

УДК 541.64:542.952.6

ПРИНЦИПЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ГЛУБОКИХ КОНВЕРСИЯХ \**Г. П. Гладышев*

## О б з о р

Рассмотрены общие принципы регулирования радикальной полимеризации при глубоких конверсиях. Использование этих принципов, а также методов, разработанных на их основе, позволяет проводить процессы с повышенными скоростями и получать полимеры с улучшенным комплексом свойств. Рассмотрены также новые подходы к решению проблемы стабилизации полимеров при высоких температурах с использованием принципа нецепного ингибирования.

Одним из важнейших процессов синтеза полимеров является радикальная полимеризация, основы теории которой были сформулированы в 40—50 гг. нашего столетия [1]. Дальнейшие исследования подтвердили эту теорию и позволили использовать ее для решения многих практических задач. Одно время казалось, что создание теории радикальной полимеризации завершено; однако работы, выполненные в последние десятилетия, показали, что общая теория радикальной полимеризации не может быть просто применена для случая полимеризации при глубоких конверсиях, т. е. в условиях, когда в системе присутствуют большие количества высокомолекулярного продукта.

Особое значение стали приобретать исследования в области разработки принципов регулирования глубокой и гетерофазной полимеризации, т. е. полимеризации, сопровождающейся выделением новой фазы [2, 3]. Совершенно очевидно, что работы в этой области, кроме научного интереса, представляют существенное прикладное значение, поскольку создание методов управления полимеризацией при глубоких стадиях позволяет получать полимеры с улучшенным комплексом свойств и проводить процессы в форсированном режиме.

Особенность глубокой винильной полимеризации прежде всего состоит в том, что при некоторых степенях превращения мономера в полимер скорость реакции увеличивается [4—11]. Это сопровождается интенсивным выделением тепла и изменением физико-химических характеристик полимеризационной системы. Следует отметить также, что возрастание скорости процесса приводит к увеличению температурного градиента в блоке или полимерно-мономерной частице (в случае эмульсионной или супензионной полимеризации).

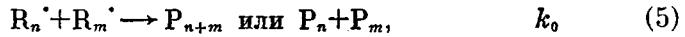
В последние годы был сформулирован ряд принципов, позволивших разработать соответствующие методы управления и регулирования радикальной полимеризацией [2, 3, 12]. Ряд из предложенных принципов впервые в мире реализован в промышленности в нашей стране. Широ-

\* Доклад на научной сессии Отделения общей и технической химии АН СССР, посвященной проблемам химии высокомолекулярных соединений (27—28 января 1976 г., Москва).

**Значения  $k_Z/k_p$  и  $k_z$  ( $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}$   $\text{сек}^{-1}$ ), полученные при гетерофазной полимеризации различных мономеров в присутствии слабых ингибиторов**

Мономер	Ингибитор	$T, ^\circ\text{C}$	$k_Z/k_p$	$k_z$
Винилхлорид	Дифениламин	60	0,50	—
	<i>m</i> -Динитробензол	60	1,47	—
Метилакрилат	Нитробензол	44	$0,64 \cdot 10^{-2}$	8,4
	<i>m</i> -Динитробензол	44	$3,50 \cdot 10^{-2}$	45,0
Метилметакрилат	Дифениламин	20	—	$0,81 \cdot 10^{-2}$
	Нитробензол	20	—	$1,52 \cdot 10^{-2}$
	<i>m</i> -Динитробензол	55	$1,12 \cdot 10^{-2}$	—
	Гидрохинон	55	$0,56 \cdot 10^{-2}$	—
Метакриловая кислота	Дифениламин	60	$0,56 \cdot 10^{-2}$	—
	Нитробензол	60	$1,16 \cdot 10^{-2}$	—
	Гидрохинон	60	0,10	—

кое распространение получил принцип слабого ингибирования [2, 3, 13—19]. Он предполагает введение в полимеризационную систему некоторого вещества  $Z$ , которое практически не проявляет свойств ингибитора на начальных стадиях превращения. Однако при глубоких конверсиях в вязкой среде это вещество как бы превращается в ингибитор. Суть метода состоит в том, что мы имеем дело с двумя конкурирующими химическими реакциями обрыва реакционной цепи. Обычно обрыв в полимерной системе протекает путем взаимодействия активных частиц — двух свободных радикалов. Однако, когда реакция протекает в вязкой среде или в твердой фазе, этот обрыв по диффузионным причинам становится затрудненным, и тогда на первый план выходит реакция слабого ингибирования. Слабый ингибитор при глубоких конверсиях «превращается» в сильный \*. В простейшем случае схема «слабого ингибирования» может быть представлена в виде



где  $M$  — мономер,  $R_n^\cdot$  — макрорадикалы,  $P$  — полимер,  $k$  с соответствующим индексом — константа скорости элементарного процесса.

