

УДК 541(127+64):547.538.141

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА  
И ЕЕ ИНГИБИРОВАНИЕ.  
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ*Курбатов В. А.*

(Обзор)

Проведен анализ процесса ингибирования термoinицированной полимеризации стирола. В рамках механизма, включающего в себя реакцию промежуточного продукта с молекулами ингибитора, находят объяснение наблюдаемые кинетические особенности термополимеризации. На основе оцененных значений относительных констант скорости реакции промежуточного продукта с ингибиторами последние можно разделить на две основные группы, для которых значения указанного параметра существенно различаются. Исходя из полученной информации о количественном и качественном превращении ингибиторов, делается предположение о бирадикальной природе промежуточных продуктов. Обсуждается механизм термической полимеризации и ее ингибирования.

Исследованию термической полимеризации стирола посвящено большое количество работ. Однако если механизм таких элементарных стадий, как рост и обрыв кинетической цепи не вызывает сомнения, то вопрос об образовании инициирующих радикалов и низкомолекулярных соединений (олигомеров) является до настоящего времени дискуссионным. Это обстоятельство в свою очередь обуславливает отсутствие четкого единого представления о механизме ингибирования термополимеризации и его кинетического описания. Помимо того, что процесс ингибирования имеет самостоятельный интерес, метод ингибиторов является эффективным инструментом исследования кинетики и механизма радикально-цепных реакций. Поэтому в данной работе мы сочли необходимым провести объединенное рассмотрение этих двух вопросов как взаимодополняющих для случая термической полимеризации стирола.

Вначале приведем имеющиеся в литературе основные данные о термoinицированной полимеризации стирола и ее ингибировании, а затем перейдем к их анализу.

Теория термической полимеризации стирола по мере накопления новых экспериментальных данных претерпевала значительную эволюцию.

Согласно наиболее ранней гипотезе Флори [1], инициирование осуществляется димерными бирадикалами, образующимися при соединении двух молекул стирола по типу «хвост к хвосту»  $\text{PhCHCH}_2\text{CH}_2\text{CPh}$ ,  $\text{Ph} - \text{фенил}$ . Однако Майо было найдено [2], что в широком интервале концентраций и температур скорость инициирования описывается выражением третьего порядка по мономеру  $M: w_i = 1,32 \cdot 10^8 [\exp(-120\,800/RT)] [M]^3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

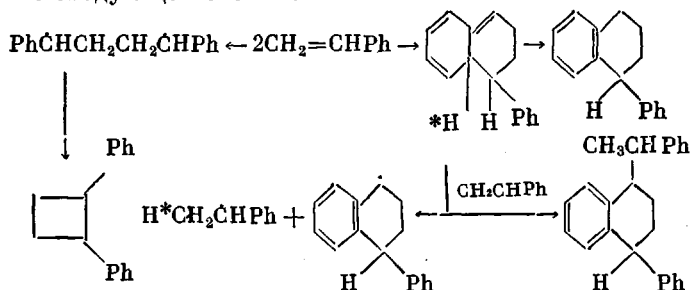
С целью объяснения полученного результата он представил механизм инициирования как прямую реакцию трех молекул стирола с образованием монорадикалов. Багдасарьян, исходя из того же факта, считал источником инициирующих монорадикалов тримерный бирадикал [3, с. 59].

Указанные гипотезы являлись предметом критики и обсуждений в работах различных авторов, базирующихся как на кинетических изотопных эффектах в этой реакции [4–7], так и на теоретических расчетах, заключающихся в оценке возможности инициирования полимеризации бирадикалом в результате роста материальной цепи по обоим реакционноспособным центрам [3, с. 58], [8].

Новым шагом в развитии теории термоиницированной полимеризации явилась работа Мэйо [9]. В продуктах реакции наряду с высокополимером было отмечено наличие олигомеров и произведена их идентификация. Оказалось, что в низкомолекулярных продуктах содержатся 1,2-дифенилциклобутан (ДФЦБ), 1-фенилтетралин (ФТ), 1-фенил-4-фенилэтилтетралин (ФФЭТ) [9—11].

Скорость образования брутто-олигомерной фракции  $w_L$  подчиняется закону второго порядка по мономеру и имеет следующий вид [9]:  $w_L = 1,8 \cdot 10^5 [\exp(-94\,470/RT)] [M]^2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Мэйо выдвинул предположение о протекании реакций олигомеризации и иницирования через общий промежуточный продукт 1-фенил-1,2,3,9-тетрагидронафталин (ФТГН), возникающий в результате взаимодействия двух молекул стирола по типу конденсации Дильса — Альдера [9]. Образование димеров, тримеров, иницирующих радикалов представляют следующей схемой:

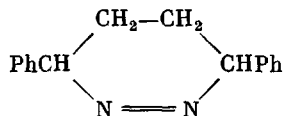


Она согласуется с наблюдаемыми кинетическими закономерностями образования иницирующих радикалов и некоторых олигомеров (ДФЦБ, ФФЭТ) [7, 10—12]. В качестве доказательства такого механизма в противовес бирадикальному обычно приводят следующие факты.

1. Наличие кинетического изотопного эффекта в реакции иницирования при термополимеризации *o,o',n*-тридейтеростирола [6, 7], обусловленного, как полагают, реакцией отрыва лабильного орто-атома дейтерия от ФТГН.

2. Непосредственная идентификация промежуточного дильс-альдеровского аддукта — ФТГН методом УФ-спектроскопии [13, 14].

3. Низкая иницирующая способность бирадикалов, генерируемых при распаде *цис*-3,6-дифенил-3,4,5,6-тетрагидропиридазина (ПА) [15].



