

УДК 541(64+515)

ЭФФЕКТ ИНГИБИРОВАНИЯ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ВЯЗКИХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАРИЛЕНМЕТИЛЕНОВ

Чучин А. Е., Иванилова О. Т.

Получены экспериментальные доказательства влияния вязкости среды на реакционную способность полиариленметиленов в свободнорадикальных реакциях. При иницированной полимеризации метилметакрилата, содержащего небольшие количества ПММА, в интервале вязкостей 0,7–32 сст добавки полиариленметиленов оказывают тормозящее действие на процесс, тогда как в отсутствие полимерной добавки полиариленметилены такого действия не оказывают. Аналогичная картина наблюдается и при иницированном окислении кумола, содержащего добавки ПММА, в интервале вязкостей 0,7–7 сст.

Ранее был обнаружен эффект ингибирования термоокислительной деструкции линейных и спитых полиметакрилатов, полистирола, полиформальдегида и некоторых других полимеров в присутствии добавок полиариленалкиленов [1–4]. Специфической особенностью полиариленалкиленов является то, что они не ингибируют обычные жидкофазные радикальные процессы [5], причем во всех изученных свободнорадикальных реакциях полиариленметилены (ПАМ) характеризуются большей реакционной способностью, чем полиариленэтилены. Например, полифениленметилены (ПФМ) во всех случаях обладают большей реакционной способностью, чем полифениленэтилены (ПФЭ) [6].

В работе [1] высказано предположение, что реакционная способность полиариленалкиленов в свободнорадикальных реакциях определяется вязкостью среды, в которой протекает процесс. В настоящей статье приведено экспериментальное подтверждение справедливости этого предположения.

Для оценки влияния вязкости среды на реакционную способность ПАМ проводили иницированное окисление кумола (инициатор ДАК) при 90° и блочную иницированную полимеризацию метилметакрилата (ММА) на воздухе (инициатор ПБ) при 60° в присутствии добавки ПАМ и полимера, вводимого для создания вязкой среды. В качестве последнего использовали добавки ПММА.

Добавки ПАМ, в частности полифеноксифениленметилены (ПФОМ) и ПФМ, сами по себе не влияют на скорость окисления кумола (рис. 1) и несколько ускоряют иницированную полимеризацию ММА и стирола [5]. Полимеризацию ММА осуществляли в вискозиметре Оствальда, что давало возможность оценить глубину полимеризации по вязкости, не прерывая процесса. Прибор, в котором окисляли кумол, и методика определения содержания активного кислорода описаны соответственно в работах [7, 8]. ММА, стирол, ПБ и кумол очищали обычными способами. ДАК марки ЧХЗ-57 дополнительной очистке не подвергали.

При увеличении вязкости среды добавки ПАМ начинают оказывать замедляющее действие как на скорость полимеризации ММА, так и на скорость окисления кумола.

Вязкость среды регулировали концентрацией растворенного ПММА в пределах 0,7–32 сст, что соответствовало концентрации ПММА 0–13 вес.%. Вязкость измеряли в вискозиметре Оствальда при температуре опыта (60±0,25° при полимеризации ММА и 90±0,25° при окислении кумола).

На рис. 2 представлена зависимость влияния вязкости среды на реакционную способность ПФМ как замедлителя окисления кумола. Замедляющее действие оценивали величиной $O_{\text{акт}}^{350} = O_{\text{акт}}^0 - O_{\text{акт}}^{\text{ПАМ}}$, где $O_{\text{акт}}^0$ и

