

УДК 541(64+127)

**КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МОНОМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ЭФФЕКТИВНОГО
ИНГИБИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ**

Н. Н. Творогов

Рассмотрена кинетика полимеризации, протекающая в присутствии кислорода и ингибиторов типа антиоксидантов. Для условий эффективного ингибириования реакции получены уравнения скоростей реакции полимеризации и окисления мономера, расходования ингибитора. Получены уравнения, определяющие величину индукционного периода реакции, протекающей в закрытой и открытой системах.

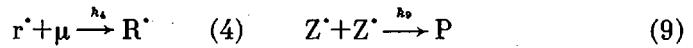
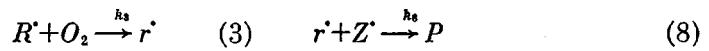
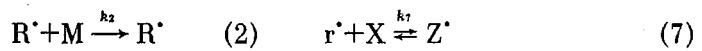
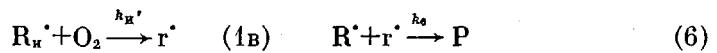
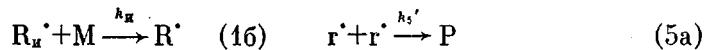
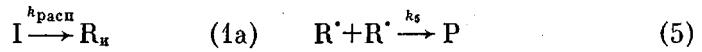
Уменьшение скорости преждевременной полимеризации с целью стабилизации мономеров в процессе их синтеза и хранения обычно достигается введением в мономеры достаточно эффективных ингибиторов и уменьшением в них примесей, способных генерировать свободные радикалы. Теории ингибирирования полимеризационных процессов, протекающих в отсутствие кислорода, механизму действия отдельных ингибиторов и регулированию их эффективности посвящено большое число оригинальных работ и монографий [1—5]. Менее изучена кинетика ингибирированной окислительной полимеризации, протекающей в присутствии кислорода. Однако именно изучение последней в силу того, что мономеры, как правило, хранятся на воздухе, имеет исключительно важное значение для изыскания оптимальных приемов управления реакцией полимеризации мономеров с целью предотвращения их полимеризации при хранении и уменьшения индукционного периода в процессе переработки.

Хорошо известно, что акцептирование свободных радикалов кислородом вызывает ингибирирование реакции полимеризации, носителями цепей которой являются алкильные радикалы R^\cdot [6—9]. Однако, несмотря на высокую активность радикалов по отношению к кислороду [7—11] (константа скорости взаимодействия $R^\cdot + O_2$ в жидкости порядка 10^6 — $10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$), использование его в качестве ингибитора преждевременной полимеризации мономеров является далеко не достаточным условием обеспечения высокой жизнеспособности полимеризационно-способных соединений. Дело в том, что константа скорости взаимодействия RO_2^\cdot -радикала с двойной связью молекулы мономера всего лишь в 10^2 раз меньше константы скорости взаимодействия с ней радикала R^\cdot [7—11]. Более того, в реальных условиях при хранении и переработке мономеров и олигомеров концентрация кислорода в них, например в i слое, будет зависеть как от скорости диффузии кислорода в этот слой w_d , так и от скорости его расходования w_p . Если с самого начала в системе реализуется условие $w_p > w_d$, то по истечении некоторого времени $t = [O_2]/w_p$ кислород будет полностью израсходован и скорость реакции достигнет скорости неингибирированной полимеризации. Если же $w_d = w_p$, в системе продолжительное время будет идти ингибирированная полимеризация. Однако по мере накопления полиперекисей вязкость и скорость инициирования в системе возрастают, уменьшается коэффициент диффузии кислорода и для нижних слоев мономера условие $w_d = w_p$ меняется на $w_p > w_d$; в них начинается неингибирированная полимеризация. Фронт этой реакции растет в сторону

раздела фаз мономер — воздух. Изменение соотношения $w_d = w_p$ на $w_p > w_d$ особенно легко реализуется при хранении полифункциональных мономеров и олигомеров, для которых накопление разветвленной β -полицисперекиси и в конечном счете образование геля приводят к более резкому, чем при хранении монофункциональных соединений, увеличению вязкости среды.