Изучая реакции слабых ингибиторов в вязких средах, удается определять их реакционную способность в радикальных реакциях; этот метод представляет собой существенный интерес с точки зрения оценки реакционной способности таких веществ в радикальных реакциях. Так как одна из основных задач химии сводится к тому, чтобы оценивать реакционную способность химических соединений и сравнивать ее с их строением, то этот метод оказывается очень перспективным. В его основе лежит изучение кинетики пост-полимеризации в условиях, когда скорость процесса (3)  $\gg$  скорости реакции (4); значение  $k_z$  вычисляется из уравнения типа

$$\ln \frac{w_t}{w_i} = k_z [Z] t,$$

\* Следует отличать слабые ингибиторы от передатчиков цепи, например меркаптанов, которые, как правило, используются только для регулирования средней ММ полимера и могут не влиять на скорость процесса.

где  $w_1$  и  $w_t$  — стационарная скорость процесса и скорость реакции в момент времени  $t$  после прекращения инициирования. На рис. 1—4 представлены отдельные результаты, иллюстрирующие упомянутый метод определения реакционной способности слабых ингибиторов.

К настоящему времени определена активность многих десятков слабых ингибиторов в реакциях с различными макрорадикалами (отдельная группа таких реакций представлена в таблице) [3].

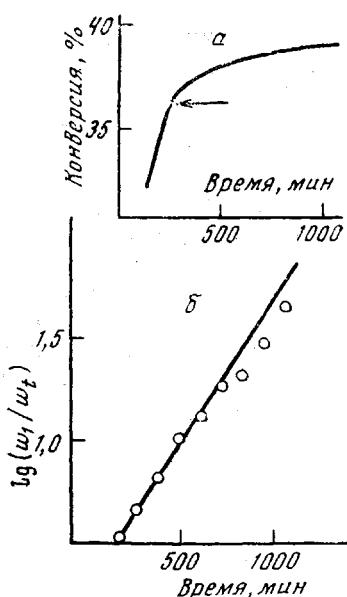


Рис. 1

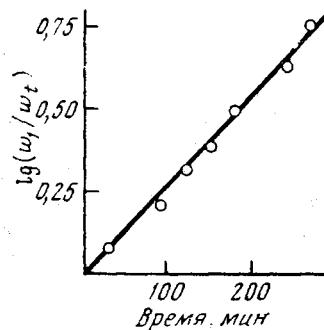


Рис. 2

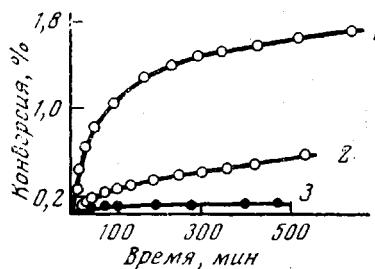


Рис. 3

Рис. 1. Пост-эффект (а) и зависимость  $\lg(w_1/w_t)$  (б) от времени для пост-полимеризации ММА в массе (0,01% диацетила, 0,1% дифениламина, 40°); фотоиницирование; стрелкой на рис. а отмечен момент выключения света

Рис. 2. Зависимость  $\lg(w_1/w_t)$  от времени для пост-полимеризации ММА в присутствии дифениламина; химически инициированная полимеризация

Рис. 3. Кинетика пост-полимеризации акрилонитрила в массе при 17° в присутствии дифениламина; 1 — без ингибитора; 2 —  $0,48 \cdot 10^{-2}$ ; 3 —  $1,21 \cdot 10^{-2}$  моль/л ингибитора

В присутствии слабых ингибиторов удается форсировать процессы полимеризации и получать в сжатые сроки полимеры более высокого качества.

