

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ
АРОМАТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОДОНРОВ И КИСЛОРОДА
В ЗАМКНУТЫХ СИСТЕМАХ**

Иванов А. А., Лысенко Г. М., Жулина И. Н.,

Берлин А. А.

Применение кислорода как компонента ингибирующих систем при полимеризации виниловых мономеров основано на его очень высокой реакционной способности по отношению к алкильным радикалам, что позволяет почти нацело превращать радикалы роста в перекисные, а при наличии в системе антиоксидантов — эффективно тормозить полимериза-

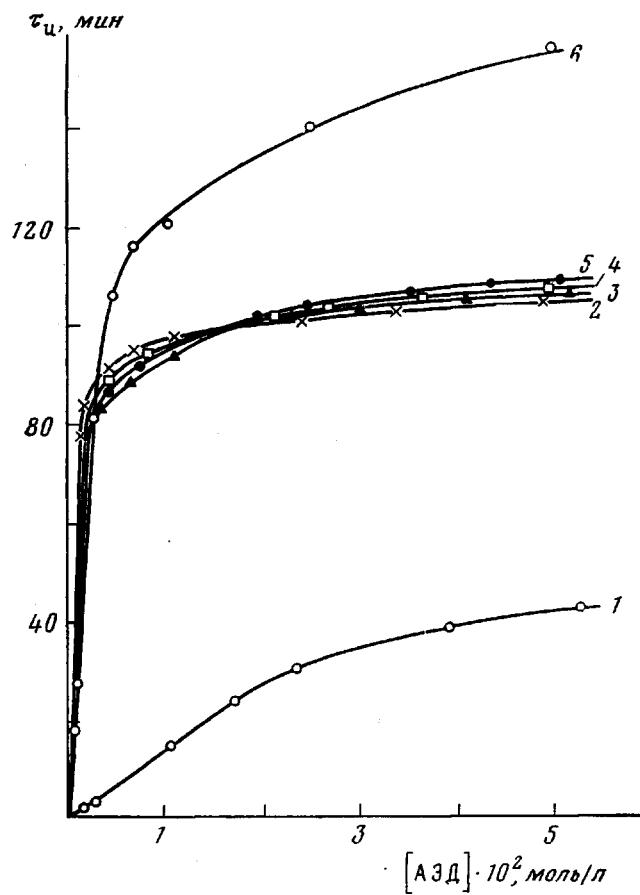


Рис. 1. Зависимость индукционного периода от концентрации ПА (1), фентиазина (2), гидрохинона (3), дифениламина (4), ПДФА (5) и ОФТ (6) при 60°. Концентрация ДАК $1,82 \cdot 10^{-2}$ моль/л

цию [1]. Учитывая, однако, электроакцепторные свойства кислорода, можно предположить, что в определенных условиях его роль будет более сложной, нежели простой перевод алкильных радикалов в перекисные [2].

В настоящей работе изучена полимеризация метилметакрилата (ММА) при 60° в закрытых дилатометрах в присутствии кислорода ($[O_2]_0 = 1,65 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и ряда индивидуальных и олигомерных ароматических электронодонорных соединений: фентиазина (очищали возгонкой под вакуумом, т. пл. 180°), дифениламина, гидрохинона, полиантрацена (ПА) с $\bar{M}_n = 950$ и продуктов окислительной дегидроконденсации дифениламина (ПДФА) с $\bar{M}_n = 1150$ и фентиазина (ОФТ) с $\bar{M}_n = 600$. MMA предварительно очищали от ингибитора и перекисей. Инициатором служил ДАК.

Согласно полученным результатам, полимеризация в присутствии систем $O_2 - AED$ (где АЭД – ароматический электронодонор) практически подавлена в индукционном периоде, хотя отдельно использованные компоненты не проявляют заметного ингибирующего действия в замкнутой системе. На рис. 1 представлена зависимость индукционного периода от концентрации добавок АЭД. На большинстве кривых четко различаются две части: левая, где индукционный период τ_i пропорционален концентрации АЭД, и правая, где τ_i достигает предельного значения по мере увеличения содержания АЭД. Очевидно, что в левой части $[AED]_0 < [O_2]_0$. Окончанию индукционного периода соответствует полный расход АЭД, и τ_i пропорционален его концентрации. При $[AED]_0 > [O_2]_0$ некоторое повышение τ_i , вероятно, связано с более полным подавлением реакции регенерации цепи через перекисные радикалы.

Однаковый характер зависимости τ_i от концентрации добавки большинства АЭД и одинаковая предельная величина τ_i (за исключением экспериментов с ОФТ и ПА) указывают на одинаковый механизм ингибирования в этих случаях. В присутствии ПА предельное значение τ_i значительно ниже, чем при использовании остальных АЭД. Аналогичное влияние оказывают антрацен или ПА на систему, содержащую АЭД другой природы (рис. 2). Такие эффекты обусловлены побочными реакциями расхода O_2 . Учитывая крайне низкие скорости реакций антрацена и ПА с O_2 в отсутствие инициаторов при 60°, а также практически полное превращение алкильных радикалов в перекисные в данных условиях, можно утверждать, что упомянутые побочные реакции включают в себя присоединение молекулы O_2 к радикальным продуктам взаимодействия RO_2^{\cdot} с ПА или антраценом (типа $ROO - PA^{\cdot}$ или $ROO - (C_{14}H_{10})^{\cdot}$).

