

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1978

УДК 541 (64+515)

**ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ  
МОНОМЕРОВ АЗОТОКИСНЫМИ И ИМИНОКСИЛЬНЫМИ  
РАДИКАЛАМИ**

**Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В.,  
Рафиков Э. А., Степухович А. Д., Томашук В. И.**

Экспериментально изучено влияние стабильных азотокисных и иминоксильных радикалов на полимеризацию мономеров акрилового ряда. Исследованные стабильные радикалы могут быть использованы в качестве эффективных ингибиторов термической и инициированной полимеризации метилметакрилата, метилакрилата и бутилметакрилата. Наблюдаются кинетические закономерности определяются строением мономера и ингибитора, способом инициирования и природой инициатора. Найдены основные количественные характеристики изученных реакций (константы скоростей, энергии активации и стехиометрические коэффициенты ингибирования).

Ранее были найдены константы скоростей и стехиометрические коэффициенты ингибирования и обсужден механизм ингибирования полимеризации стирола некоторыми радикалами азотокислого и иминоксильного типа [1–4].

В работе исследована термическая и инициированная полимеризация метилметакрилата, бутилметакрилата и метилакрилата в массе в присутствии добавок 4,4'-диэтоксидифенилазотокси (I), 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксила (II), 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилпиридин-1-оксила (III), 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксилового эфира  $\alpha$ -циано- $\beta$ , $\beta$ -дифенилакриловой кислоты (IV), 2,2,6,6-тетраметил-4-пальметилиминопиридин-1-оксила (V), 2,2,6,6-тетраметил-4-калицилальиминопиридин-1-оксила (VI) и 2,2,6,6-тетраметил-4-стеарилиминопиридин-1-оксила (VII).

Мономеры отмывали по известным методикам [5]; фракции их после тройной дистилляции имели следующие показатели: метилметакрилат – т. кип. 25–27°/20 тор,  $\rho^{20}$  0,945 г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{20}$  1,414; бутилметакрилат – т. кип. 53°/15 тор,  $\rho^{20}$  0,894 г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{20}$  1,424; метилакрилат – т. кип. 80°/760 тор,  $\rho^{20}$  0,956 г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{20}$  1,3995. Инициаторы – ДАК и перекись бензоила (ПБ) были дважды рекристаллизованы из растворов в хлороформе и высушены в вакууме до постоянного веса. Стабильные радикалы I–VII синтезированы и очищены в лабораториях ИХФ АН СССР и «НИИХИМПолимер». Скорость полимеризации определяли дилатометрически и вычисляли по формуле

$$w_{\text{п}} = \rho_{\text{п}} \frac{\rho_{\text{тп}}}{(\rho_{\text{тп}} - \rho_{\text{п}}) M_0} \frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta V}{V} \right),$$

где  $\rho_{\text{п}}$  и  $\rho_{\text{тп}}$  – плотности мономеров и полимеров при температуре полимеризации,  $M_0$  – молекулярная масса мономера,  $\Delta V/V$  – относительное изменение объема полимеризата в процессе превращения. Освобождение реакционных смесей от кислорода воздуха проводили с помощью высоковакуумной откачки ( $\sim 10^{-5}$  тор), полимеризация протекала в атмосфере очищенного гелия. Спектры поглощения растворов инициатора и стабильного радикала в мономере регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-4А.

**Термическая полимеризация.** Полимеризация указанных акриловых мономеров в присутствии добавок I–III сопровождается значительными индукционными периодами, длительность  $\tau$  которых увеличивается с рос-

том концентрации добавки. Во всех случаях в исследованном интервале глубины превращения (до 5–7%) по окончании индукционного периода полимеризация характеризуется стационарной кинетикой. Полученные зависимости периодов индукции от начальной концентрации стабильного радикала  $[X]_0$  имеют разный характер. Линейные зависимости  $\tau$  от концентраций I и II наблюдаются при полимеризации метилметакрилата. В остальных случаях имеют место нелинейные зависимости (в частности для бутилметакрилата, рис. 1). В табл. 1 представлены значения абсолютных скоростей и индукционных периодов полимеризации метилметакрилата, бутилметакрилата и метилакрилата в присутствии стабильных радикалов разной концентрации. Из нее видно, что при полимеризации метилметакрилата, ингибираванной добавкой II, и бутилметакрилата, ингибираванной добавкой I, стационарная скорость процесса практически совпадает