Данный механизм, предложенный Мэйо и развитый далее Кирхнером, является в настоящее время общепризнанным.

Наиболее информативный материал по влиянию на термополимеризацию стирола представлен по таким классам ингибиторов, как стабильные радикалы и хиноны.

Даже поверхностное рассмотрение опубликованных данных выявляет существенные отличия закономерностей ингибирования термической полимеризации от иницированной [16—31]. Так, во-первых, при использовании стабильных радикалов и хинонов отсутствует линейная зависимость между периодом индукции  $\tau$  и начальной концентрацией ингибиторов  $[In]_0$  [17—21] (рис. 1). Во-вторых, кинетические порядки их расхода бывают равными как нулю (дифенилпикрилгидразил [19—22], гальвиноксил и радикал Колша [25]), так и единице (2,2',6,6'-тетраметил-пиперидин-оксил-1 [23]). В-третьих, скорости гибели ингибиторов

<sup>1</sup> Для бензохинона такая зависимость отмечается. Однако периодом индукции авторы считали промежуток времени, в котором скорость полимеризации равна нулю, а не полный период торможения [20].

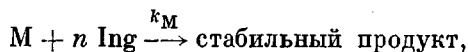
могут различаться в несколько десятков раз и значительно превышать скорость иницирования, оцененную в их отсутствие [19, 21–26]. В четвертых, продукты превращения ингибиторов в обоих случаях коренным образом различаются.

Брайтенбах [27], изучая полимер, образующийся при иницированной термополимеризации в присутствии хинонов, обнаружил, что если в первом случае высокомолекулярный продукт представляет собой сополимер стирола и хинона, то во втором — гомополимер стирола. В ряде работ были выделены аддукты стирол — хинон 2 : 1 и 2 : 2 [21, 28], структура которых однозначно не установлена. Бауман и Фромм [30] в случае использования серы отмечали присутствие 2,5- и 2,4-дифенилтиофенов. Пикриновая кислота (Pcr) дает соединение брутто-состава Pcr·2M, где M — стирол [9].

Существуют две гипотезы, объясняющие причину наблюдаемых эффектов: 1) молекулы ингибитора кроме участия в актах линейного обрыва кинетических цепей взаимодействуют также с молекулами мономера [16, 19, 23, 25]; 2) имеет место реакция ингибитора с промежуточным реакционноспособным продуктом, образующимся из стирола при действии температур со скоростью большей, чем скорость иницирования [22, 26, 31].

#### Кинетика процесса ингибирования термополимеризации стирола

Если ингибитор расходуется дополнительно по реакции с мономером



то скорость его превращения выражается следующим образом:

$$-\frac{d[\text{Ing}]}{dt} = nk_M[M][\text{Ing}] + w_n/f, \quad (1)$$

где  $n$  — стехиометрический коэффициент,  $k_M$  — константа скорости реакции ингибитора с мономером,  $f$  — коэффициент акцептирования.

При этом могут наблюдаться два случая

$$nk_M[M][\text{Ing}] \gg w_n/f \quad (1a)$$

(ингибитор расходуется только по реакции с мономером) и

$$nk_M[M][\text{Ing}] \ll w_n/f \quad (1b)$$

(ингибитор с мономером не взаимодействует). Интегрируя выражение (1) в пределах  $0 - \tau$  и  $[\text{Ing}]_0 - 0$ , имеем

$$\tau = \frac{1}{nk_M[M]} \ln \left( 1 + \frac{nfk_M[M][\text{Ing}]_0}{w_n} \right)$$

Поскольку  $f_{\text{набл}} \ll 1$ , то

$$\tau = \frac{1}{nk_M[M]} \ln \frac{nfk_M[M][\text{Ing}]_0}{w_n} \quad (2)$$

При наличии реакции ингибитора с промежуточным продуктом (вторая гипотеза) механизм процесса может быть представлен следующей схемой:

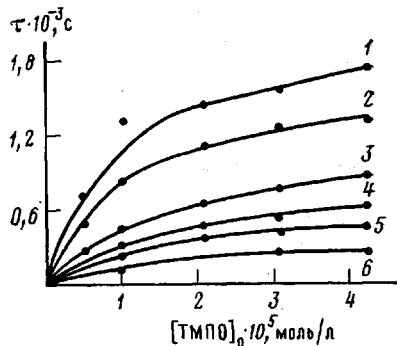
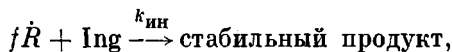
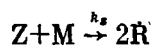
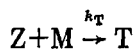


Рис. 1. Зависимости периодов индукции от начальной концентрации ТМПО при 80° и давлениях: 0,1 (1), 50 (2), 100 (3), 150 (4), 200 (5) и 300 МПа (6) [17]



где M — мономер, D, T — димер, тример, Z — промежуточный продукт, R — иницирующий радикал, k — константы скорости соответствующих реакций.

Введем следующие обозначения  $k_0[M]^2 = a$ ,  $k_a = b$ ,  $k_D + k_T(M) = c$ ,  $k_s(M) = d$ ,  $[\text{Ing}] = x$ .

В условиях стационарности по Z и R получаем следующее выражение для скорости расхода ингибитора:

$$-\frac{dx}{dt} = a \frac{d/f + nbx}{c + bx + d} \quad (3)$$

В зависимости от соотношения между  $nbx$ ,  $c$  и  $d$  (либо  $d/f$ ) может возникнуть несколько ситуаций.

$$c \text{ и } nbx \gg d/f, \quad -dx/dt = nabx/(c + bx) \quad (3a)$$

Ингибитор расходуется преимущественно по реакции с промежуточным продуктом.