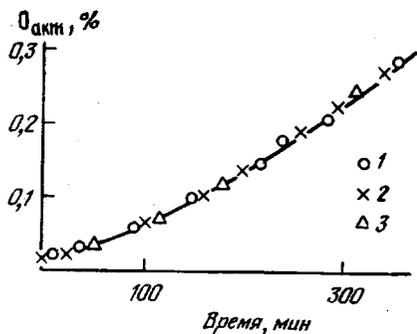


Рис. 1

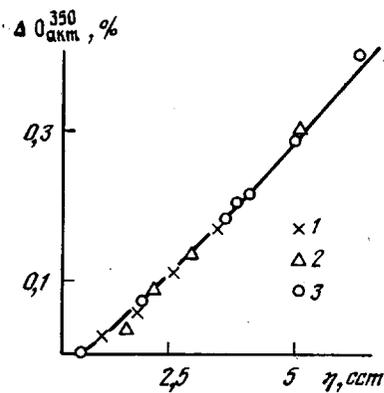


Рис. 2

Рис. 1. Накопление активного гидроперекисного кислорода в процессе инициированного окисления кумола (0,01 вес.% ДАК, 90°) в присутствии 0,5 вес.% добавок ПАМ: 1 — в отсутствие добавок, 2 — ПФМ ($\bar{M}_n=930$), 3 — ПФОМ ($\bar{M}_n=590$)

Рис. 2. Влияние вязкости среды на реакционную способность добавки ПФМ ($\bar{M}_n=930$; 0,5 вес.%) при инициированном окислении кумола (0,01 вес.% ДАК, 90°) в присутствии ПММА (0–10 вес.%). Значения молекулярных масс ПММА, $\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$: 1 — 10,0; 2 — 6,8; 3 — 2,3

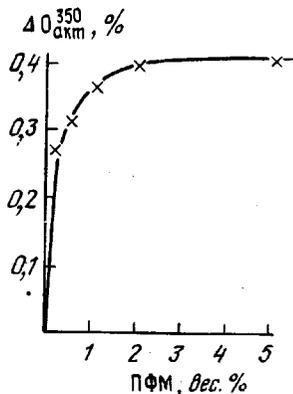


Рис. 3

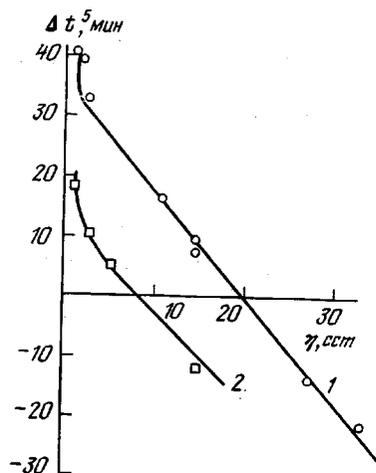


Рис. 4

Рис. 3. Влияние концентрации ПФМ ($\bar{M}_n=930$) на его реакционную способность при окислении кумола (0,01 вес.% ДАК, 90°) в присутствии 9 вес.% ПММА ($\eta_{\text{среды}}=4,8$ сст)

Рис. 4. Зависимость влияния вязкости среды на реакционную способность добавок ПАМ (1 вес.%) в процессе блочной инициированной полимеризации ММА (0,5 вес.% ПБ, 60°): 1 — ПФОМ ($\bar{M}_n=590$), 2 — ПФМ ($\bar{M}_n=550$)

$O_{\text{акт}}^{\text{ПАМ}}$ — содержание активного гидроперекисного кислорода, накопленного за 350 мин. окисления кумола в отсутствие и в присутствии добавки ПАМ при данной вязкости. Как видно из рис. 2, молекулярная масса применяемого загустителя (ПММА) не сказывается на эффекте замедления.

Тормозящее действие ПАМ на окисление кумола при вязкости среды 4,8 сст (рис. 3) проявляется уже при концентрации ПАМ 0,1 вес.%, усиливается с дальнейшим ростом концентрации ПАМ и при концентрациях 2–5 вес.% остается практически неизменным.

