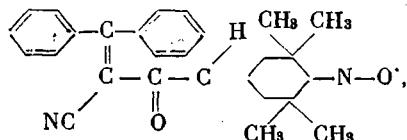


**ВЛИЯНИЕ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ  
НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА**

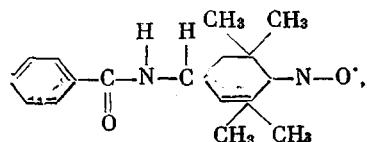
**A. B. Трубников, М. Д. Гольдфейн, А. Д. Степухович,  
Э. А. Рафиков**

Настоящая работа является продолжением изучения влияния стабильных радикалов на полимеризацию винильных мономеров [1, 2].

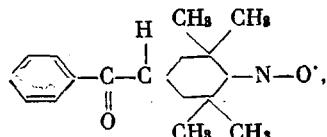
Изучали инициированную ДАК и перекисью бензоила (ПБ) полимеризацию стирола в присутствии добавок 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиипиридин-1-оксилового эфира  $\alpha$ -циано- $\beta$ ,  $\beta$ -дифенилакриловой кислоты (ТОЭ)



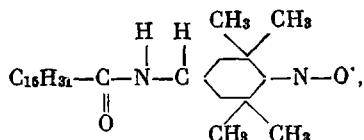
2,2,6,6-тетраметил-4-валицилальиминопиридин-1-оксила (ТМСПО)



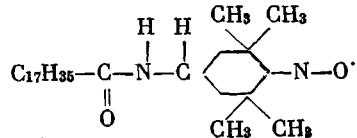
2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилпиридин-1-оксила (ТМБПО)



2,2,6,6-тетраметил-4-пальмитилиминопиридин-1-оксила (ТМППО)



2,2,6,6-тетраметил-4-стеарилиминопиридин-1-оксила (ТМСТПО)



Мономер освобождали от стабилизатора 5%-ным раствором КОН, сушили и дважды перегоняли при пониженном давлении в токе азота. Затем частично заполимеризованный стирол непосредственно перед опытами подвергали вакуумной дистилляции и использовали фракцию с  $\rho^{20} = 0,906 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $n_D^{20} 1,5462$ .

Инициаторы очищали двукратной перекристаллизацией из хлороформа с последующей сушкой в вакууме до постоянного веса.

Стабильные радикалы были синтезированы в лабораториях ИХФ АН СССР и «НИИХимполимер».

Мономер освобождали от растворенного в нем кислорода воздуха по методике, указанной в работе [3]. Полимеризацию проводили в стеклянных дилатометрах в атмосфере очищенного от следов кислорода азота. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре ЭПР-2.

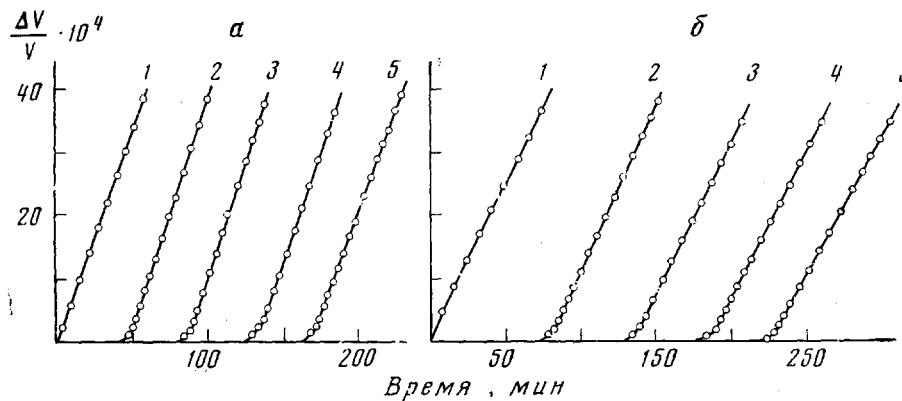


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации стирола при 60°:  
 $\alpha$  — инициированной ДАК ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л); [ТОЭ], моль/л: 1 — 0; 2 — 1,26; 3 — 2,52;  
 4 — 3,78; 5 —  $5,04 \cdot 10^{-4}$ ; и  $\delta$  — ПБ ( $10^{-2}$  моль/л); [ТМСПО], моль/л: 1 — 0; 2 — 2,28;  
 3 — 4,56; 4 — 6,84; 5 —  $9,1 \cdot 10^{-4}$

Кинетические кривые полимеризации стирола, инициированной ДАК и ПБ, в присутствии всех стабильных радикалов имеют одинаковый характер (рис. 1). Реакция сопровождается значительными индукционными периодами, в течение которых происходит уменьшение сигнала ЭПР вплоть до его исчезновения. По окончании индукционного периода наблюдается стационарная кинетика, а скорость полимеризации незначительно уменьшается с увеличением начальной концентрации ингибитора. Последнее может быть связано с замедляющим действием продуктов реакции стабильных радикалов с полимерными или первичными радикалами. Величину вторичного ингибирования можно оценить по значению константы скорости реакции замедления  $k_y$ , определяемой из уравнения [4]

$$F_\infty = \frac{1 - \varphi_\infty^2}{\varphi_\infty} = \frac{k_y}{k_p} \frac{w_0 [X]_0}{w_{\text{ин}} [M]}, \quad (1)$$

где  $\varphi_\infty = w_\infty/w_0 = [R]_\infty/[R]_0$ , а  $[R]_0$ ,  $w_0$  и  $[R]_\infty$ ,  $w_\infty$  — стационарные концентрации полимерных радикалов и скорости неингибиированной и ингибиционной полимеризации соответственно.