Промежуточный продукт реагирует только с ингибитором.

$$bx \gg c \text{ и } d/f, \quad -dx/dt = na \quad (3б)$$

Основная доля промежуточного продукта переходит в олигомеры.

$$c \gg bx \gg d/f, \quad -dx/dt = n \frac{ab}{c} x \quad (3в)$$

Скорости иницирования и расхода ингибитора по реакции с Z соизмеримы

$$c \gg bx \approx d/f, \quad -dx/dt = n \frac{ab}{c} + w_n/f \quad (3г)$$

Реакция промежуточного продукта с ингибитором не имеет места.

$$c \gg d/f \gg bx, \quad -dx/dt = w_n/f \quad (3д)$$

Для того чтобы найти взаимосвязь между периодом индукции и начальной концентрацией ингибитора, учитывая, что всегда  $c \gg d$  (при 100° в 60 раз [9]), преобразуем, а затем проинтегрируем уравнение (3).

$$-\int_{x_0}^0 \frac{c/b + x}{d/nfb + x} dx = na \int_0^{\tau} dt$$

Получаем

$$na\tau = x_0 - \frac{c - d/f}{b} \ln \frac{d/nf}{d/nf + bx_0}$$

Из приведенного выше следует, что

$$c \gg d/f, \quad fbx_0/d \gg 1$$

Тогда

$$\tau = x_0/na + c/nab \ln \frac{nfbx_0}{d}$$

Помножив и разделив выражение под логарифмом на  $a/c$ , приходим к следующему виду:

$$\tau = x_0/na + \frac{c}{nab} \ln \frac{nfab}{cw_x} x_0 \quad (4)$$

В следующем разделе мы попытаемся провести обработку существующих в литературе данных на основе проделанного кинетического анализа.

### Стабильные радикалы

Дифенилпикрилгидразил (ДФПГ), гальвиноксил, радикал Колша. Кинетика превращения данной группы ингибиторов при термополимеризации стирола в массе характеризуется нулевым кинетическим порядком [4, 19, 22]. Однако если скорость гибели радикала Колша приблизительно

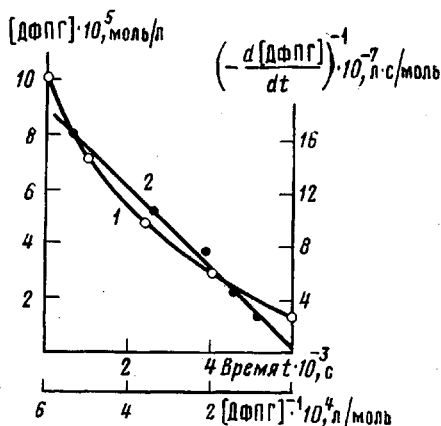


Рис. 2

Рис. 2. Нелинейная часть кинетики расхода ДФПГ при термополимеризации стирола в массе (1) и ее анаморфоза (2); 75°

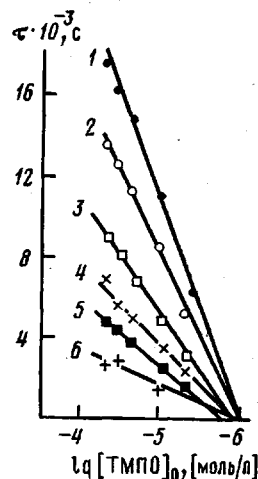


Рис. 3

Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы зависимостей периодов индукции от начальной концентрации ТМПО. Обозначения как на рис. 1

равна скорости иницирования ( $w_{ин} = 1,6 \cdot 10^{-8}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>,  $w_x = 1,3 \cdot 10^{-8}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при 100° [4]), то для ДФПГ и гальвиноксила она значительно больше и сравнима со скоростью накопления олигомерной фракции  $w_L$  [9–22]. Так, в случае ДФПГ при 60°  $w_{ин} = 1,1 \cdot 10^{-8}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [22],  $w_L = 2,1 \cdot 10^{-8}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [9], для гальвиноксила при 100°  $w_{ин} = 30 \cdot 10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [4] и  $w_L = 0,75 \cdot 10^{-8}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

Расселом и Тобольским [22] были оценены энергия активации и кинетический порядок по стиролу для константы скорости нулевого порядка расхода ДФПГ. Эти величины оказались равными 87,8 кДж/моль и 2,0 соответственно. Кинетика гибели ДФПГ при высоких степенях превращения обнаруживает отклонение от закона нулевого порядка с одновременным снижением скорости расхода, хотя все же  $w_x \ll w_{ин}$ . Это предусматривает только уравнение (3), конкретно — случай (3а). Представим указанное уравнение иначе

$$\left(-\frac{dx}{dt}\right)^{-1} = (na)^{-1} + \frac{c}{nab} x^{-1}$$

Обработывая нелинейный участок кинетической кривой в координатах  $(-dx/dt)^{-1} - x^{-1}$  (рис. 2), получаем  $na = 1,4 \cdot 10^{-7}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>,  $c/nab = 6 \cdot 10^3$  с. Используя  $a = 0,86 \cdot 10^{-7}$  моль/с [9], получаем  $n \approx 2$ .