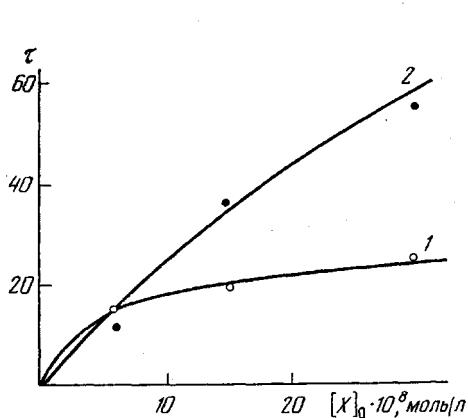


Рис. 1. Зависимость периода ингибиравания полимеризации бутилметакрилата ( $80^\circ$ ) от концентрации добавок I (1) и II (2)

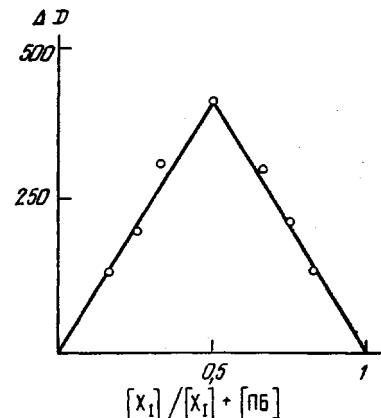


Рис. 2. Зависимость оптической плотности комплекса ПБ – добавка I ( $\lambda = 375 \text{ нм}$ ) от состава раствора смеси ПБ и I в метилметакрилате

со скоростью неингибираванной реакции. Скорость же полимеризации метилакрилата, ингибираванной добавками I и II, и бутилметакрилата в присутствии добавки II понижается с ростом концентрации добавки. В последних случаях вторичное ингибиравание (заметное замедление реакции) вызвано влиянием продуктов первичного эффективного ингибиравания.

Сопоставление экспериментальных данных показывает, что значения скорости инициирования, вычисленной из скорости полимеризации

$$w_{\text{ин}} = \frac{k_o w_{\text{п}}}{k_p^2 [M]_0^2}$$

и скорости расхода ингибитора

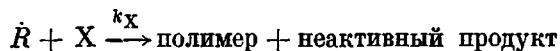
$$w_{\text{ин}} = \frac{\mu [X]_0}{\tau}$$

не совпадают ( $\mu$  – стехиометрический коэффициент ингибиравания,  $k_p$  и  $k_o$  – константа скоростей реакции роста и обрыва цепи,  $[M]_0$  – начальная концентрация мономера). Как указывалось ранее [1], это может быть связано со спецификой механизма термической полимеризации. Согласно существующим представлениям, механизм термического инициирования состоит в образовании димеров разной природы (бирацикльные [6] или аддукты Дильса – Альдера [7–9]). Молекулы ингибитора участвуют в реакции с этими промежуточными димерами, в результате чего образуются

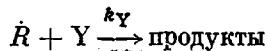
**Кинетические характеристики термической полимеризации акрилатов,**

Кинетические характеристики	Метилметакрилат, 90°					Бутилметакрилат, 80°			
	[X] <sub>II</sub> · 10 <sup>10</sup> , моль/л					[X] <sub>I</sub> · 10 <sup>8</sup> , моль/л			
	0	0,3	0,9	1,8	3,5	0	6	15	30
$\tau$ , мин.	0	188	309	426	504	0	16	20	26
$w_n \cdot 10^6$ , моль/л·сек	2,03	2,07	1,97	2,14	1,9	14	13,5	13,3	13
$k_y$ , л/моль·сек	—	—	—	—	—	—	—	—	—

монорадикалы, которые обрываются еще одной молекулой ингибитора [10]. Таким образом, ингибирование термической полимеризации носит более сложный характер, чем инициированной, так как ингибиторы участвуют во взаимодействии с различными веществами. Это, в частности, может также приводить к отклонению от линейности в зависимости  $\tau$  от [X]. Кроме того, при термической полимеризации всех мономеров в конце индукционного периода наблюдается резкий переход от эффективного ингибирования к стационарной кинетике. Указанные обстоятельства затрудняют применимость метода Багдасарьяна [11] для нахождения константы скорости реакции эффективного ингибирования  $k_x$



В связи с этим мы ограничились сравнением ингибирующей активности стабильных радикалов по величине константы скорости реакции вторичного ингибирования  $k_y$



Значения  $k_y$ , вычисленные из уравнения, описывающего кинетику полимеризации в присутствии малоэффективного ингибитора [11]

$$k_y = \frac{1 - \Phi_\infty^2}{\Phi_\infty} \frac{k_p w_{nB} [M]_0}{w_n [X]_0}$$

представлены в табл. 1 ( $\Phi_\infty$  — приведенная скорость, равная отношению стационарной скорости ингибированной полимеризации к скорости неингибированного процесса).