Длина кинетической цепи, как известно, может быть снижена добавками акцепторов радикалов R^\cdot или RO_2^\cdot . Поскольку константы скорости реакции $RO_2^\cdot + M$ много меньше константы скорости реакции $R^\cdot + M$, то при прочих равных условиях использование кислорода и антиоксиданта для предотвращения преждевременной полимеризации и, следовательно, повышения жизнеспособности мономеров является более предпочтительным по сравнению с использованием акцепторов радикалов R^\cdot . Использование антиоксидантов в качестве ингибиторов преждевременной полимеризации мономеров уменьшает расходование кислорода и накопление перекисей, что в целом благоприятствует выполнению условия ингибиции полимеризации. И хотя в практике стабилизации мономеров при их хранении ингибиторы типа антиоксидантов использовались давно, кинетика полимеризации в их присутствии и в присутствии кислорода практически не изучалась. Сделана лишь попытка оценки продолжительности индукционного периода реакции [12]. При этом в схеме реакций не учитывалось взаимодействие алкильных радикалов друг с другом и с перекисными радикалами. Естественно, такое рассмотрение справедливо лишь для полимеризации, проводимой при больших концентрациях кислорода, когда обрыв кинетических цепей происходит главным образом за счет взаимодействия перекисных радикалов между собой и с молекулами антиоксиданта. Однако при больших скоростях инициирования, при ограниченном доступе воздуха в систему (при переработке мономеров) или при стабилизации высоковязких олигомеров, когда диффузия кислорода из газовой фазы в жидкость мала, равновесная концентрация кислорода в системе может быть недостаточно высокой, чтобы можно было пренебречь реакциями обрыва цепей с участием алкильных радикалов. Кроме того, для некоторых инициаторов целесообразно учитывать и реакцию взаимодействия первичных радикалов с кислородом, поскольку при его высоких концентрациях эта реакция вполне сопоставима по своей скорости с реакцией растущих радикалов и молекул мономера.

Кинетическая схема и скорость окислительной полимеризации в условиях эффективного ингибиции. Принимая во внимание [7, 12], а также учитывая участие алкильных радикалов в реакциях обрыва цепей и взаимодействие радикалов инициатора с молекулами кислорода, процесс полимеризации в присутствии кислорода и антиоксиданта можно представить в виде следующей схемы:



где (1a)–(1b), (2–4) и (5–9) — реакции инициирования, роста и обрыва цепей соответственно; I, M, O_2 , X и P — молекулы инициатора, мономера,

кислорода, антиоксиданта и конечных продуктов реакции; R'' , R' , r' и Z' – инициирующие, растущие алкильные и перекисные радикалы и радикалы ингибитора соответственно; k_i – константы скоростей соответствующих реакций.

Предполагается, что перекисные радикалы, образующиеся в результате взаимодействия кислорода и радикалов R'' и R' , близки по своей активности по отношению к молекулам антиоксиданта, а радикал ингибитора не регенерирует кинетическую цепь.

В аналитическом виде решение схемы реакций (1) – (9) не представляется возможным, поэтому рассмотрим частный, но наиболее важный для практики случай эффективного ингибирования полимеризации, когда $k_7[X][r'] > k_5[r']^2$ или соответственно

$$k_7[X] > (k_5 w_a)^{1/2}, \quad (10)$$

где w_a – скорость инициирования по реакции (1а).