2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-оксил-1 (ТМПО). Изучение кинетики термоиницированной полимеризации в присутствии ТМПО было проведено Жулиным и др. [17]. В интервале давлений 1–300 МПа зависи-

мости  $\tau - [\text{In}g]_0$  носят нелинейный характер (рис. 1). В полулогарифмических координатах  $\tau - \lg [\text{ТМПО}]_0$  наблюдается линейаризация приводимых кривых (рис. 3). Это соответствует уравнениям (2) и (4), в последнем случае при выполнении условия  $\tau \gg x_0/na$ . Тангенс угла наклона представляет собой обратную константу скорости псевдопервого порядка ( $c/nab$ , либо  $(nk_M[M])^{-1}$ ). Так как для нитроксильных радикалов  $f \approx 1$  [16], по отсечению на оси ординат можно определить  $w_n$  (табл. 1). Найденная

Таблица 1

Значения  $\text{tg } \alpha$  и  $w_n$ , полученные при различных давлениях (80°)

$p$ , МПа	$\text{tg } \alpha \cdot 10^{-3}$ , с	$\lg w_n$ , $\text{tg } \alpha$	$w_n \cdot 10^{10}$ , моль/л·с
0,1	6,0	6,1	2,0(11)
50	2,3	6,1	2,2
100	1,4	5,9	5,0
150	1,0	6,0	6,0
200	0,6	6,5	3,2
300	0,4	5,94	15,6

Примечание. В скобках приведены данные работы [2].

при 0,1 МПа  $w_n$  несколько отличается от вычисленной из данных работы [2], однако укладывается в интервал известных значений. Объемный эффект активации иницирования  $\Delta V_n^*$ , как и в работе [17], равен  $-32 \text{ см}^3/\text{моль}$ , что значительно превышает по абсолютной величине полученное ранее значение  $-12 \text{ см}^3/\text{моль}$  [32]. Первая величина определена практически при нулевом содержании полимера, вторая — в интервале степеней конверсии 20–30%. Это обстоятельство может явиться причиной наблюдаемого отличия. Поэтому значение  $-32 \text{ см}^3/\text{моль}$  следует считать более близким к истине.

Если  $\text{tg } \alpha = (nk_M[M])^{-1}$ , то  $nk_M$  оказывается в 5,5 раза меньше найденной в работе [23] методом ЭПР по кинетике расхода ( $0,6 \cdot 10^3$  против  $3,3 \cdot 10^3 \text{ с}$ ). Предположим, что имеет место второй вариант (т. е.  $\text{tg } \alpha = c/nab$ ). Так как скорость расхода ТМПО значительно превышает скорость иницирования [23], то справедливым является случай (3а), в соответствии с которым

$$2k_M[M][\text{ТМПО}] = \frac{nab[\text{ТМПО}]}{c+b[\text{ТМПО}]}$$

либо

$$\frac{c}{nab} = (2k_M[M])^{-1} - \frac{[\text{ТМПО}]}{na}$$

Полагая, что  $n=2$ , и используя интервал начальных концентраций  $[\text{ТМПО}]_0 = 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ , получаем  $c/nab = (0,5 - 1) \cdot 10^3 \text{ с}$ , т. е. наблюдается хорошее соответствие со значением, полученным из кинетики термополимеризации.

Пересечение аноморфоз  $\tau - \lg [\text{ТМПО}]_0$  происходит в точке  $\lg [\text{ТМПО}]_0 = -(5,7 - 6,0)$  (рис. 3), т. е. при этой минимальной концентрации период индукции становится равным нулю и справедливым будет равенство  $(k_0 w_n)^{0,3} \geq k_{ин} [\text{ТМПО}]_0$ , где  $k_0$  — константа скорости квадратичного обрыва цепей. Используя  $w_n \approx 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_0 = 7 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [3, с. 115],  $[\text{ТМПО}]_0 = (1 - 2) \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$ , получаем  $k_{ин} \leq (4,2 - 8,4) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . При 50° в условиях иницированной полимеризации  $k_{ин} = 2,1 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [16]. Произведение  $\lg w_n \text{tg } \alpha$  не изменяется при изменении давления. Следовательно,  $\Delta V_{k_M}^*$  (либо  $\Delta V_{ab/c}^*$ ) =  $\Delta V_n^* = -32 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Так как величина отсекаемого на оси абсцисс отрезка также не зависит от давления, то можно записать  $1/2 \Delta V_0^* + 1/2 \Delta V_n^* = \Delta V_{кн}^*$ ,

где  $\Delta V^*$  — объемные эффекты активации. Подставляя  $\Delta V_0^* = 4 \text{ см}^3/\text{моль}$  [33] и  $\Delta V_{\text{ин}}^* = -32 \text{ см}^3/\text{моль}$ , получаем  $V_{\text{ин}}^* = -14 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

**Диэтоксидифенилазотокись.** Была проведена аналогичная обработка нелинейных зависимостей  $\tau - [\text{In}]_0$ . Вычисленное при  $80^\circ$  значение  $c/nab = 8,7 \cdot 10^3 \text{ с}$ ,  $w_{\text{и}} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_{\text{ин}} \leq 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (по данным работы [18])  $k_{\text{ин}} = 3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Трифенилметил.** По данным работы [34],  $c/nab = 1,4 \cdot 10^4 \text{ с}$ .

### Хиноны

Из работ [21, 26] следует, что скорость исчерпания метил-*n*-бензохионов Q с числом заместителей  $\leq 3$  и хлоранила при термополимеризации стирола также немного превышает скорость инициирования. Их конверсия, оцененная в одинаковые промежутки времени при различных начальных концентрациях, не является постоянной, а уменьшается с ростом последних [26]. Скорость расхода, вычисленная по уравнению  $q[Q]_0/t$  ( $q$  — конверсия), изменяется при различных  $[Q]_0$ .