**Инициированная полимеризация метилметакрилата и метилакрилата.** В присутствии всех исследованных стабильных радикалов полимеризация характеризуется значительными индукционными периодами. Зависимости стационарной скорости реакции  $w_\infty$  и периода ингибирования от концентрации ингибитора определяются природой инициатора. Так, при инициировании с помощью ДАК  $w_\infty$  практически совпадает со скоростью неингибированного процесса, а зависимости  $\tau$  от [X] имеют линейный характер. В случае ПБ с ростом концентрации стабильного радикала происходит относительное сокращение индукционного периода и наблюдается уменьшение скорости. Типичный пример этого приведен ниже (полимеризация метилметакрилата, инициированная ПБ ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в присутствии добавок III при 60°).

[II] · 10 <sup>4</sup> , моль/л	0	0,325	0,65	0,97	1,3
$\tau$ , мин.	0	50,5	95,5	136,5	179
$w_n \cdot 10^6$ , моль/л·сек	10	10	9,3	8,9	8,0

На основании полученных спектров поглощения растворов ПБ и добавки I в мономерах (рис. 2) методом изомольных серий показано, что дополните-

Таблица 1

## ингибираванной стабильными радикалами

Бутилметакрилат, 80°				Метилакрилат, 88°					Метилакрилат, 80°			
[X <sub>II</sub> ] · 10 <sup>8</sup> , моль/л				[X <sub>I</sub> ] · 10 <sup>7</sup> , моль/л					[X <sub>III</sub> ] · 10 <sup>7</sup> , моль/л			
0	6	15	30	0	0,43	0,9	2	9,3	0	0,6	0,9	1,36
0	12	38	58	0	13,6	28	129	529	0	111	157	197
14	13,4	9	8,3	90	30	14	8	6	22	15	13	12
45	45	45	45	374	374	374	374	374	22	22	22	22

тельная потеря стабильного радикала происходит за счет взаимодействия его с инициатором в отношении [X] : [ПБ] = 1 : 1.

Из сравнения экспериментальных данных следует, что величина индукционного периода при одинаковой концентрации ингибитора различна для разных стабильных радикалов. Это связано с различными значениями стехиометрического коэффициента ингибиования  $\mu$  (табл. 2), вычисленного из уравнения

$$\mu = \frac{k_o \tau w^2}{k_p^2 [M]_o [X]_o}.$$

Для всех стабильных радикалов, кроме III,  $\mu$  заметно больше 1, что обусловлено регенерацией ингибитора во время периода индукции, приводящей к увеличению ингибирующих свойств. Кроме того, поскольку диметиляцетильные и бензоатные радикалы обладают разной реакционностью, а значения  $\mu$ , полученные при инициировании полимеризации с помощью ДАК и ПБ, также различны (табл. 2), то можно сделать вывод о взаимодействии азотокиселей и иминокислов не только с полимерными, но и с первичными радикалами.

Кинетической особенностью ингибираванной полимеризации является непрерывное увеличение скорости реакции по мере расходования ингибитора. С практической точки зрения знание зависимости скорости ингибираванной полимеризации от времени дает возможность нахождения из нее константы скорости реакции ингибиования по формуле [2]

$$A = -\frac{1}{\varphi_t} \ln(1-\varphi_t) + (1-\varphi_\infty^2) \ln \varphi_t + \varphi_\infty^2 \ln \left( \varphi_t + \frac{1}{\varphi_\infty^2} \right) = \frac{k_x w \varphi_\infty}{k_p [M]_o} t + C,$$

где  $\varphi_t$  — приведенная скорость, равная отношению скорости полимеризации в момент времени  $t$  к стационарной скорости реакции,  $C$  — постоянная интегрирования. Значения  $k_x$ , вычисленные из наклона линейной графической зависимости  $A$  от  $t$ , представлены в табл. 2.