В ИК-спектрах окисленных растворов ПММА в кумоле, не содержащих и содержащих 0,5 вес. % ПАМ ($\bar{M}_n=930$), не обнаружено различий в характере спектральных областей, характерных для кислородсодержащих продуктов. При вязкости раствора 3,3 сст в присутствии добавки ПФМ наблюдается уменьшение полос поглощения всех образующихся при окислении кислородсодержащих групп: гидроксильных (3430 см^{-1}), гидроперекисных (585 и 555 см^{-1}) и карбонильных (1705 и 1730 см^{-1}) [9], что хорошо коррелирует с данными иодометрического титрования. Количественными критериями содержания кислородсодержащих групп служили относительная концентрация активного кислорода $O_{\text{акт}}^{\text{отн}}$ и относительные оптические плотности $D_{\text{отн}}$, которые определяли сравнением интенсивностей полос поглощения гидроксильных и гидроперекисных групп относительно неизменной полосы 2955 см^{-1} :

$$O_{\text{акт}}^{\text{отн}} = O_{\text{акт}}^0 / O_{\text{акт}}^{\text{ПАМ}}, \quad D_{\text{отн}} = D_{\text{отн}}^0 / D_{\text{отн}}^{\text{ПАМ}},$$

где $D_{\text{отн}}^0$ и $D_{\text{отн}}^{\text{ПАМ}}$ — относительные оптические плотности окисленных растворов ПММА в кумоле в отсутствие и в присутствии добавки ПАМ. При вязкости раствора 3,3 сст для гидроксильных групп (3430 см^{-1}) $D_{\text{отн}}=2,16$, для гидроперекисных (585 см^{-1}) $D_{\text{отн}}=2,5$ и (555 см^{-1}) $D_{\text{отн}}=2,82$, $O_{\text{акт}}^{\text{отн}}=1,50$. Таким образом, 0,5 вес. % добавки ПФМ ($\bar{M}_n=930$) заметно замедляют скорость окисления кумола при вязкости раствора 3,3 сст.

В процессе окисления раствора ПММА в кумоле ПММА практически не окисляется, о чем свидетельствуют данные ИК-спектров, а также молекулярная масса и содержание активного кислорода в образцах ПММА, высаженных соответственно из окисленного и неокисленного растворов.

Усиление с ростом исходной вязкости среды тормозящего действия ПАМ на инициированную полимеризацию ММА согласуется с данными по окислению загущенного кумола. Исходную вязкость ММА изменяли в интервале 0,7–32 сст растворением ПММА ($\bar{M}_n=2,3 \cdot 10^5$). Замедляющее действие ПАМ на скорость инициированной блочной полимеризации ММА (рис. 4) оценивали величиной $\Delta t^5 = t_0 - t_{\text{ПАМ}}$, где t_0 и $t_{\text{ПАМ}}$ — времена достижения одинаковой степени конверсии ($\eta_{\text{уд}}=5$) при одинаковой начальной вязкости среды в отсутствие и в присутствии добавки ПАМ (1 вес. %).

Наблюдаемый нами эффект ингибирования свободнорадикальных реакций в вязких средах в присутствии ПАМ, вероятно, связан с явлением, родственном клеточному эффекту.

Кочи [10], исследуя разложение ряда диацилперекисей в пентане и декалине, показал, что рекомбинация радикалов в клетке растворителя зависит от природы (вязкости) растворителя. В декалине, растворителе с высокой вязкостью, фотолиз двух диацилперекисей давал высокий выход симметричных димеров и лишь небольшой выход димеров, состоящих из перекрестных продуктов рекомбинации. В пентане доля перекрестных продуктов существенно возрастала: клеточный эффект уменьшался по мере понижения вязкости растворителя.

Возможно, и в случае наблюдаемого нами эффекта с ростом вязкости среды (кумола, ММА) затрудняется выход пероксирадикала ПАМ из клетки и ограничивается доступ донора водорода (растворителя), что предотвращает образование гидроперекиси ПАМ. Следствием этого может быть изомеризация пероксирадикала ПАМ, ответственная за ингибирование свободнорадикальных процессов [1].