Эти результаты важны; они означают, что кинетика превращения хинонов не подчиняется ни закону первого, ни нулевого порядков. Поэтому для обсчета экспериментальных данных воспользуемся случаем (3а). Интегрируя приводимое уравнение и вводя значение конверсии, получаем

$$\frac{c}{nab} = \frac{t - qx_0/na}{\ln(1-q)}$$

Из строения продуктов превращения хинона следует, что  $n$  является целочисленным значением, равным 1 либо 2. Далее будут использованы результаты расчетов констант  $c/nab$  по данному уравнению<sup>2</sup>.

В отличие от упомянутых хинонов тетраметил-*n*-бензохион расходуется независимо от концентрации с постоянной скоростью  $\sim 5 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $90^\circ$ . Следовательно, кинетика его превращения подчиняется закону нулевого порядка.

Таблица 2

Скорости инициирования и константы  $c/nab$  при термополимеризации стирола в присутствии бензохинона

$T^\circ$	$c/nab \cdot 10^{-4}$	$w_{\text{и}}/f$ , моль/л·с	$w_{\text{и}}^*$ , моль/л·с
70	9,3	$16 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$
100	1,1	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
130	0,1	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$

\* Приведены данные работы [2].

Значение энергии активации обратных периодов индукции, определенное в интервале температур  $80-120^\circ$  при начальных концентрациях бензохинона  $10^{-2} \text{ моль/л}$  составляет  $\sim 92 \text{ кДж/моль}$  [21], что соответствует энергии активации образования брутто-олигомерной фракции. Такая си-

<sup>2</sup>  $w_L$  и  $a$  практически идентичны, поэтому использовалось экстраполированное из данных работы [9] значение  $w_L$ .

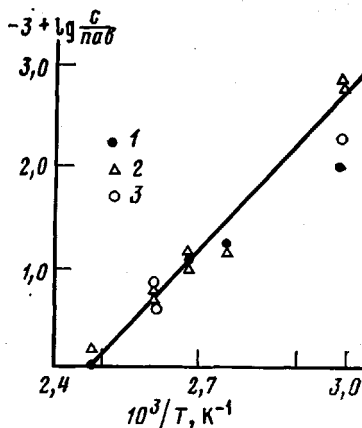


Рис. 4. Аррениусовская зависимость обратной константы скорости первого порядка для бензохинона (1 — найдено из кинетики полимеризации; 2, 3 — из кинетики расхода бензохинона (2) и хлоранила (3) соответственно).

туация отвечает уравнению (4). Вычисленный исходя из этого предэкспоненциальный множитель также является близким соответствующему значению  $a$  [9]. При меньших концентрациях бензохинона характер зависимостей  $\tau - \lg [Q]_0$  является таким же, как и для стабильных радикалов [27]. Для обработки экспериментальных данных было использовано уравнение (4).

Как следует из рис. 4, константы  $c/nab$ , вычисленные по расходу бензохинона и кинетике полимеризации (табл. 2), находятся в соответствии друг с другом и укладываются в единую аррениусовскую зависимость с параметрами  $E_a = -100$  кДж/моль,  $A_0 = 10^{-10}$  с (использованы константы при  $n=1$ , для которых наблюдается наилучшее совпадение при различных исходных концентрациях и конверсиях). Примечательно, что к данной зависимости близки и результаты, полученные для хлоранила, оцененные по его превращению [26]. Для броманила и иоданила указанные константы, найденные из периодов индукции составили при  $80^\circ$   $6 \cdot 10^4$  и  $2,8 \cdot 10^4$  с соответственно.

### Механизм ингибирования термополимеризации стирола

Рассматриваемые гипотезы аномально высоких скоростей расхода ингибиторов в условиях термоиницированной полимеризации обладают кинетической аналогией. Так, уравнение (2) является частным случаем уравнения (3) (при  $c \gg bx \approx d/f$ , либо  $\tau \gg x_0/na$ ). В обоих вариантах на начальных степенях превращения возможен расход ингибитора по закону первого порядка (случаи (1а) и (3б)). В соответствии с уравнениями (2) и (4) периоды индукции нелинейно зависят от начальной концентрации ингибитора. Такие ситуации, как мы видим, имеют место на практике и не дают возможности произвести дискриминацию кинетических моделей.

Однако гибель таких стабильных радикалов, как ДФПГ [9, 22] и галвиноксил [4] протекает с нулевым кинетическим порядком до глубоких степеней конверсии со скоростями, намного превышающими скорость иницирования. Такая возможность не предусмотрена первой гипотезой, но находит объяснение случаем (3б) второй. Реакция накопления олигомерной фракции и расхода ингибиторов (в частности, ДФПГ, бензохинона) характеризуется не только близкими скоростями, энергиями активации ( $\sim 92$  кДж/моль), но и вторым кинетическим порядком по мономеру. Хиноны и иод тормозят образование как полимера, так и тримеров [11]. Эти обстоятельства являются особенно важными: они позволяют сделать вывод о существовании единой лимитирующей стадии процессов гибели ингибиторов и накопления низкомолекулярных соединений, заключающейся в образовании промежуточного продукта в результате бимолекулярной реакции стирола.

Действительно, только в случае уравнения (3а), описывающего расход ингибитора по реакции с промежуточным продуктом при конкурентном превращении последнего в олигомеры, удастся получить не зависящие от концентрации константы скорости  $c/nab$ , совпадающие с константами, определенными из кинетики термополимеризации (хиноны, ТМПО). Кинетический порядок по ингибитору при постоянных  $na$ ,  $c$  и  $d/f$  зависит от значения  $bx$ . При выполнении в начале реакции условия (3б) по мере уменьшения  $x$  во времени реализуются все указанные ситуации в последовательности 3б, 3а, 3в, 3г, 3д.