Наибольшее замедление наблюдается при действии добавки ТМБПО на полимеризацию, инициированную ДАК. Отношение  $k_y/k_p$  для этого радикала, найденное из наклона линейной зависимости  $F_\infty$  от  $[X]_0$ , оказалось равным пяти, что указывает на незначительность замедляющего влияния ингибиторов.

Зависимости величины периода индукции  $\tau$  от начальной концентрации стабильного радикала  $[X]_0$  оказались нелинейными как в случае ДАК, так и ПБ. Приведенные на рис. 2 зависимости  $\tau$  от [ТМСПО] имеют аналогичный вид и для других исследованных радикалов. Видно, что относительное сокращение индукционных периодов значительно больше при полимеризации, инициированной ПБ.

Для объяснения отклонений от идеальной кинетики ингибиционной полимеризации можно предположить, что взаимодействие стабильных радикалов с молекулами мономера приводит к дополнительному инициированию. Для некоторых азотокислых монорадикалов наличие этой реакции доказано и определена константа скорости присоединения монорадикала к двойной связи [5]. Уравнение, связывающее длительность индукционного периода с начальной концентрацией ингибитора с учетом дополнительного инициирования, имеет вид [6]

$$\tau = \frac{1}{2 \cdot k_{\text{pac}} \cdot f_\alpha} \frac{1}{\alpha} \ln \left( 1 + \alpha \frac{[X]_0}{[C]_0} \right), \quad (2)$$

Таблица 1

Значения  $f_\alpha$  и  $f_{\text{эксп}}$  для ДАК и ПБ при 60°

Радикал	ДАК		ПБ	
	$f_\alpha$	$f_{\text{эксп}}$	$f_\alpha$	$f_{\text{эксп}}$
ТОЭ	0,3	0,7	0,7	0,85
ТМСПО	0,54	0,7	0,7	0,85
ТМБПО	0,65	0,7	1,48	0,85
ТМППО	0,5	0,7	—	—
ТМСТПО	0,3	0,7	1,0	0,85

где  $[C]_0$  — начальная концентрация инициатора,  $k_{\text{рас}}$  — константа скорости распада инициатора,  $f_\alpha$  — эффективность инициирования,  $\alpha = k_i[M]/k_{\text{рас}}f_\alpha = 1/2f_\alpha$  ( $k_i$  — константа скорости дополнительного инициирования). Параметр  $\alpha$  определяется экспериментально как величина, при которой период индукции пропорционален  $\frac{1}{\alpha} \ln [1 + \alpha ([X]_0/[C]_0)] = \beta$ .

Наклон линейной зависимости  $\tau$  от  $\beta$  позволяет определить эффективность инициирования, зная  $k_{\text{рас}}$  [4]. С другой стороны, эффективность инициирования можно получить из экспериментальных значений валовой скорости  $w$  в отсутствие ингибитора

$$f_{\text{эксп}} = \frac{w^2 k_0}{2k_p^2 k_{\text{рас}} [C]_0 [M]}, \quad (3)$$

где  $k_p/k_0^{1/2} = 2,2 \cdot 10^{-2}$  [4],  $[M] = 8,35$  моль/л. Результаты сравнения величин  $f$ , найденных из выражений (2) и (3) (табл. 1), могут служить критерием правильности радикально-цепной схемы полимеризации [6], учитывающей инициирование стабильными радикалами.

Из табл. 1 видно, что соответствие  $f_\alpha$  и  $f_{\text{эксп}}$  наблюдается лишь при полимеризации, инициированной ДАК, в присутствии добавки ТМБПО. Для этого случая  $k_i$  оказалась равной  $3,7 \cdot 10^{-6}$  л/моль·сек, что согласуется с данными работы [5].

Поскольку

$$f_\alpha = \frac{1}{2k_{\text{рас}} \alpha} \frac{\ln \left( 1 + \alpha \frac{[X]_0}{[C]_0} \right)}{\tau}, \quad (4)$$

то при  $\alpha = \text{const}$   $f_\alpha$  зависит от  $\tau$ . Мы полагаем, что значения  $f_\alpha < f_{\text{эксп}}$  можно объяснить наличием дополнительных реакций, увеличивающих индукционный период, в частности реакции регенерации ингибитора [2]. Применяя метод ингибиции для вычисления скорости инициирования, легко получить соотношение

$$\mu = \frac{2k_{\text{рас}} [C]_0 f_{\text{эксп}} \tau}{[X]_0}, \quad (5)$$

где  $\mu$  — стехиометрический коэффициент. В связи с тем, что  $\tau$  изменяется непропорционально изменению  $[X]_0$ , определение  $\mu$  проводили на начальном, практически линейном участке кривой зависимости  $\tau$  от  $[X]_0$ .