Можно отметить определенное сходство между поведением слабых ингибиторов и влиянием ПАМ на скорость свободнорадикальных процессов в средах с повышенной вязкостью. Известно [11], что активность слабых ингибиторов усиливается с увеличением глубины конверсии, что связано с диффузионными ограничениями некоторых элементарных процессов.

При ингибировании радикальной полимеризации малоэффективными ингибиторами константа их взаимодействия с макрорадикалами k_2 очень мала. Константа скорости обрыва цепи k_0 за счет рекомбинации макрорадикалов значительно больше $k_0 \gg k_2$, поэтому присутствие такого слабого ингибитора практически не отражается на скорости полимеризации в маловязкой среде. При глубокой полимеризации из-за резкого умень-

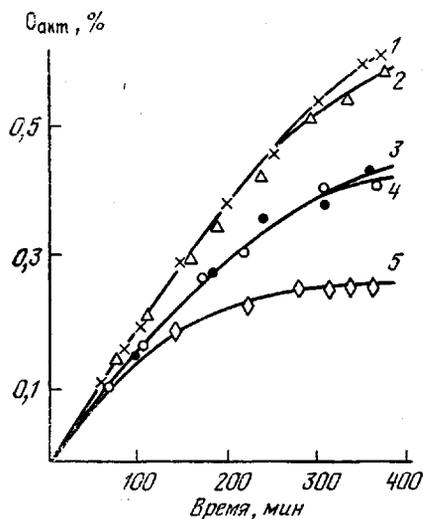


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость влияния молекулярной массы ПАМ (0,5 вес.%) на их реакционную способность при окислении кумола (0,01 вес.% ДАК, 90°) при вязкости среды 3,7 сст: 1 — в отсутствие добавок; 2 — дифенилметан; 3 — ПФМ-I ($M_n=580$); 4 — ПФМ-II ($M_n=930$); 5 — ПФМ-III ($M_n=2370$)

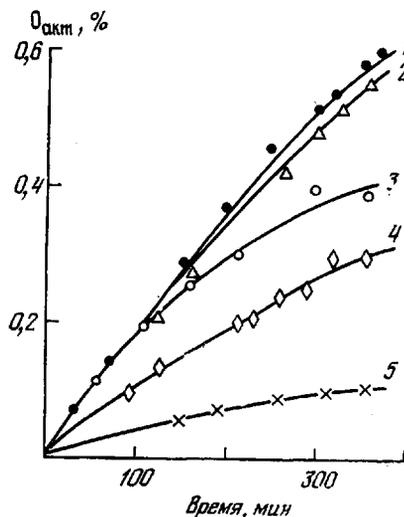


Рис. 6

Рис. 6. Влияние строения полиаралкиленов (0,5 вес.%) на скорость окисления кумола (0,01 вес.% ДАК, 90°) при вязкости среды 3,7 сст: 1 — в отсутствие добавок, 2 — ПФЭ, 3 — ПФМ, 4 — ПФОМ, 5 — ПНМ

шения k_0 обрыв цепи при взаимодействии макрорадикалов со слабыми ингибиторами может стать определяющим. Таким образом, кажущаяся эффективность слабого ингибитора усиливается.

Однако ингибирующая активность ПАМ зависит не только от вязкости среды, но и от длины макромолекулы ПАМ, ниже некоторого значения которой его активность как ингибитора не проявляется даже при достаточно большой вязкости. Так, если 0,5%-ная добавка дифенилметана (низкомолекулярный аналог ПФМ, $M=168$) практически не влияет на скорость окисления кумола ($\eta=0,7$ сст), то и при увеличении вязкости ($\eta=3,7$ сст) такая добавка не замедляет окисление. ПФМ-I и ПФМ-II ($M_n=580$ и 930 соответственно) замедляют окисление в равной степени при $\eta=3,7$ сст, а у ПФМ-III ($M_n=2370$) замедляющий эффект проявляется значительно сильнее (рис. 5). Ранее нами уже отмечено влияние молекулярной массы ПАМ на их реакционную способность [12].

