

УДК 541.64:542.952

**ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ
ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ЦЕПНЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Д. Х. Китаева, Г. П. Гладышев

Изучена возможность регулирования скорости реакции полимеризации стирола в присутствии соединения включения иода с амилозой при постоянной скорости инициирования в интервале температур 60–120° С. Обнаружено, что в системе ДМФ:стирол=2:1 и 5:1 (по объему) иод ингибирует полимеризацию выше 95° С. При соотношении ДМФ:стирол=1:2, так же как и в отсутствие ДМФ, иод в соединении включения не проявляет ингибирующей активности в интервале 60–120° С. Произведена приближенная оценка энергии активации процесса генерирования иода из соединения включения.

Одним из способов регулирования радикальных реакций является метод, предполагающий генерирование ингибитора (стабилизатора) при распаде соединений включения. Использование этого приема, основанного на структурно-химической стабилизации ингибитора цепного процесса, для управления реакциями полимеризации и деструкции было предложено в ряде работ [1–4]. Однако до сего времени в литературе отсутствуют количественные данные, подтверждающие эти общие теоретические соображения.

В настоящей работе на примере полимеризации стирола изучена возможность регулирования реакции полимеризации винильных мономеров в присутствии соединения включения иода с амилозой. Об образовании в водных растворах крахмала аддукта иода с амилозой — соединения карбального типа — свидетельствует появление характерного синего окрашивания [5, 6].

Соединение включения амилозы с иодом получали встряхиванием 5 г сухого картофельного крахмала с 30 мл водного раствора, содержащего 0,05 г I_2 и 0,5 г KI. После отстаивания и обесцвечивания верхнего слоя синий порошок комплекса отделяли центрифугированием и высушивали в вакууме при комнатной температуре. Полученный комплекс содержал 1 вес. ч. иода и 10 вес. ч. иодида калия на 100 вес. ч. крахмала. Иодид калия добавляли для повышения устойчивости комплекса [5, 6]. Иод марки ч. очищали возгонкой. Иодид калия марки ч. и крахмал, выделенный из картофеля, дополнительной очистке не подвергали. Стабилизированный стирол трижды обрабатывали 10%-ным раствором KOH, отмывали дистilledированной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушили над $CaCl_2$ и перегоняли в вакууме. Константы мономера соответствовали литературным (т. кип. 50°/20 тор, n_D^{25} 1,5445). ДМФ марки ч, сушили над пятиокисью фосфора и дважды перегоняли при атмосферном давлении, т. кип. 152° С. ДАК очищали перекристаллизацией из бензола и этанола при температуре ниже 40° С, сушили в вакууме до постоянного веса, т. пл. 103° С. Перекись кумата (ПК) дважды перекристаллизовывали из этанола, сушили под вакуумом, т. пл. 39° С.

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом. Дилатометр состоял из ячейки и капилярной трубки с диаметром отверстия 1 мм. Навеску соединения включения засыпали в ячейку дилатометра, после чего под вакуумом в дилатометр заливали реакционную смесь (мономер, инициатор, растворитель). При определении скоростей полимеризации пользовались известным соотношением [2].

Скорости распада инициаторов рассчитывали по формулам

$$v_{\text{расп}} = 1,58 \cdot 10^{15} \cdot 10^{-30} \cdot 800 / 4,58T \cdot [\text{ДАК}] \quad (60-95^\circ) \quad [7],$$

$$v_{\text{расп}} = 10^{17,76} \cdot 10^{-39} \cdot 900 / 4,58T \cdot [\text{ПК}] \quad (95-120^\circ) \quad [8].$$

Для ДАК принимали эффективность инициирования f , равную 0,55, для ПК — 1. При всех температурах скорость инициирования поддерживали постоянной и равной $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек, благодаря использованию различных количеств инициатора.

Обнаружено, что при полимеризации стирола в отсутствие растворителя соединение включения с концентрацией 18 г/л мономера не влияет на течение полимеризации в интервале температур 60—120° С. Скорость полимеризации, рассчитанная по данным работы [9] для 60° С, отличается от экспериментальной не более чем на 30%. Напротив, при эмульсионной полимеризации стирола с использованием воды в качестве дисперсионной среды в соотношении стирол : вода = 1 : 2 (по объему) уже при 30° С наблюдается эффективное ингибирирование процесса полимеризации за счет распада соединения включения. Представлялось интересным найти систему, в которой ниже некоторой температуры T^* , иод, включенный в спирали амилозы, был бы инертен, а выше T^* проявлял бы ингибирующую активность. Подходящей системой для исследования оказался раствор стирола в ДМФ при соотношениях ДМФ : стирол = 2 : 1 и 5 : 1 (по объему). В этой системе иод замедляет полимеризацию, начиная с температур 95—97° С [(10°/T° К) < 2,72] (рис. 1). При соотношении ДМФА : стирол = 1 : 2 ингибирующие свойства иода не проявляются вплоть до 120° С.