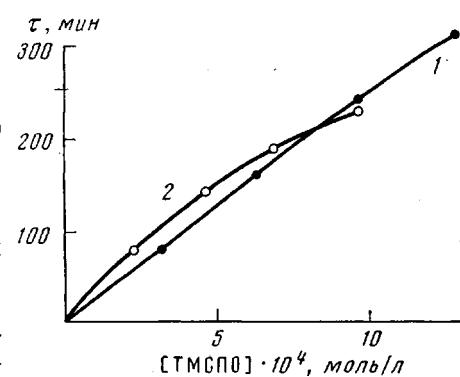


Рис. 2. Зависимость индукционного периода полимеризации стирола при 60° от концентрации ТМСПО:

1 — инициатор — ДАК ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л);  
2 — ПБ ( $10^{-2}$  моль/л)

Таблица 2  
Значения  $\mu$  и  $k_x$  для полимеризации стирола  
в присутствии стабильных радикалов при  $60^\circ$

Радикал	ДАК		$\mu$
	$k_x \cdot 10^{-4}$ , л/моль·сек	$\mu$	
ТОЭ	1,53	1,95	1,3
ТМСПО	0,8	1,35	1,38
ТМБПО	0,71	1,09	0,63
ТМППО	0,26	1,55	—
ТМСТПО	0,31	1,8	0,75

Из табл. 2 следует, что при инициировании с помощью ДАК  $\mu > 1$ , следовательно, в данных условиях протекает регенерация ингибитора, при этом большим значениям  $\mu$  соответствуют меньшие  $f_\alpha$ . Так, влияние ТМБПО не сопровождается регенерацией последнего,  $f_\alpha \approx f_{\text{эксп}}$ , и формула (2) приводит к наиболее достоверному значению  $k_i$ .

При использовании в качестве инициатора ПБ в случае добавок радикалов ТМБПО и ТМСТПО наблюдаются завышенные значения  $f_\alpha$ . На основании уравнения (4) можно сделать вывод, что увеличение  $f_\alpha$  связано с реакциями, уменьшающими величину  $\tau$ . Предположим наличие взаимодействия стабильных радикалов с ПБ, например реакции замещения:  $X + \text{ПБ} \rightarrow X\text{R}_1 + \text{R}_1$ .

Тогда отклонение величины  $f_\alpha$  от нормального значения будет определяться соотношением скоростей двух конкурирующих реакций — регенерации ингибитора и замещения. Значения  $\mu$ , найденные при инициированной ПБ полимеризации, подтверждают это предположение. Действительно, для радикалов ТОЭ и ТМСПО  $\mu > 1$  и  $f_\alpha < f_{\text{эксп}}$ . В случае же добавок ТМБПО и ТМСТПО  $\mu < 1$  и  $f_\alpha > f_{\text{эксп}}$ . Кроме того, взаимодействие стабильных радикалов с ПБ подтверждается также заметным уменьшением сигнала ЭПР со временем в системе бензол — ПБ — радикал при  $22^\circ$ , когда скорость распада инициатора мала. В случае ДАК сигнал ЭПР не изменяется.

Мы полагаем, что при расчете радикально-цепной схемы полимеризации, инициированной ДАК, можно не учитывать реакции вторичного ингибирования, дополнительного инициирования и взаимодействия стабильных радикалов с инициатором, которое, по-видимому, отсутствует вследствие малости вклада этих реакций в кинетику процесса.

Тогда расчет схемы ингибированной полимеризации позволяет вычислить [1] константу скорости реакции ингибирования  $k_x$ . Значения  $k_x$  представлены в табл. 2 и весьма близки к кинетическим характеристикам радикал-радикальных взаимодействий.

В заключение выражаем глубокую благодарность Э. Г. Розанцеву и Л. А. Скрипко за синтез стабильных радикалов, использованных в настоящем исследовании.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
2 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Д. Гольдфайн, Э. А. Рафиков, А. Д. Степухович, Л. А. Скрипко, Высокомолек. соед., A16, 672, 1974.
2. М. Д. Гольдфайн, Э. А. Рафиков, Н. В. Кожевников, А. Д. Степухович, А. В. Трубников, Высокомолек. соед., A17, 1671, 1975.
3. А. Д. Степухович, М. Д. Гольдфайн, В. Г. Маринин, Высокомолек. соед., 8, 1185, 1966.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
5. Л. В. Рубан, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., A9, 1559, 1967.
6. Ф. Тюдеш, Т. Ф. Бережных, М. Азори, Acta chim. Acad. scient. hung., 24, 91, 1960.