Принимая во внимание, что реакции (8) и (9) характеризуют лишь стехиометрический коэффициент ингибитора, а скорость реакции (5а) в рассматриваемом случае пренебрежимо мала в сравнении со скоростью реакции (5), из условия стационарности имеем:

$$dR'/dt = k_4[R_a][M] + k_4[r'][M] - k_3[R'][O_2] - k_5[R']^2 - k_6[R'][r'] = 0 \quad (11)$$

$$\begin{aligned} dr'/dt = & k_4[R_a][O_2] + k_3[R'][O_2] - k_4[r'][M] - k_6[R'][r'] - \\ & - k_7[r'][X] = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

$$dR_a/dt = w_a - k_4[R_a][M] - k_4'[R_a][O_2] = 0 \quad (13)$$

Из уравнения (13)

$$R_a = w_a k_4^{-1} [M]^{-1} (1+\alpha)^{-1}, \quad (14)$$

а из уравнений (12) и (13)

$$r' = \{\alpha w_a (1+\alpha)^{-1} + k_3[R'][O_2]\} (\gamma + \beta[R'])^{-1} k_4^{-1} [M]^{-1}, \quad (15)$$

где $\alpha = k_4'[O_2] \cdot k_4^{-1} [M]^{-1}$; $\beta = k_6 k_4^{-1} [M]^{-1}$ и

$$\gamma = (1+k_7[X] k_4^{-1} [M]^{-1}) \quad (16)$$

Подставляя уравнения (14) и (15) в (11), получаем

$$\begin{aligned} & (1+\alpha) \beta k_5 [R']^3 + (1+\alpha) (2k_3 \beta [O_2] + \gamma k_5 [R']^2 + \\ & + [\beta w_a (\alpha-1) + k_3 [O_2] (1+\alpha) (\gamma-1)] [R'] - (\alpha+\gamma) w_a) = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

Используя предположение, что $k_6^2 \approx k_5 k_4'$, нетрудно заметить, что в условиях эффективного ингибирования первый член уравнения (17) меньше второго даже при бесконечно малых концентрациях кислорода, поскольку при выполнении критерия $k_7[X] > (k_5 w_a)^{1/2}$ выполняется и условие $(\gamma/\beta)^2 > w_a/k_5$. Следовательно, пренебрегая первым членом уравнения (17), для стационарной концентрации алкильных радикалов в первом приближении можно записать

$$\begin{aligned} [R'] \simeq & \left\{ \pm \sqrt{1 + \frac{4(k_3 \beta [O_2] + \gamma k_5)(1-\alpha)(\alpha+\gamma)w_a}{[\beta w_a(\alpha-1) + k_3 [O_2] (1+\alpha) (\gamma-1)]^2}} - 1 \right\} \times \\ & \times \frac{[\beta w_a(\alpha-1) + k_3 [O_2] (1+\alpha) (\gamma-1)]}{2(1+\alpha)(2k_3 \beta [O_2] + \gamma k_5)} \end{aligned} \quad (18)$$

Справедливость уравнения (18), возрастающая с уменьшением w_a и с увеличением $[O_2]$ и $k_7[X]$, очевидна и из простого сопоставления наиболее реальных значений k_3 , k_4 , k_5 и k_6 , равных соответственно 10^7 – 10^8 , 10^{-1} – 10 ; $\sim 10^7$ и 10^6 – 10^7 л/моль·сек [11]; при обычных скоростях инициирования реакции полимеризации ($w_a \lesssim 10^{-7}$ моль/л·сек) даже при $[O_2] \rightarrow 0$ первый член уравнения (17) не превышает 1/10 второго члена.

Учитывая приведенные значения констант, нетрудно заметить, что при $w_n \leq 10^{-7}$ моль/л·сек и при $[O_2] > 10^{-4}$ моль/л уравнение (18) существенно упрощается и

$$[R^\cdot] \approx \frac{(k_3\beta [O_2] + \gamma k_5)(\alpha + \gamma) w_n}{(2k_3\beta [O_2] + \gamma k_5)(1+\alpha)(\gamma-1)k_3 [O_2]} \approx \frac{(\alpha + \gamma) w_n}{\epsilon(1+\alpha)(\gamma-1)k_3 [O_2]}, \quad (18a)$$

где $1 < \epsilon < 2$.