ПФМ различной молекулярной массы получали поликонденсацией хлористого бензила в присутствии дифенилметана и катализатора $TiCl_4$, меняя соотношение между хлористым бензилом и дифенилметаном (таблица).

Полимеризацию проводили так, как описано в работе [12]. ПФМ представляют собой аморфные, более или менее окрашенные смолообразные (ПФМ-I) и порошкообразные (ПФМ-II и ПФМ-III) вещества. Хлор в олигомерах отсутствовал.

Ранее было показано, что полиариленалкилены в свободнорадикальных реакциях по реакционной способности образуют один ряд [6], что наблюдается и в условиях обсуждаемого эффекта (рис. 6): ПФЭ < ПФМ < ПФОМ < ПНМ. ПФЭ, ПФМ, ПФОМ и ПНМ имели $\bar{M}_n = 780, 930, 590$ и 370 соответственно и были получены по реакции Фриделя-Крафтса [13], за исключением полинафтиленметилена (ПНМ), который получали

Соотношение исходных компонентов при получении ПФМ различной молекулярной массы

Условное обозначение	Количество исходных компонентов, моли			Мол. масса олигомера (криоскопически)
	хлористого бензила	дифенилметана	TiCl ₄	
ПФМ-I	0,2	0,1000	0,01	580
ПФМ-II	1,0	0,1000	0,02	930
ПФМ-III	1,0	0,0167	0,02	2370

поликонденсацией параформа и нафталина в присутствии серной и муравьиной кислот.

Таким образом, молекулярно-массовые характеристики существенно влияют на реакционную способность ПАМ, что может быть обусловлено как изменением подвижности молекул ПАМ с изменением молекулярной массы, так и различной спецификой строения ПАМ, имеющих различную молекулярную массу.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-технологический институт электроизоляционных материалов и фольгированных диэлектриков

Поступила в редакцию
30 III 1978

ЛИТЕРАТУРА.

1. А. Е. Чучин, Докл. АН СССР, 229, 156, 1976.
2. А. Е. Чучин, И. Ю. Кальнова, Л. Л. Проскурин, Авт. свид. 359257, 1971; Бюлл. изобретений, 1972, № 35.
3. А. Е. Чучин, Л. Л. Проскурин, И. Ю. Кальнова, В. В. Рожков, Пат. США 4001173, 1977.
4. А. Е. Чучин, Л. Л. Проскурин, Пат. Англии 1500804, 1978.
5. А. Е. Чучин, О. Б. Гандина, Высокомолек. соед., А18, 483, 1976.
6. А. Е. Чучин, Материалы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Ташкент, 1978, т. 4, стр. 144.
7. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Богв, Высокомолек. соед., 8, 1085, 1966.
8. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Высокомолек. соед., 7, 1753, 1965.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
10. J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 92, 4395, 1970.
11. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974, стр. 35, 201.
12. О. Т. Иванилова, А. Е. Чучин, Высокомолек. соед., А20, 1660, 1978.
13. А. Е. Чучин, Н. П. Гашникова, Высокомолек. соед., А19, 194, 1977.

THE EFFECT OF THE INHIBITION OF FREE RADICAL REACTIONS IN VISCOUS MEDIA IN THE PRESENCE OF POLYARYLENE METHYLENES

Chuchin A. E., Ivanilova O. T.

Summary

The effect of the viscosity of medium on the reactivity of polyarylene methylenes in free radical reactions are experimentally proved. At the initiation of polymerization of methyl methacrylate containing small amounts of polymethyl methacrylate, in the range of viscosities 0.7–32 cSt the polyarylene methylene additions exert the inhibiting action on the process, whereas in the absence of polymeric addition polyarylene methylenes do not act that way. The same pattern is observed at the initiated oxidation of cumene containing the polymethyl methacrylate additions in the range of viscosities 0.7–7 cSt.