Процессы, происходящие в рассматриваемой системе, если полагать, что взаимодействие иода с радикалами протекает по упрощенной схеме [10], можно описать следующим образом* [2]:

- 1) Распад инициатора: инициатор $\rightarrow 2R_{\text{пер}}' (v_{\text{расп}})$;
- 2) Распад соединения включения (генерирование ингибитора): соединение включения $\rightarrow I_2 (v'_{\text{расп}})$;
- 3) Инициирование: $R_{\text{пер}}' + M \rightarrow R_n' (v_i)$;
- 4) Рост цепи: $R_n' + M \rightarrow R_{n+1}' (k_p)$;
- 5) Бирадикальный обрыв цепи: $R_n' + R_m' \rightarrow R_{n+m} \text{ или } R_n + P_m (k_o)$;
- 6) Обрыв цепи на ингибиторе: $R_n' + I_2 \rightarrow R_n I + I' (k_o')$; $R_n' + I' \rightarrow R_n I (k_o'')$.

Здесь $R_{\text{пер}}$ — первичные радикалы, образующиеся при распаде инициатора, M — мономер, R_n' — растущий полимерный радикал, P_{n+m} , P_n , P_m , $R_n I$ — продукты нерадикального характера, I' — атом иода, образующийся при взаимодействии молекулы иода с радикалом, $v_{\text{расп}}$ — скорость распада инициатора, $v'_{\text{расп}}$ — скорость распада соединения включения, k_o , k_p , k_o' , k_o'' — константы скоростей соответствующих элементарных реакций v_i — скорость инициирования. В целях упрощения кинетических выражений процесс 2, являющийся более сложным, представлен лишь суммарной реакцией.

Из условий стационарности концентраций радикалов R_n' , атомов I' и свободного I_2 имеем

$$v_i = k_o [R']^2 + k_o' [R'][I_2] + k_o'' [R'][I'] \quad (1)$$

$$k_o' [R'][I_2] = k_o'' [R'][I'] \quad (2)$$

$$v'_{\text{расп}} = k_o' [R'][I_2] \quad (3)$$

* Приведенная схема не рассматривает детальный механизм ингибирирования, например, связанный с взаимодействием атомов иода, образующихся при термической диссоциации I_2 , со свободными радикалами, а также некоторые другие элементарные процессы. Учет этих процессов в значительной мере усложняет кинетическую схему, которую трудно проверить экспериментально.

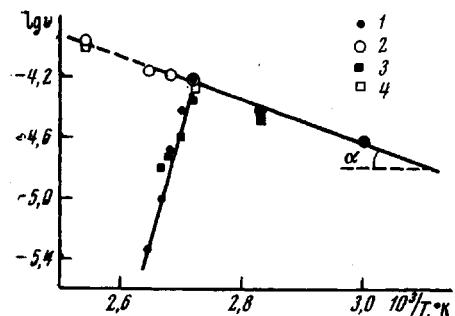


Рис. 1

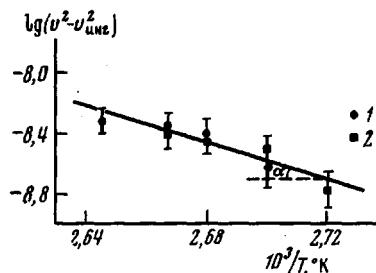


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации стирола при постоянной скорости инициирования от обратной температуры ($v_a = 3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек), инициаторы: ДАК ($T < 95^\circ\text{C}$) и ПК ($T \geq 95^\circ\text{C}$):

1 и 3 — концентрация включения 18 г/л ($[I_2] = 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л), ДМФ : стирол = 2 : 1 ($[M] = 2,7$ моль/л) и 5 : 1 ($[M] = 1,35$ моль/л) соответственно, 2 и 4 — включение отсутствует, ДМФ : стирол = 2 : 1 ($[M] = 2,7$ моль/л) и 5 : 1 ($[M] = 1,35$ моль/л) соответственно (3 и 4 — для удобства сравнения данных экспериментальных значений скоростей пересчитывали по формулам (5) и (6) от $[M] = 1,35$ моль/л к $[M] = 2,7$ моль/л)