При $[O_2] \rightarrow 0$ оно принимает общеизвестное выражение

$$[R^\cdot] = (w_n/k_5)^{1/2} \quad (18b)$$

Согласно схеме реакций (1) – (9), скорость полимеризации мономера в присутствии кислорода и антиоксиданта равна

$$-d[M]/dt = w_n = k_2[M][R^\cdot] + k_4[M][r^\cdot]$$

или после подстановки r^\cdot

$$w_n = \frac{\alpha w_n (1+\alpha)^{-1} + (k_2\gamma[M] + k_3[O_2])[R^\cdot] + k_2\beta[M][R^\cdot]^2}{\gamma + \beta[R^\cdot]} \quad (19)$$

При обычных скоростях инициирования в отсутствие кислорода и ингибитора $[R^\cdot]$ обычно меньше $\sim 10^{-7}$ моль/л. В присутствии кислорода и антиоксиданта концентрация алкильных радикалов значительно ниже. Следовательно, принимая во внимание, что $\gamma > 1$, $[M] \approx 10$ моль/л, а $k_2 \approx 10^2$, $k_6 \approx 10^7$ и $k_4 \approx 10^{-1} - 10$ л/моль·сек, уравнение для скорости полимеризации с ошибкой, не превышающей 10%, можно записать как

$$w_n \approx \{\alpha w_n (1+\alpha)^{-1} + (k_2\gamma[M] + k_3[O_2])[R^\cdot]\}/\gamma \quad (19a)$$

Справедливость уравнения (19a) очевидна и из используемого нами условия $k_7[X] > (k_5 w_n)^{1/2}$. Подставив уравнение (18a) в (19a), скорость ингибированной окислительной полимеризации при сравнительно больших концентрациях кислорода ($[O_2] > 10^{-4}$ моль/л) и $w_n < 10^{-7}$ моль/л·сек равна

$$w_n \approx \frac{(k_3\beta [O_2] + \gamma k_5)(k_2\gamma[M] + k_3[O_2])(\alpha + \gamma) w_n}{(2k_3\beta [O_2] + \gamma k_5)(1+\alpha)(\gamma-1)\gamma k_3 [O_2]} \quad (20)$$

Из уравнений (18) – (20) видно, что если радикалы инициатора способны взаимодействовать с кислородом, как, например, диметилцианметильные радикалы ДАК, то это взаимодействие влияет на скорость полимеризации лишь в довольно узком интервале концентраций кислорода, когда выполняется критерий от $0,1 < \alpha < 10\gamma$. При $\alpha < 0,1$ или $\alpha > 10\gamma$ природа первичных радикалов не оказывает влияния на скорость ингибированной окислительной полимеризации. При больших концентрациях кислорода, когда $\alpha > \gamma$ и $k_3[O_2] > k_2\gamma[M]$ (для винильной полимеризации это условие легко выполняется уже при $[O_2] > 10^{-4}$ моль/л), w_n практически не зависит от содержания кислорода в системе (рисунок). В этом случае порядок реакции полимеризации по ингибитору n_x будет находиться в пределах $-2 < n_x < -1$, причем значение $n_x = -2$ реализуется при $k_7[X] > k_4[M]$, тогда как $n_x = -1$ при $k_7[X] < k_4[M]$. Если же радикалы инициатора не взаимодействуют с кислородом ($\alpha = 0$), при больших значениях $[O_2]$ скорость полимеризации всегда обратно пропорциональна концентрации антиоксиданта. С уменьшением концентрации кислорода в системе, когда $k_2\gamma[M] \rightarrow k_3[O_2]$, скорость полимеризации возрастает и при $k_2\gamma[M] > k_3[O_2]$ $w_n \approx f[O_2]^{-1}$. При дальнейшем уменьшении концентрации кислорода ($[O_2] \leq 10^{-7}$ моль/л) w_n практически не зависит от концентрации кислорода и антиоксиданта и определяется общезвестным уравнением неингибированной полимеризации

$$w_n = k_2 w_n^{1/2} [M]/k_5^{1/2}$$

Оценим время, за которое в присутствии антиоксиданта и кислорода реализуется переход от ингибированной полимеризации к неингибирован-