Таким образом, интерпретация имеющихся в литературе данных в рамках механизма, включающего в себя реакцию ингибитора с промежуточным продуктом, образующимся при термическом превращении стирола, позволяет объяснить наблюдаемые кинетические особенности ингибирования термополимеризации.

Константы  $c/nab$  являются мерой реакционной способности ингибиторов по отношению к промежуточному продукту и количественно определяют его расход по данному пути. Отрицательный знак ее энергии активации указывает на уменьшение  $c/nab$  с ростом температуры и соответственно на увеличение расхода промежуточного продукта по реакции с



ингибитором. Аналогичная тенденция имеет место и при повышении давления.

Рассмотренные ингибиторы, пользуясь критерием  $c/nab$ , можно разделить на две группы: ингибиторы, основным направлением гибели которых является их реакция с промежуточным продуктом (ДФПГ, гальвиноксил, иминоксильные радикалы, трифенилметил, метил-*n*-бензохиноны с числом заместителей  $\leq 3$ , тетрагаллоид-*n*-бензохиноны) и ингибиторы, практически не взаимодействующие с промежуточным продуктом и расходующиеся лишь по реакции со свободными радикалами со скоростью  $w_p/f$  (радикал Колша и тетраметил-*n*-бензохинон).

Константа  $c/nab$  увеличивается по мере роста числа метильных групп в хинонах. Это указывает на уменьшение их реакционной способности к промежуточному продукту. Замена всех атомов водорода минимум в 10

Таблица 3

Парциальные константы скорости реакции метилхинонов

Число $\text{CH}_3$ -групп в хиноне	$nab/c \cdot 10^5$ , $\text{с}^{-1}$ ( $90^\circ$ )	$k_{\text{CH}_3} \cdot 10^{-5}$ , $\text{л/моль} \cdot \text{с}$ ( $60^\circ$ )	Число $\text{CH}_3$ -групп в хиноне	$nab/c \cdot 10^5$ , $\text{с}^{-1}$ ( $90^\circ$ )	$k_{\text{CH}_3} \cdot 10^{-5}$ , $\text{л/моль} \cdot \text{с}$ ( $60^\circ$ )
0	1,9	1,2	2	1,9	1,0
1	2,1	1,1	3	1,9	—

\* Используются средние значения, полученные при различных начальных концентрациях.

раз увеличивает  $c/nab$ . Так тетраметил-*n*-бензохинон расходуеться по закону нулевого порядка со скоростью  $\sim 5 \cdot 10^{-9}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ , близкой к скорости иницирования. Качественно идентичные результаты были получены и в работе [21], где авторы наблюдали уменьшение ингибирующей активности в ряду бензохинон — нафтахинон — антрахинон.

Важно отметить, что константы скорости  $nab/c$ , пересчитанные на число незамещенных  $\text{CH}_3$ -группой положений (парциальные константы), остаются постоянными при переходе от одного замещенного хинона к другому (табл. 3). Отсюда можно заключить, что реакция промежуточного продукта с хинонами происходит путем атаки первого по незамещенному углеродному атому хиноидного кольца.

Сравнение констант скорости реакции метильных ( $k_{\text{CH}_3}$ ) радикалов с хинонами [35] и полученных констант первого порядка показывает, что они изменяются симбатно в ряду метилхинонов, а значения парциальных констант постоянны (табл. 3).

Таким образом, между указанными реакциями имеется количественная аналогия. Данный факт позволяет предположить, что они протекают по общему, радикальному механизму; тогда промежуточным продуктом является димерный бирадикал.

Обработка констант  $c/nab$  для тетрагаллоидхинонов в рамках тафтовской зависимости приводит к значению коэффициента  $\rho = -1$ . Отрицательный знак указывает на электрофильную атаку промежуточного продукта на галлоидхинон. В то же время соответствующая константа для бензохинона не укладывается в эту зависимость. Очевидно, для тетрагаллоидхинонов механизм рассматриваемой реакции является отличным и, по-видимому, действительно, представляет собой реакцию О-алкилирования [36, с. 873].

Если реакцию промежуточного продукта (ФТГН) с галлоидхинонами представить как конденсацию, аналогичную дильс-альдеровской, либо как отрыв атома водорода  $\text{H}^+$ , то в том и другом случае должна наблюдаться обратная найденной тенденция изменения реакционной способности галлоидхинонов [36, с. 898; 37].

Как следует из ранее изложенного, общим в структуре продуктов превращения ингибиторов является наличие димерных фрагментов. Если предположить, что промежуточным димерным продуктом является ФТГН,

то, на наш взгляд, объяснение образования аддуктов 2:2 и тем более тиофенов является проблематичным. Авторы работы [29], окисляя продукты превращения 2,2',6,6'-тетраметилпиперидиноксила-1 при термополимеризации стирола, обнаружили его регенерацию на 10% — как предполагается, в результате окисления гидроксилamina  $\text{>NOH}$ , возникающего при отрыве лабильного атома водорода Н<sup>\*</sup> от промежуточного ФТГН.

Однако достаточно низкие значения эффективных коэффициентов акцептирования (в данных условиях  $10^{-2}$ — $10^{-1}$ ) показывают, что стабильный радикал практически на 100% гибнет при взаимодействии с промежуточным продуктом. В соответствии с этим ТМПО должен регенерироваться не менее чем на 50%, но никак не 10%. Однако если промежуточным продуктом является бирадикал, то образование такого количества ТМПО можно объяснить протеканием реакции диспропорционирования, конкурирующей с рекомбинацией.