Другим методом, который оказался очень любопытным в научном отношении и перспективным в промышленности, является метод авторегулирования [12, 13, 20].

Суть метода состоит в том, что, кроме обычного инициатора, который начинает реакционную цепь, в систему вводится некоторый другой компонент, который при повышенной температуре самопроизвольно превращается в ингибитор, т. е. соединение, которое тормозит процесс полимеризации. Процесс полимеризации протекает как бы в саморегулирующем режиме и независимо от температуры скорость реакции поддерживается постоянной. Нижеприведенная схема иллюстрирует принцип авторегулирования





Здесь  $R_0^\cdot$  — первичный радикал, способный инициировать полимеризацию;  $X^\cdot$  — малореакционноспособный радикал (ингибитор), участвующий только в реакции обрыва цепи.

Использование этого метода в нашей промышленности позволяет сейчас получать массивные монолитные изделия на основе винильных мономеров, монолитные блоки из органического стекла, в частности, на основе метилметакрилата (ММА) и его сополимеров.

Такая продукция очень важна, поскольку эти полимеры обладают уникальными свойствами: они легко переносят перегрузки, являются хорошими диэлектриками и, что самое главное, хорошо обрабатываются. Механическая часть многих изделий как раз делается из этого полимера [21].

В простейшем случае процессы авторегулируемой полимеризации могут быть описаны уравнениями

$$w = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} [M] (w_{in} - w_{in}')^{1/2}$$

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_0 w}{k_p^2 [M]^2} + \frac{w_{in}'}{w},$$

где  $w$ ,  $w_{in}$ ,  $w_{in}'$  — скорости полимеризации, инициирования и генерирования ингибитора соответственно.

Рис. 4. Зависимость  $\lg(w_t/w_0)$  от времени для пост-полимеризации акрилонитрила в массе при  $17^\circ$  в присутствии дифениламина (1), фенола (2), гидрохинона (3)

Перспективным оказывается принцип фотоингибирования (радиационного ингибирования) [3, 22, 23], сочетание которого с методами авторегулирования открывает определенные перспективы перед промышленностью.

На рис. 5 приведена кинетическая кривая полимеризации MMA при периодическом облучении в присутствии бутилнитрита, распадающегося под действием света с образованием NO — ингибитора процесса.

Другим интересным методом, который позволяет получать полимеры повышенной стабильности с улучшенным комплексом свойств, является метод совместного инициирования [3, 24, 25]. Оказалось, что, используя этот прием, легко получать совершенно однородное по сечению органическое стекло.

Известно, что сейчас особое внимание уделяется созданию сверхпрочных материалов. Если это касается стекла, то это — ориентированное стекло. Чтобы ориентировать стекло, его нужно сначала получать толстым, а потом вытягивать при повышенной температуре. Все дефекты, которые в нем имеются, сразу проявляются при ориентации.

На рис. 6 приведена одна из изученных экспериментальных зависимостей молекулярной массы ПММА от состава инициирующей композиции; область, обозначенная квадратом, соответствует точке инверсии, т. е. условиям инициирования, когда средняя степень полимеризации не зависит от температуры..

Температуру инверсии  $T^*$  легко рассчитать из условия

$$\frac{d(1/\bar{P}^2)}{d(1/T')} \Big|_{1/T=1/T^*} = 0$$

и выражения  $c/\bar{P}^2 = k_1 \exp(\alpha_1/RT) + k_2 \exp(\alpha_2/RT)$ , где  $k_1, k_2$  — константы процессов инициирования,

$$c = 4[M]^2 A_p^2 / (1+\lambda)^2 A_0, \quad \alpha_1 = 2E_p - E_0 - E_1, \quad \alpha_2 = 2E_p - E_0 - E_2,$$

$A$  и  $E$  — предэкспоненты и энергии активации соответствующих элементарных процессов,  $\lambda$  — доля макрорадикалов, гибнущих по реакции диспропорционирования. Для рассматриваемого случая ( $E_1=0$ ) имеем

$$T^* = \frac{E_u}{R} \left[ \ln \frac{k_2}{k_1} + \ln \left( \frac{E_u}{2(E_p - E_0)} - 1 \right) \right]^{-1},$$

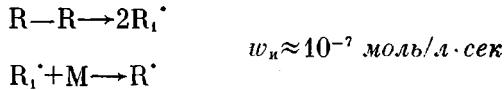
где  $E_u = E_2$ ,  $R$  — газовая постоянная.

