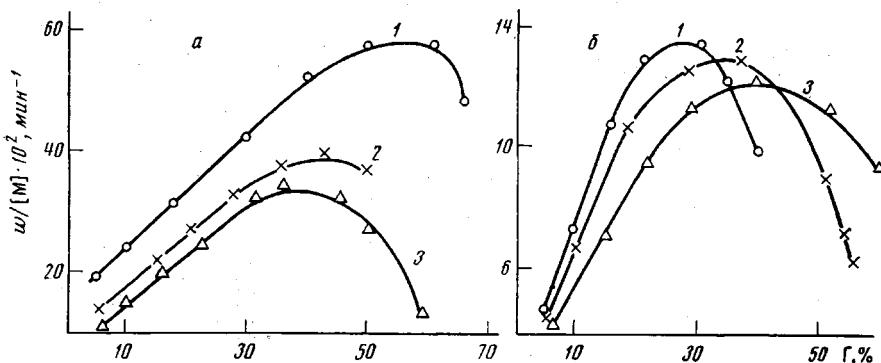


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации ТГМ-3 от глубины превращения  $\Gamma$  при 50 (а) и 35° (б);  $[ЦПК]=1,0$  (а) и 2,0% (б);  $P_{O_2}=0$  (1); 160 (2) и 760 тор (3)

$\Gamma=32\%$   $\gamma>1$  (кривые 1–3, рис. 5, б), затем скорости сравниваются и с  $\Gamma>35\%$  ингибиранная вначале полимеризация происходит быстрее, чем неингибиранная ( $\gamma<1$ ).

Кислород должен практически полностью израсходоваться в индукционный период полимеризации, если судить по его исключительно высоким по сравнению с другими ингибиторами величинам констант скоростей акцептирования свободных радикалов. Ингибирующее действие по истечению индукционного периода, вероятно, обусловлено молекулярными продуктами окисления ОЭА – кетонами, альдегидами и др., накапливающимися в индукционный период. Эти соединения могут образовываться при рекомбинации пероксидных радикалов [15, 16] или распаде полимерных перекисей [10, 17]. Непосредственное подтверждение справедливости предположения об образовании слабого ингибитора в индукционный период было получено путем полимеризации ОЭА, подвергшихся предварительно окислению до определенной глубины превращения, установленной по поглощению кислорода. При полимеризации таких образцов в бескислородных условиях наблюдалось ингибирирование. Эффективность ингибирирования возрастает с увеличением глубины предварительного окисления (рис. 7).

Рис. 6. Изменение энергии активации полимеризации ТГМ-3 с глубиной превращения при  $P_{O_2}=0$  (1) и 760 тор (2)

Рис. 7. Кинетические кривые полимеризации ТГМ-3 при 35° и глубине предварительного окисления, равной 0 (1);  $1,2 \cdot 10^{-3}$  (2) и  $1,9 \cdot 10^{-2}$  моль/л (3);  $[ЦПК]=2,0\%$ ,  $P_{O_2}=760$  тор

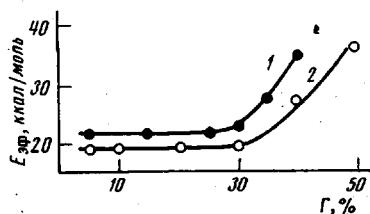


Рис. 6

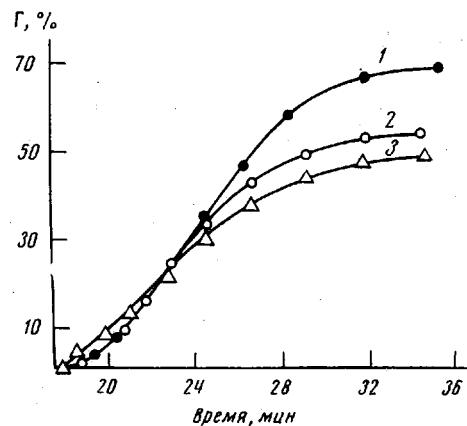


Рис. 7

Указанные выше в пунктах 2 и 3 особенности послеиндуциционной ингибированной полимеризации ОЭА объясняются закономерностями действия ингибиторов в специфических условиях трехмерной полимеризации [1, 14].

Ярославский технологический  
институт  
Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
6 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Махонина, Диссертация, 1968.
2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, Изд-во АН СССР, 1958.
3. А. Вайсбергер, Э. Прескауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
4. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Ж. общ. химии, 30, 2387, 1960.
5. Л. Л. Глизманенко, Кислород (справочник), «Металлургия», 1967, ч. II.
6. Г. В. Королев, Пласт. массы, 1963, № 3, 51.
7. Г. В. Королев, Ю. М. Альтер, Л. А. Жильцова, Пласт. массы, 1965, № 3, 9.
8. В. Ф. Цепалов, Заводск. лаб., 30, 111, 1964.
9. А. Л. Олейникова, М. И. Богданов, Уч. зап. Ярославского технологич. ин-та, 1969, т. XI, стр. 64.
10. G. V. Schulz, G. Henriei, Makromolek. Chem., 18–19, 437, 1956.
11. F. R. Mayo, A. A. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2493, 1958.
12. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкокфазных реакций, «Наука», 1971.
13. J. A. Howard, Canad. J. Chem., 50, 14, 2298, 1972.
14. Г. В. Королев, Л. И. Махонина, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 198, 1961.
15. Е. Т. Денисов, Успехи химии, 39, 62, 1970.
16. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
17. F. R. Mayo, A. A. Miller, G. A. Russell, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2500, 1958.