Наконец, известно [25] о гибели стабильных радикалов при термополимеризации 2,3,4,5,6-пентафторстирола и винилмезитилена, которая происходит по закону нулевого порядка. Весьма трудно предположить, что это обусловлено реакцией отрыва атома фтора либо метильной группы от соответствующего ФТГН.

Таким образом, строение продуктов и кинетика превращения ингибиторов не подтверждают, на наш взгляд, триеновой структуры промежуточного соединения, а заставляют отдать предпочтение его бирадикальной природе.

Это обстоятельство дает основание вернуться к обсуждению механизма основных элементарных процессов термической полимеризации: олигомеризации и иницирования.

#### Олигомеризация и иницирование. Анализ механизма

Тетралиновые олигомеры (ФТ, ФФЭТ), на которых базируется существующий в настоящее время механизм термополимеризации стирола, не являются единственными низкомолекулярными продуктами, образующимися в этом процессе. Выход их в несколько раз меньше, чем выход брутто-олигомерной фракции [2, 9, 11]. Наряду с ними идентифицированы линейные ненасыщенные ди- и тримеры: изомерные дифенилбутены, трифенилгексены и трифенилциклогексаны [9, 10, 11, 38]. Подобное обстоятельство не укладывается в рамки дильс-альдеровского механизма. С целью устранения данного противоречия ряд авторов на основании присутствия тех же олефиновых соединений в продуктах термического превращения полистирола предполагает для них пиролитический путь происхождения: либо в условиях хроматографического анализа [10], либо непосредственно при полимеризации [9, 11].

Однако проведенное нами специальное хроматографирование растворов полистирола в этилбензоле, подвергнутых предварительно термическому воздействию, не обнаружило олигомеров.

Далее, энергия активации образования олигомерной (либо тримерной) фракции на 138 кДж/моль ниже, нежели энергия активации пиролиза полистирола [39]. Противоречит указанной гипотезе и результат, полученный Кирхнером [11]: доля линейных ненасыщенных олигомеров (1,3-дифенилбутена-3 (ДФБ) и 1,3,5-трифенилгексена-5 (ТФГ)) падала с ростом концентрации стирола. Отмеченные факты позволяют сделать вывод, что указанные низкомолекулярные соединения являются не побочными, а основными продуктами термической полимеризации.

Присутствие всех отмечаемых классов олигомеров, между тем, легко находит непротиворечивое объяснение с позиций бирадикального механизма. Так, олефиновые производные образуются в результате внутримолекулярного диспропорционирования соответствующих ди- и тримерных бирадикалов, циклогексановые — при их рекомбинации, тетралиновые — в результате алкилирования (аналогично подобным монорадикалам [40]).

Кроме того, низшие бирадикалы могут превращаться в высшие при взаимодействии с молекулами стирола, последующие мономолекулярные реакции которых приводят к высшим олигомерам. Это подтверждается присутствием в продуктах полимеризации тетрамеров [11, 38] и не противоречит факту уменьшения доли выхода ДФБ и ТФГ с ростом концентрации стирола.

Таким образом, совокупность результатов, полученных при анализе механизмов превращения ингибиторов и образования низкомолекулярных соединений, находится в соответствии с бирадикальной природой промежуточных продуктов.

Однако резонными будут возражения: почему в продуктах распада цис-3,6-дифенил-3,4,5,6-тетрагидропирадазина (ПА) из димеров идентифицированы только ДФЦБ, а 1-фенилтетралин отсутствует [41]? Почему ингибиторы не влияют на образование ДФЦБ? Эти результаты можно было бы попытаться объяснить следующим образом.

При распаде ПА и термической реакции стирола происходит генерация двух пространственно отличных бирадикалов. В первом случае они претерпевают быстрое «захлопывание» в ДФЦБ, во втором — мономолекулярное превращение в фенилтетрагидронафталин, конкурирующее с бимолекулярным.

Участие в бимолекулярной реакции (с молекулами мономера, ингибитора) требует достаточно больших времен жизни бирадикалов, что, естественно, может вызвать серьезные возражения. Однако в настоящее время нет оснований исключить эту возможность для данного, сугубо специфического класса реакционноспособных частиц.

Далее перейдем к обсуждению механизма иницирования; вернемся к доказательствам, приведенным в обзорной части. Кинетический изотопный эффект, близкий к 2, был найден не только в реакции иницирования, но и в реакции образования тримеров [11]. Скорость гибели ДФПГ (которая, напомним, происходит с нулевым кинетическим порядком) при полимеризации пентадецетостирола в 2 раза меньше, чем в случае незамещенного стирола [25]. Как мы уже отмечали, данные процессы характеризуются вторым порядком по мономеру и лимитируются образованием промежуточного продукта, который, по существующим представлениям, участвует также в реакции иницирования. В связи с этим проявление кинетического изотопного эффекта в реакции иницирования может являться следствием такового на стадии образования промежуточного продукта, а не отрыва атома водорода  $H^{\bullet}$  от ФТГН. Это значит, что данный эффект нельзя считать строгим доказательством механизма генерации свободных радикалов.

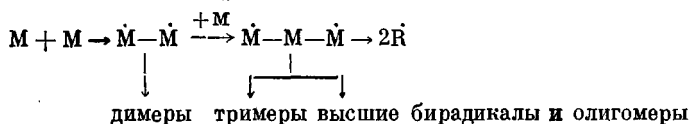
Базируясь на структуре промежуточного продукта типа ФТГН, не представляется возможным объяснить наличие полимеризационной способности у пентафторстирола и винилмезитилена. Действительно, отрыв атома  $F^{\bullet}$  группы  $SN_2$  от аддукта соответствующей молекулой мономера является весьма сомнительным [4].