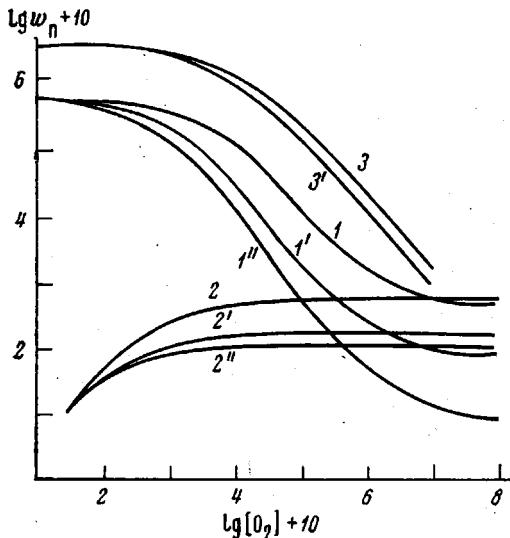
ной. Предварительно рассмотрим скорости расходования кислорода и антиоксиданта, определяющие продолжительность индукционного периода реакции полимеризации в закрытой и открытой системах.

Скорости окисления мономера и расходования кислорода и антиоксиданта. Их схемы реакций (1) — (9) и уравнений (14) — (15) скорости расходования кислорода и антиоксиданта равны соответственно:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = w_p = \frac{\alpha w_n}{(1+\alpha)} + k_3[\text{O}_2][\text{R}^*] \quad (21)$$

$$-\frac{d[X]}{dt} = w_x = \frac{\alpha(\gamma-1)w_n}{(1+\alpha)(\gamma+\beta[\text{R}^*])} + \frac{(\gamma-1)k_3[\text{O}_2][\text{R}^*]}{(\gamma+\beta[\text{R}^*])} \quad (22)$$

Первые члены уравнений (21) и (22) характеризуют вклад первичных радикалов соответственно в скорости расходования кислорода и ингибитора, тогда как вторые характеризуют соответственно скорости окисления



Теоретическая зависимость скорости полимеризации (1—1'', 3, 3') и скорости расходования кислорода (2—2'') (моль/л·сек) от концентрации кислорода и антиоксиданта

Принято для 1, 1', 1'', 2, 2', 2'': $k_3 = k_5 = 10^7$ л/моль·сек, $\alpha = 10^4$, $[\text{O}_2] = 10^6$ л/моль, $k_2[M] = 1,5 \cdot 10^3$ сек⁻¹, $w_n = 10^{-8}$ моль/л·сек; для 3, 3': $k_3 = k_5 = 10^5$ л/моль·сек, $\alpha = 0$, $[\text{O}_2] = 10^4$ л/моль, $k_2[M] = 1,5 \cdot 10^3$ сек⁻¹, $w_n = 10^{-6}$ моль/л·сек, $\gamma = 1,1$ (1, 2), 2 (1', 2', 3), 11 (1'', 2'', 3'')

мономера и расходования антиоксиданта при ингибиции окислительной полимеризации. Принимая во внимание, что в условиях эффективного ингибирования $\beta[\text{R}^*] < \gamma$, уравнение (22) с ошибкой, не превышающей 10%, можно переписать в виде

$$w_x = (\gamma-1) \{ \alpha(1+\alpha)^{-1} w_n + k_3[\text{O}_2][\text{R}^*] \} \gamma^{-1}$$

Для больших концентраций кислорода ($[\text{O}_2] > 10^{-6}$ моль/л), когда $[\text{R}^*]$ определяется уравнением (18а), значения w_p и w_x можно записать в окончательном виде так:

$$w_p = \frac{\alpha w_n}{(1+\alpha)} + \frac{(k_3\beta[\text{O}_2] + \gamma k_5)(\alpha+\gamma) w_n}{(2k_3\beta[\text{O}_2] + \gamma k_5)(1+\alpha)(\gamma-1)} \quad (23)$$

$$w_x = \frac{\alpha(\gamma-1)w_n}{\gamma(1+\alpha)} + \frac{(k_3\beta[\text{O}_2] + \gamma k_5)(\alpha+\gamma) w_n}{(2k_3\beta[\text{O}_2] + \gamma k_5)(1+\alpha)\gamma} \quad (24)$$