Другим принципом, который позволяет получать полимеры с улучшенным комплексом свойств, является принцип использования синергических эффектов. Эти эффекты связаны с резким усилением активности смесей ингибиторов, которые по отдельности проявляют невысокую активность [25—27]. Применение таких смесей позволяет проводить процесс полимеризации в форсированном режиме. Например, сейчас наблюдается тенденция, связанная с созданием больших реакторов для получения ряда полимеров, в частности такого многотоннажного полимера, как ПВХ.

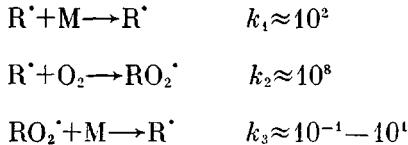
Однако чтобы проводить полимеризацию в больших объемах, нужно иметь надежные методы управления, регулирования этими процессами, т. е. в случае аварийной ситуации необходимо уметь мгновенно останавливать процесс. Оказалось, что использование принципа совместного ингибирования позволяет эффективно управлять этими реакциями.

Легко показать, что величины рассматриваемых эффектов хорошо рассчитываются. Так, кинетическая схема полимеризации винилхлорида в присутствии слабого ингибитора и кислорода может быть представлена в следующем виде.

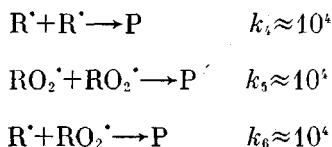
#### Инициирование



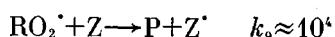
#### Рост цепи



#### Обрыв цепи, лимитируемый диффузией



### Обрыв цепи, лимитируемый скоростью химического акта



где  $k$  с индексами — соответствующие константы, имеющие указанный в схеме порядок величины. Используя метод стационарного состояния, получаем [3, 27]

$$\frac{w}{w_{O_2}} = \frac{k_1 k_5^{1/2}}{k_3 k_4^{1/2}} \approx 10^3; \quad \frac{w_z}{w_{O_2 z}} = \frac{k_1 k_0}{k_3 k_7} \approx 10^5 - 10^6$$

Другими словами, относительный эффект ингибирования при полимеризации винилхлорида в присутствии одного ингибитора (кислорода) состав-

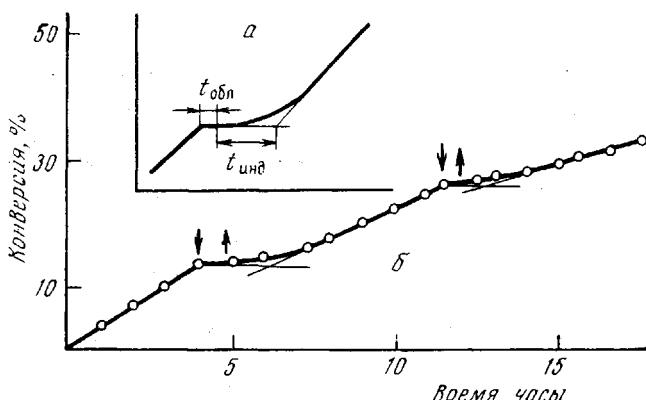


Рис. 5. Кинетика полимеризации ММА при 40° в присутствии  $3,28 \cdot 10^{-3}$  моль/л бутилнитрита при прерывистом облучении системы светом ( $\lambda=365$  нм); ↓ — свет включен; ↑ — свет выключен; а — определение  $t_{\text{инд}}$ , б — общая кинетическая кривая

ляет  $1 \cdot 10^3$ , а эффект ингибирования при введении в систему слабого ингибитора практически нулевой. Однако совместное присутствие в системе двух этих веществ приводит к снижению скорости в  $10^5 - 10^6$  раз. Таким образом, «выигрыш» составляет 2—3 порядка.