Рис. 2. Зависимость логарифма разности квадратов скоростей полимеризации в отсутствие и в присутствии соединения включения от обратной температуры в интервале 95–105°С; v_a при всех температурах постоянна и равна $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек, соединение включения — 18 г/л ($[I_2] = 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л):

1 — ДМФ : стирол = 2 : 1 ($[M] = 2,7$ моль/л); 2 — 5 : 1 ($[M] = 1,35$ моль/л), экспериментальные значения скоростей пересчитывали на значение $[M] = 2,7$ моль/л по формулам (5) и (6).

Комбинируя выражения (1)–(3) и обозначая $2v_{\text{расп}}$ через v_r (скорость генерирования ингибитора), получаем

$$[R^\cdot] = \frac{(v_a - 2v'_{\text{расп}})^{\frac{1}{2}}}{k_0^{\frac{1}{2}}} = \frac{(v_a - v_r)^{\frac{1}{2}}}{k_0^{\frac{1}{2}}} \quad (4)$$

Скорость полимеризации в присутствии ингибитора равна

$$v_{\text{ингр}} = k_p [R^\cdot] [M] = \frac{k_p}{k_0^{\frac{1}{2}}} [M] [v_a - v_r]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Если соединение включения не разлагается (температура опыта низка) и $v_r = 0$, выражение (5) переходит в обычное выражение для скорости полимеризации

$$v = \frac{k_p}{k_0^{\frac{1}{2}}} [M] \cdot v_a^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Из уравнения (6) для неингибионной реакции при постоянной скорости инициирования имеем

$$\lg v = \text{const} - \frac{E_p - 0,5E_0}{2,3RT} \quad (7)$$

Из рис. 1 (кривые 2 и 4) по тангенсу угла наклона α получаем $E_p - 0,5E_0 = 6,6$ ккал/моль, что соответствует значениям $E_p = 7,8$ и $E_0 = 2,4$ ккал/моль [9]. Возводя обе части уравнения (5) и (6) в квадрат и вычитая одно из другого, после логарифмирования получаем

$$\lg(v^2 - v_{\text{ингр}}^2) = \text{const}' - \frac{2E_p - E_0 + E_r}{2,3RT}, \quad (8)$$

Из рис. 2, где графически представлена зависимость, соответствующая уравнению (8), по тангенсу угла наклона α находим, что $2E_p - E_0 + E_r = 27 \pm 4$ ккал/моль, откуда $E_p - E_r = (27 \pm 4) - 2 \cdot 7,8 + 2,4 = 14 \pm 4$ ккал/моль.

Очевидно, ДМФ, обладающий диэлектрической проницаемостью $\epsilon=37,6$, способствует некоторому разрыхлению комплекса и раскручиванию спиральных участков молекул амилозы, тем самым облегчая выход йода в раствор. В стироле ($\epsilon=2,4$) среда неполярна и выделения иода не происходит, тогда как в воде ($\epsilon=78,3$) полярность слишком велика и соединение включения легко растворяется и разлагается при низких температурах. Наблюдаемое явление можно рассматривать как модель регулирования свободно-радикальных процессов полимеризации.

Возможность управления цепным процессом зависит от соотношения энергий активации процессов инициирования и генерирования ингибитора. Торможение суммарного процесса будет происходить лишь в том случае, когда $E_r > E_i$. Тогда при низких температурах превалирует скорость инициирования, но по мере увеличения температуры растет роль ингибирования и процесс замедляется [2]. Это условие всегда соблюдается, например, при фотоинициировании ($E_i=0$) или в рассматриваемом случае вещественного инициирования, когда скорость его искусственно поддерживалась постоянной, не зависящей от температуры.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Гладышев, Пути стабилизации термостойких полимеров, ИХФ АН СССР, 1972.
2. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
3. Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 216, 585, 1974.
4. Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 43, 812, 1974.
5. Нестехиометрические соединения, под ред. Л. Манделькерна, «Химия», 1971, стр. 535.
6. S. Ono, J. Watanabe, K. Ogawa, N. Okazaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 643, 1965.
7. Van Hook, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 779, 1958.
8. H. C. Bailey, G. W. Godin, Trans. Faraday Soc., 47, 1216, 1951.
9. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 82.
10. G. S. Hammond, J. N. Sen, Ch. E. Boozer, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3244, 1955.