Как и следовало ожидать, скорость расходования кислорода всегда больше скорости расходования антиоксиданта. С возрастанием $[X]$ значение w_p уменьшается, стремясь к своей предельной величине, равной w_x .

$$w_p/w_x = \gamma/(\gamma-1) \geq 1 \quad (25)$$

Уже при $\gamma=11$, что равносильно $k_7[X]=10k_4[M]$, $w_p=1,1w_x$. Из уравнений (18) и (21) — (24) следует, что значения w_p и w_x , в основном определяемые величиной w_n , как и в случае w_n , слабо зависят от значения α ;

максимальное отношение $(w_p, w_x)_{\alpha \gg \gamma} / (w_p, w_x)_{\alpha=0} \approx 2$ и уменьшается с понижением концентрации ингибитора. Что касается зависимости значений w_p и w_x от содержания кислорода в системе, то она проявляется лишь в области низких концентраций ($[O_2] \leq 10^{-6}$ моль/л), когда кислород слабо влияет на скорость полимеризации (рисунок). В этой области значения w_p и w_x возрастают с повышением концентрации кислорода. В области концентраций $[O_2] > 10^{-6}$ моль/л значения w_p и w_x практически не зависят от содержания кислорода.

Индукционный период полимеризации в открытой и закрытой системах. Ранее отмечалось, что кислород сам по себе как ингибитор не может обеспечить высокую жизнеспособность активных мономеров, и в частности полиэфиракрилатов, даже если в начале реакции и выполняется условие $w_d = w_p$. Поэтому при оценке величины индукционного периода реакции полимеризации, протекающей в присутствии кислорода и антиоксиданта, проанализируем наиболее важный в практическом отношении вариант, когда индукционный период реакции в присутствии одного кислорода пре-небрежимо мал в сравнении с индукционным периодом, наблюдающимся при совместном присутствии кислорода и антиоксиданта. При этом с практической точки зрения представляется целесообразным оценить величину индукционного периода в двух крайних случаях.

1. В открытой системе, когда диффузия кислорода в мономер не является лимитирующей стадией брутто-процесса, протекающего с участием кислорода, т. е. когда $w_d = w_p$. Это условие реального хранения мономеров и их композиций. Так как кислород воздуха в этом случае практически свободно поступает в систему и, следовательно, $[O_2] = \text{const}$, продолжительность индукционного периода определяется только концентрацией антиоксиданта и скоростью его расходования. Учитывая, что значение w_x практически не зависит от $[X]$, период индукции, характеризующий в этом случае способность мономеров не полимеризоваться при хранении их на воздухе (их жизнеспособность), с достаточной точностью можно представить в виде

$$t_0 = [X]/w_x \quad (26)$$

или, подставляя из уравнения (24) значение w_x , как

$$t_0 = \frac{\gamma(1+\alpha)(2k_3\beta[O_2]+\gamma k_5)[X]}{\{\alpha(\gamma-1)(2k_3\beta[O_2]+\gamma k_5)+(k_3\beta[O_2]+\gamma k_5)(\alpha+\gamma)\}w_n} \quad (27)$$

Последнее с точностью до множителя, равного двум, можно записать в более простом виде

$$t_0 \approx \epsilon [X]/w_n, \quad (28)$$

причем при низких концентрациях антиоксиданта

$$t_0 = 2[X]/w_n \quad (28a)$$

а при больших

$$t_0 = [X]/w_n \quad (28b)$$

2. В закрытой системе, когда $w_p > w_d \geq 0$. Этот случай легко реализуется при переработке мономеров и особенно «заправленных» инициатором композиций при ограничении или полном прекращении доступа воздуха в систему. При этом в зависимости от соотношения кислорода и антиоксиданта, его природы и природы мономера могут реализоваться две ситуации:

а) антиоксидант израсходуется быстрее кислорода, и тогда по истечении времени $t_s = [X]/w_x$ в системе установится процесс неингибиированной окислительной полимеризации. Скорость расходования кислорода возрастет от значения w_p до w_p' , и для системы установится новое неравенство $w_p' \gg w_d \geq 0$. По истечении некоторого дополнительного времени $t_s' = [O_2]/w_d'$ оставшийся к моменту времени t_s кислород в концентрации

$$[O_2]' \approx [O_2] - \gamma[X]/(\gamma-1) \quad (29)$$

будет полностью израсходован, и скорость реакции достигнет скорости неингибираванной полимеризации. Эта ситуация аналогична проанализированной для открытой системы, и, если $t_3 > t_3'$, период индукции в этом случае определяется, как и для открытой системы, уравнениями (27) и (28);

б) в системе кислород израсходуется быстрее антиоксиданта. Тогда индукционный период реакции в закрытой системе будет определяться концентрацией кислорода, установившейся к моменту перекрытия системы, и скоростью его расходования \bar{w}_p

$$t_3'' = [\text{O}_2]/\bar{w}_p \quad (30)$$

Учитывая, что скорость расходования кислорода практически не зависит от содержания его в системе, по крайней мере вплоть до низких концентраций ($\sim 10^{-6}$ моль/л), и подставляя значение w_p из (23) вместо \bar{w}_p , индукционный период реакции в условиях переработки мономеров с достаточной точностью можно записать как

$$t_3'' = \frac{(1+\alpha)(\gamma-1)(2k_3\beta[\text{O}_2]+\gamma k_5)[\text{O}_2]}{\{\alpha(\gamma-1)(2k_3\beta[\text{O}_2]+\gamma k_5)+(k_3\beta[\text{O}_2]+\gamma k_5)(\alpha+\gamma)\}w_n} \quad (31)$$

Для инициаторов типа перекисей и гидроперекисей, дающих при распаде первичные радикалы RO_2^\cdot и RO^\cdot , достаточно активные по отношению к двойным связям мономеров, $\alpha=0$. В этом случае

$$t'' = \frac{(2k_3\beta[\text{O}_2]+\gamma k_5)(\gamma-1)[\text{O}_2]}{(k_3\beta[\text{O}_2]+\gamma k_5)\gamma w_n} \quad (32)$$

или с точностью до множителя, равного двум

$$t_3'' \approx \frac{\varepsilon k_7[\text{X}][\text{O}_2]}{(k_4[\text{M}]+k_7[\text{X}])w_n} \quad (33)$$

При небольших концентрациях антиоксиданта, когда $k_4[\text{M}] \geq 10k_7[\text{X}]$, с ошибкой, не превышающей 10 %

$$t_3'' \approx \varepsilon k_7[\text{X}][\text{O}_2]/k_4[\text{M}]w_n, \quad (33a)$$

а при $k_7[\text{X}] \geq 10k_4[\text{M}]$ с той же ошибкой

$$t_3'' \approx \varepsilon [\text{O}_2]/w_n \quad (33b)$$

Нетрудно заметить, что при $t_0/t_3'' > 1$, что равносильно $k_4[\text{M}]/k_7 > [\text{O}_2] - [\text{X}]$, реализуется ситуация (б), а при $k_4[\text{M}]/k_7 < [\text{O}_2] - [\text{X}]$ — ситуация (а). Принимая во внимание наиболее вероятные значения констант k_4 и k_7 ($k_4 \sim 1$; $k_7 \approx 10^3$ л/моль·сек), а также значений растворимости кислорода в жидкостях ($\sim 10^{-3}$ моль/л), можно заметить, что на практике, независимо от концентрации антиоксиданта, чаще реализуется ситуация (б), поскольку при атмосферном и более низких давлениях для мономеров и известных антиоксидантов, вероятно, $k_4[\text{M}]/k_7 > [\text{O}_2]$. Ситуация (а) может реализоваться только при невысоких концентрациях очень эффективных антиоксидантов ($k_7 > 10^3$ л/моль·сек) и невысоких концентрациях мономера или при больших концентрациях кислорода.