В последнее время особое внимание уделяется разработке методов тестирования химических соединений как ингибиторов цепных реакций [28, 29]. Ясно, что реакции ингибирования при глубоких конверсиях могут служить модельными и использоваться для тестирования. Комплекс исследований в этой области был выполнен академиком Н. М. Эмануэлем и сотр. [28]. Проводя эти работы, удалось обнаружить, что в ряде групп радикальных химических реакций предэкспонент в уравнении Аррениуса является постоянной величиной [30, 31]. Это несколько неожиданный результат, который заставляет пересмотреть некоторые установленные положения.

Представляется также интересным отметить новые результаты, полученные в области стабилизации термостойких полимеров [3, 32—39]. Дело в том, что, как это ни парадоксально, имеется некоторая связь принципов регулирования радикальной полимеризации при глубоких конверсиях с принципами стабилизации полимеров. Методы генериро-

вания высокоактивного стабилизатора в полимерных композициях позволили увеличивать времена жизни многих термостойких полимеров во много раз.

В последние годы создана теория, позволяющая использовать оригинальный принцип «некепного ингибиования» для решения некоторых проблем стабилизации при высоких температурах [33—36]. Некепное ингибиование в ряде случаев основано на удалении кислорода из системы по реакции с акцептором, например атомарным (мелкодисперсным) металлом, генерируемым в композиции при высокой температуре\*. Такой подход является общим эффективным принципом стабилизации при высоких температурах. Теория явления позволяет предсказывать с хорошей точностью времена жизни полимерных композиций при

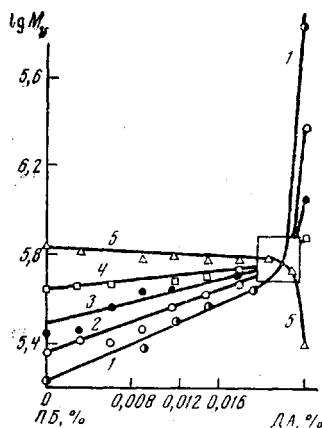


Рис. 6

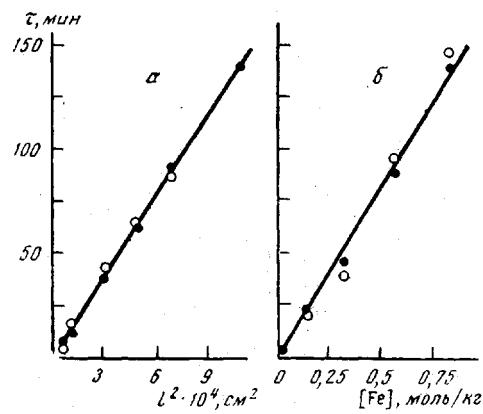


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость молекулярной массы ПММА от состава иницирующей композиции

ПБ — перекись бензоила, ДА — диацетил. Используемая область спектра 4000—7000 Å; температура полимеризации: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 60, 5 — 80°

Рис. 7. Зависимости времени жизни полиметилсиликсановой пленки, стабилизированной мелкодисперсным железом в присутствии компонента, разлагающегося с выделением водорода при 500°, от толщины образца (а) и концентрации железа (б)

высоких температурах. В простейшем случае продолжительность жизни термостойкого полимерного материала  $\tau$  может быть оценена из выражения

$$\tau = \frac{K' [Z] l^2}{D_{O_2} [O_2]} + \tau',$$

где  $K'$  — постоянная,  $l$  — толщина образца,  $D_{O_2}$  и  $[O_2]$  — коэффициент диффузии и растворимость кислорода в образце,  $\tau'$  — величина, соизмеримая со временем жизни нестабилизированного полимера. Это уравнение хорошо выполняется при экспериментальной проверке. Для примера на рис. 7 приведены соответствующие зависимости времен жизни пленок на основе кремнийорганического полимера от толщины образца

\* Критерием стабилизации при использовании принципа некепного ингибиования является  $w_{Z+O_2} > w_{RH+O_2}$ ,  $w_{Rn+O_2}$ ,  $w_{R'+O_2}$  и т. д., т. е. скорость взаимодействия стабилизатора с кислородом с образованием инертного продукта должна быть больше скоростей других элементарных процессов с участием кислорода. Любые вещества, удовлетворяющие этому критерию, могут проявлять ингибирующую активность в процессах окислительной деструкции.