При ингибировании смесью O_2 с ОФТ при $[OFT]_0 > [O_2]_0$ удается получить существенно более высокие предельные значения τ_i , чем в остальных случаях; τ_i возрастает от ~110 до 155 мин. В бескислородных условиях сам ОФТ при концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л обеспечивает лишь $\tau_i = 8$ мин. Таким образом, если все первичные радикалы превращаются в перекисные и эти последние реагируют только с молекулами (или радикалами) АЭД, то достигаются предельные значения τ_i (~110 мин). Дополнительное увеличение τ_i связано, очевидно, с протеканием иной реакции гибели активных радикалов в присутствии ОФТ и O_2 . Это едва ли может быть прямое взаимодействие алкильных радикалов с молекулами ОФТ, так как в отсутствие O_2 ингибирующие эффекты весьма незначительны. Наиболее вероятной реакцией, приводящей к увеличению τ_i , нам представляется катализируемая ОФТ рекомбинация двух перекисных радикалов, обычно сопровождающаяся освобождением молекулы кислорода [3]. Учитывая легкость донорно-акцепторного взаимодействия между перекисными радикалами и электронодонорными молекулами ОФТ,

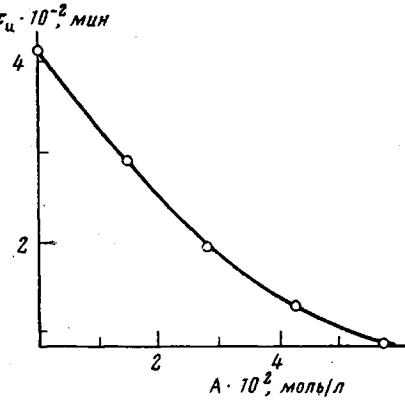


Рис. 2. Влияние антрацена А на индукционный период при полимеризации MMA в присутствии $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л ОФТ при 60°. Концентрация ДАК $0,61 \cdot 10^{-2}$ моль/л

а также значительные различия в строении фентиазина и ОФТ, прежде всего весьма малое содержание NH-групп в молекулах олигомера, можно предположить, что реакции RO_2^\cdot с ОФТ предшествует обратимое образование комплекса с переносом заряда между ними. Если время жизни такого комплекса ($t_k = (k_i + k_n)^{-1}$, где k_i — константа скорости распада комплекса с переносом заряда, k_n — константа скорости ингибиования, т. е. превращения комплекса в малоактивный ингибиторный радикал) достаточно для его встречи и реакции со вторым перекисным радикалом, то некоторая доля комплекса успеет прореагировать с RO_2^\cdot прежде, чем произойдет реакция ингибиования. В этом случае ОФТ выполняет катализическую роль, являясь матрицей, на которой происходит реакция рекомбинации.

Согласно предлагаемой схеме, такого рода катализические эффекты должны главным образом зависеть от концентрации RO_2^\cdot , т. е. от скорости инициирования. Чем ниже скорость инициирования, тем меньшей будет вероятность рекомбинации. Экспериментальная проверка подтвердила это предположение: оказалось, что при трехкратном уменьшении скорости инициирования (от $2,51 \cdot 10^{-7}$ до $0,84 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с) период практически полного подавления полимеризации увеличивается от 155 до 280 мин, т. е. менее, чем в 2 раза. При этом, однако, в интервале t_i от 280 до 410 мин скорость полимеризации почти в 2,5 раза ниже, чем при неингибиированной полимеризации.

Московский институт
тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
14 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Е. И. Пеньков, Д. Х. Китаева, Ю. А. Зверева, Е. П. Шварев, В сб. Карбоцепные полимеры, «Наука», 1977, стр. 5.
2. Г. М. Лысенко, А. А. Иванов, А. А. Берлин, В сб. Химия и технология органических производств, т. 7, вып. 2, МИХМ — МИТХТ, 1978, стр. 69.
3. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.

УДК 541.64::547.241

ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИТИОУРЕТАНЫ И ПОЛИТИОМОЧЕВИНЫ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ

*Голина С. И., Киреев В. В., Кудряшов А. А.,
Муравьев В. С.*

Фосфазенсодержащие полимеры представляют большой практический интерес в связи с возможностью получения на их основе термостойких материалов с пониженной горючестью [1]. В последнее время с использованием фосфазенсодержащих диолов и политиоизоцианатов получен ряд новых политиоуретанов и политиомочевин, отличающихся повышенной огнестойкостью [2].

Однако процесс их образования сопровождается рядом побочных превращений. Так при исследовании взаимодействия трифенокситритиоизоцианатоциклофосфазена $(\text{PhO})_3\text{P}_3\text{N}_3(\text{NCS})_3$ с 1,4-бутадиолом было установлено, что основная реакция образования политиоуретанфосфазенов сопровождается побочным процессом расщепления политиоуретановой связи под действием гликоля [3]. Для установления влияния на соотношение основных и побочных реакций природы исходных реагентов нами исследовано взаимодействие тетрафенилтетратриоизоцианатоциклофосфазе-