Совокупность уравнений (27) — (33) позволяет наметить наиболее рациональные способы ингибираванной полимеризации, целенаправленно подбирать оптимальные концентрации инициатора и соответствующей природы ингибитора и, следовательно, регулировать основные кинетические характеристики стабилизированных мономеров и композиций, их устойчивость к полимеризации на воздухе, индукционный период и скорость полимеризации в процессе переработки. Действительно, принимая во внимание, что $k_4 = 10^{-1} - 10$ л/моль·сек и что при хранении мономеров на воздухе концентрация растворенного в них кислорода равна $\sim 10^{-3}$ моль/л, а скорость инициирования полимеризации в условиях пере-

работки мономеров обычно меньше 10^{-7} моль/л·сек, из уравнений (27) — (33) можно представить следующие пути повышения жизнеспособности полимеризационно-способных соединений:

1) снижение в мономерах примесей (типа перекисей), способных инициировать полимеризацию в условиях хранения. Действительно, если скорость инициирования полимеризации мала ($w_i < 10^{-10}$ моль/л·сек), то высокая устойчивость мономеров к полимеризации может быть достигнута уже при сравнительно малых концентрациях ингибитора ($[X] < 10^{-3}$ моль/л). При этом для обычных антиоксидантов может реализоваться условие $k_7[X] < k_4[M]$, при котором действие ингибитора легко перекрывается уже при общепринятых скоростях инициирования ($w_i \approx 10^{-7} - 10^{-8}$ моль/л·сек);

2) если скорость инициирования полимеризации мономера за счет привнесенных или образующихся в процессе хранения примесей велика, то высокая устойчивость мономеров к полимеризации может быть достигнута лишь за счет увеличения концентрации ингибитора. При этом, если ингибитор достаточно эффективен, $k_7[X] > k_4[M]$ и уменьшение периода индукции в процессе переработки мономера может быть достигнуто лишь предварительной очисткой его от ранее введенного ингибитора.

Эти два пути общеизвестны и широко используются в практике.

Можно представить и другие, по-видимому, более рациональные пути стабилизации полимеризационно-способных соединений, не требующие перед переработкой мономеров предварительной очистки их от ранее введенного ингибитора. Действительно, из уравнений (27) — (33) следует, что устойчивость мономеров к полимеризации прямо пропорциональна концентрации антиоксиданта. Условием быстрой перекрываемости его инициатором является выполнимость критерия $k_4[M] > k_7[X]$. Это значит, что для ингибирования преждевременной полимеризации мономеров целесообразно использовать сравнительно большие концентрации малоэффективных антиоксидантов. Увеличение концентрации антиоксидантов повышает устойчивость мономера к полимеризации, а уменьшение его эффективности (константы k_7) облегчает выполнимость условия $k_4[M] > k_7[X]$. Чтобы обеспечить высокую полимеризационную способность стабилизованных мономеров, не прибегая к предварительной очистке их от ранее введенного ингибитора или к их вакуумированию перед переработкой, в них можно вводить и небольшие количества эффективного ингибитора, при которых легко реализуется условие $k_4[M] > k_7[X]$. Однако в этом случае повышение устойчивости мономера к полимеризации должно реализоваться не столько за счет количества антиоксиданта, сколько за счет введения сравнительно больших количеств синергиста, регенерирующего антиоксидант.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 136.
2. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 130.
3. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 274.
4. Ф. Тюдеш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, «Мир», 1966, стр. 19.
5. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967, стр. 194.
6. H. Staudinger, A. Schwalbach, Liebigs Ann. Chem., 488, 8, 1931; H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A163, 511, 1937; 167, 99, 1938; F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, Chem. Revs, 42, 491, 1948.
7. G. V. Schulz, G. Henrici, Makromolek. Chem., 18—19, 437, 1956.
8. F. R. Mayo, A. A. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2493, 1958.
9. R. Kerber, Makromolek. Chem., 40, 25, 1960.
10. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
11. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
12. R. G. Caldwell, J. L. Ihrig, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2878, 1962.