и концентрации стабилизатора в системе. Видно, что времена жизни образцов увеличиваются в десятки раз; это огромные эффекты. Недавно разработана детальная теория стабилизации полимеров с использованием принципа нецепного ингибиования [36—39].

Можно полагать, что принципы, лежащие в основе регулирования радикальной полимеризации и высокотемпературной стабилизации, найдут применение для управления многими химическими процессами, протекающими по радикальному и другим механизмам.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4 III 1976

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
2. Г. П. Гладышев, К. М. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, Алма-Ата, 1968.
3. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
4. G. V. Schulz, E. Husseman, *J. Phys. Chem.*, **B36**, 184, 1937.
5. R. Norrish, E. Brookman, *Proc. Roy. Soc.*, **A171**, 147, 1939.
6. E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, *Makromolek. Chem.*, **I**, 169, 1948.
7. G. V. Schulz, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **8**, 284, 1956.
8. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Онъон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
9. G. M. Burnett, G. L. Duncan, *Makromolek. Chem.*, **51**, 151, 171, 177, 1962.
10. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
11. А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, **108**, 495, 1956.
12. Г. П. Гладышев, Диссертация, 1966.
13. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Изв. АН КазССР, серия химич. 1966, № 2, 3.
14. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Н. В. Чурбакова, Докл. АН СССР, **165**, 133, 1965.
15. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Успехи химии, **35**, 918, 1966.
16. В. А. Попов, Г. П. Гладышев, Успехи химии, **42**, 273, 1973.
17. Т. М. Туреханов, С. Р. Рафиков, Т. П. Гладышев, Вестник АН КазССР, 1967, № 6, 66.
18. В. А. Попов, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед. **A14**, 1709, 1972.
19. В. А. Попов, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., **B15**, 102, 1973.
20. Л. И. Махонина, В. А. Сечковская, Г. П. Гладышев, Г. В. Королев, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., **A9**, 1494, 1967.
21. Изобретатель и рационализатор, 1972, № 4, 16, 42.
22. Г. П. Гладышев, Г. В. Лепляин, Высокомолек. соед., **A9**, 2438, 1967.
23. Г. В. Лепляин, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., **B11**, 579, 1969.
24. Г. П. Гладышев, Б. С. Когарко, Т. Ф. Шацкая, Докл. АН СССР, **207**, 367, 1972.
25. Г. П. Гладышев, Т. Ф. Шацкая, Е. И. Пеньков, В. А. Буланов, Высокомолек. соед., **B16**, 830, 1974.
26. Б. А. Долоплоск, Е. И. Тинякова, Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов, «Наука», 1972.
27. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Д. Х. Китаева, Е. И. Пеньков, Докл. АН СССР, **215**, 898, 1974.
28. Н. М. Эмануэль, Г. П. Гладышев, Е. Т. Денисов, В. Ф. Цепалов, В. В. Харитонов, К. Б. Пиоторовский, Тестирование химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов, Черноголовка, ИХФ АН СССР, 1975.
29. G. P. Gladyshev, V. F. Tsepakov, Degradation and stabilization of polymers, Akro Research Lab. and Inst. Chem. Phys. Acad. Sci. USSR, 1975, p. 84.
30. В. Ф. Цепалов, А. А. Харитонова, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, **225**, 152, 1975.
31. Г. П. Гладышев, В. Ф. Цепалов, Успехи химии, **44**, 1830, 1975.
32. Г. П. Гладышев, Пути стабилизации термостойких полимеров, ИХФ АН СССР, 1972.
33. G. P. Gladyshev, *J. Polymer Sci.*, **14**, 1753, 1976.
34. Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., **A17**, 1257, 1975.
35. О. А. Шустова, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, **221**, 399, 1975.
36. Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, **216**, 585, 1974.
37. О. А. Шустова, Г. П. Гладышев, Успехи химии, **45**, 1695, 1976.
38. Е. Б. Брун, С. И. Кучанов, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, **225**, 1339, 1975.
39. Е. Б. Brun, O. A. Shustova, S. I. Kuchanov, G. P. Cladyshev, *J. Polymer Sci.*, in press.