**Инициированная полимеризация бутилметакрилата.** Полимеризация бутилметакрилата изучена относительно мало. В связи с этим была исследована кинетика полимеризации его не только в присутствии, но и в отсутствие добавок стабильных радикалов. Линейность кинетических кривых полимеризации указывает на стационарный характер процесса в исследованном интервале глубин превращения. Как и следовало ожидать, порядок реакции по инициатору (ДАК или ПБ) равен 0,5. Отношение констант скоростей реакций роста и обрыва цепи ( $k_p/k_o^\alpha$ ) определяли из наклона графической зависимости степени полимеризации  $P$  от валовой скорости (рис. 3)

$$1/P = \frac{1/2(1+\lambda) k_o w}{k_p^2 [M]^2} + \frac{k_m}{k_p}$$

Молекулярную массу полибутилметакрилата измеряли вискозиметрически на основе экспериментально найденных характеристических вязкостей  $[\eta]$  и рассчитывали по уравнению

$$[\eta] = 0,4 \cdot 10^{-4} M^{0,77}$$

В случае обрыва цепи путем рекомбинации (соединения)  $\bar{P} = P_v / 1,445$ , а при диспропорционировании  $\bar{P} = P_v / 1,894$ . Было найдено, что при полимеризации бутилметакрилата при  $60^\circ$   $k_p/k_o^{1/2}$  равно 0,14 и 0,173 для рекомбинации

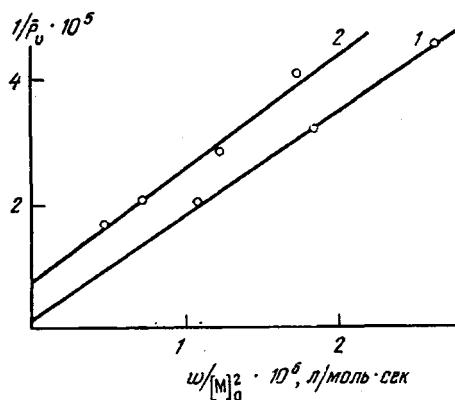


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $1/\bar{P}_v$  от  $w/[M]_0^2$  для полимеризации бутилметакрилата ( $60^\circ$ ), инициированной ДАК (1) и ПБ (2)

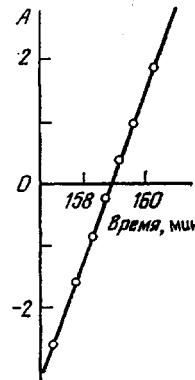


Рис. 4

Рис. 4. Определение константы скорости ингибирования полимеризации бутилметакрилата стабильным радикалом II ( $[ПБ] = 10^{-3}$  моль/л,  $[X_{II}] = 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

и диспропорционирования соответственно. Поскольку при полимеризации акрилатов обычно имеет место смешанный обрыв цепи [11], то можно принять  $k_p/k_o^{1/2} = 0,15$ , тогда из уравнения

$$w = \frac{k_p k_{in}^{1/2}}{k_o^{1/2}} [I]^{1/2} [M]$$

получаем константы скоростей реакций инициирования  $k_{in} = 10,7 \cdot 10^{-6}$  сек $^{-1}$  для ДАК и  $k_{in} = 4,65 \cdot 10^{-6}$  сек $^{-1}$  для ПБ. Последние значения весьма близки к многочисленным литературным данным, касающимся распада ДАК и ПБ. Величина константы передачи цепи через мономер  $k_w/k_p$  оказалась равной  $(5 \pm 2) \cdot 10^{-6}$ . Из наклона аррениусовой зависимости скорости полимеризации от температуры была определена эффективная энергия активации реакции, равная 20,9 ккал/моль, значение которой практически ( $\pm 0,3$  ккал/моль) не зависит от типа инициатора (ДАК или ПБ). Из этих данных следует, что  $E_p - 1/2 E_0 \approx 6,0$  ккал/моль. Таким образом, найдены все основные кинетические характеристики радикальной полимеризации бутилметакрилата.

Исследование влияния стабильных радикалов на инициированную ДАК и ПБ полимеризацию бутилметакрилата проведено на примерах добавок II и I. Периоды ингибирования линейно возрастают с увеличением концентрации добавки. По окончании индукционных периодов полимеризация протекает с постоянной скоростью, близкой к скорости неингибированной реакции. Скорость расхода ингибитора, отнесенная к концентрации инициатора  $\Delta[X]/\Delta t/[I]$ , оказалась несколько меньше константы

Таблица 2

Кинетические характеристики полимеризации метилметакрилата и метилакрилата, инициированной ДАК ( $10^{-3}$  моль/л) и ПБ ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л), в присутствии добавок стабильных радикалов при  $60^\circ$

Добавка	Метилметакрилат			Метилакрилат	
	ДАК		ПБ	ДАК	
	$k_X \cdot 10^{-4}$ , л/моль·сек	$\mu$	$\mu$	$k_X \cdot 10^{-4}$ , л/моль·сек	$\mu$
I	1,44	—	—	0,18	—
II	0,6	1,75	—	—	—
III	0,66	1,0	0,8	0,7	1,1
IV	0,8	1,4	1,3	0,7	1,5
V	0,65	1,5	1,3	0,9	1,6
VI	0,8	1,3	1,2	0,9	1,6
VII	0,8	1,3	1,0	1,0	1,3

Таблица 3

Кинетические характеристики полимеризации бутилметакрилата, инициированной ДАК ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) и ПБ ( $10^{-3}$  моль/л), ингибираванной I и II при  $60^\circ$

Добавка	ДАК		ПБ	
	$k_X/k_p \cdot 10^{-3}$	$\mu$	$k_X/k_p \cdot 10^{-3}$	$\mu$
I	2,7	1,1	0,4	0,25
II	5,0	1,1	2,7	1,0

скорости инициирования (их значения указаны выше)

$$\left( \frac{\Delta[X]}{\Delta\tau} \right) / [\text{ДАК}] = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1} \text{ (для II),}$$

$$\left( \frac{\Delta[X]}{\Delta\tau} \right) / [\text{ДАК}] = 9,4 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1} \text{ (для I),}$$

$$\left( \frac{\Delta[X]}{\Delta\tau} \right) / [\text{ПБ}] = 4,25 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1} \text{ (для II).}$$

Из этих данных получаем  $\mu=1,1$ , что указывает на протекание с небольшой скоростью реакции регенерации ингибитора, скорость которой зависит от строения как ингибитора, так и мономера. В связи с этим стехиометрические коэффициенты для различных ингибиторов и мономеров могут быть разными. В частности, в случае бутилметакрилата регенерация ингибитора протекает с более низкой скоростью, чем для акрилата с менее массивными алкильными группами. Следует заметить, что добавки I и II вызывают практически одинаковые периоды индукции полимеризации бутилметакрилата, инициированной ДАК. Вместе с тем влияние добавки I на полимеризацию бутилметакрилата, инициированную ПБ, оказалось аномальным, что проявилось в значительно более коротких  $\tau$ , чем при ингибировании с помощью добавки II (в  $\sim 4$  раза). Уменьшение стационарной скорости с ростом концентрации ингибитора в данном случае не может быть объяснено тратой ПБ во время  $\tau$  (вследствие их малой продолжительности) и обусловлено, как и в других случаях, действием продуктов ингибирующего характера. Все эти эффекты также указывают на специфическое взаимодействие ПБ с добавкой I.

Значения  $k_x/k_p$ , найденные из графической зависимости  $A$  от  $t$  (рис. 4, табл. 3) свидетельствуют о чрезвычайно высокой ингибирующей активности рассмотренных стабильных радикалов.

В заключение выражаем глубокую благодарность Э. Г. Розанцеву и Л. А. Скрипко за предоставленные нам для исследования стабильные радикалы.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
21 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Д. Гольдфейн, Э. А. Рафикова, А. Д. Степухович, Л. А. Скрипко, Высокомолек. соед., А16, 672, 1974.
2. М. Д. Гольдфейн, Э. А. Рафикова, Н. В. Кожевников, А. Д. Степухович, А. В. Трубников, Высокомолек. соед. А17, 1671, 1975.
3. А. В. Трубников, М. Д. Гольдфейн, А. Д. Степухович, Э. А. Рафикова, Высокомолек. соед., Б18, 419, 1976.
4. А. В. Трубников, М. Д. Гольдфейн, А. Д. Степухович, Высокомолек. соед., Б18, 733, 1976.
5. П. Вацулек, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960.
6. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 59, 241, 1937.
7. K. Buscholz, K. Kurchner, Makromolek. Chem., 177, 935, 1976.
8. H. F. Kauffmann, O. F. Olay, J. W. Breitenbach, Makromolek. Chem., 177, 939, 1976.
9. С. А. Вольфсон, Г. Г. Алексанян, В. Г. Ошмян, Г. И. Файдель, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 226, 1355, 1976.
10. I. R. Edron, Polymer J., 3, 9, 1971.
11. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 118, 150.

---

#### INHIBITION OF THE POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS BY NITRIDE AND IMINOXIDE RADICALS

Trubnikov A. V., Goldfein M. D., Kozhevnikov N. V., Rafikov E. A.,  
Stepukhovich A. D., Tomashchuk V. I.

#### Summary

The effect of stable nitride and iminoxide radicals on the polymerization of the monomers of the acrylic series has been studied experimentally. The stable radicals investigated may be used as effective inhibitors of the thermal and initiated polymerization of methyl methacrylate, methyl acrylate and butyl methacrylate. The kinetic rules observed are defined by the structure of monomer and inhibitor, the method of initiation and the nature of initiator. The main quantitative characteristics of the reactions studied (the constants of rates, the energies of activation and the stoichiometric coefficients of inhibition).

---