Хотя в работах [13, 14] ФТГН идентифицирован достаточно надежно, все же не существует убедительных доказательств его участия в актах иницирования.

В бирадикальном механизме реакции также учитывается возможность образования ФТГН в соответствии с наблюдаемыми кинетическими закономерностями (бирадикал — ФТГН — ФТ). Принципиально важным является наличие иницирующей способности у бирадикалов, образующихся при распаде ПА, а не их низкая эффективность. Как мы видели, тип бирадикала, участвующего в образовании монаррадикалов, может быть иным. Таким образом, как в случае реакций ингибирования и олигомеризации, так и в случае иницирования невозможно объяснить ряд экспериментальных фактов, опираясь на тетрагидронафталиновую структуру промежуточного продукта. Отмеченные «доказательства» могут иметь место и в случае бирадикального механизма. Наконец, способностью полимеризоваться под воздействием тепла обладает ряд прочих мономеров, у которых отсутствует возможность реализации структуры типа ФТГН. Приме-

чительно, что в случае акрилатов [42] характер зависимостей  $\tau$  — [Ing] аналогичен рассматриваемому в настоящей работе.

Обобщая полученные в настоящей работе и существующие кинетические данные, можно предположить, что конечной стадией, приводящей к иницирующим радикалам, является распад тримерного бирадикала. В таком случае формальная схема механизма термической полимеризации стирола может быть представлена следующим образом:



В заключение необходимо отметить, что механизм термической полимеризации стирола, очевидно, более сложен, чем представляется в настоящее время, и во многом пока не ясен.

Автор признателен Ю. В. Федорову за помощь, оказанную при обработке данных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1937, v. 59, № 1, p. 241.
2. Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 12, p. 6133.
3. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
4. Pryor W. A., Jino J. M., Newkome G. R. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 18, p. 6003.
5. Hammond G., Korecky K. R. J. Polymer Sci., 1962, v. 60, № 169, p. 54.
6. Korecky K. R., Evani S. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, № 22, p. 4049.
7. Kirchner K. Makromolek. Chem., 1969, B. 128, № 3065, S. 150.
8. Zimm B. H., Bragg J. K. J. Polymer Sci., 1952, v. 9, № 5, p. 476.
9. Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 5, p. 1289.
10. Wiesner J., Mehnert P. Makromolek. Chem., 1973, B. 165, № 1, S. 1.
11. Kirchner K., Buchholz K. Angew. Makromolek. Chem., 1970, B. 13, № 178, S. 137.
12. Kirchner K. Makromolek. Chem., 1966, B. 96, № 2202, S. 179.
13. Kaufmann H. F., Olaj O. F., Breitenbach J. W. Makromolek. Chem., 1976, B. 177, № 3, S. 939.
14. Buchholz K., Kirchner K. Makromolek. Chem., 1976, B. 177, № 3, S. 935.
15. Korecky K. R., Evani S. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, № 22, p. 4041.
16. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 384.
17. Жулин В. М., Сташина Г. А., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 7, с. 1511.
18. Гольдфейн М. Д., Рафигов Э. А., Степухович А. Д., Скрипко Л. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 672.
19. Тюдеш Ф., Фюрст В., Азори М. Химия и технол. полимеров, 1960, № 1, с. 78.
20. Goldfinger G., Sceist J., Mark H. J. Phys. Chem., 1943, v. 47, № 5, p. 578.
21. Долгопосок Б. А., Короткина Д. Ш. Ж. общ. химии, 1957, т. 27, вып. 9, с. 2546.
22. Russel K. E., Tobolsky A. V. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 18, p. 5052.
23. Рубан Л. В., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 6, с. 1559.
24. Bartlett P. D., Trifan D. S. J. Polymer Sci., 1956, v. 20, № 96, p. 4578.
25. Pryor W. A., Laswell L. D. Polymer Preprints, 1970, v. 11, № 2, p. 73.
26. Breitenbach J. W., Breitenbach H. L. Z. Phys. Chem. A, 1942, B. 190, № 1, S. 361.
27. Breitenbach J. W., Karlinger H. Monatshefte Chem., 1951, B. 82, № 1, S. 95.
28. Bovey F. A., Kolthoff J. M. Chem. Revs, 1948, v. 42, № 1, p. 491.
29. Жулин В. М., Сташина Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 11, с. 2586.
30. Baumann E., Fromm E. Ber., 1895, B. 25, № 1, S. 894.
31. Hiatt R. R., Bartlett P. D. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 84, № 5, S. 1149.
32. Guarise G. V. Polymer, 1966, v. 7, № 10, p. 497.
33. Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях. М.: Химия, 1969, с. 173.
34. Mayo F. R., Gragg R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 4, p. 1691.
35. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1972, с. 367.
36. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.
37. Braude E. A., Jackman L. M., Linstead R. P. J. Chem. Soc., 1954, № 10, p. 3548.
38. Stein D. J., Mosthaf L. M. Angew. Makromolek. Chem., 1968, B. 2, № 22, S. 39.
39. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова Думка, 1971, с. 302.
40. Нонхивел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977, с. 568.
41. Korecky K. R., Soler J. Canad. J. Chem., 1974, v. 52, № 11, p. 2111.
42. Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Кожевииков Н. В., Рафигов Э. А., Степухович В. И., Томащук В. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2448.

**THERMAL POLYMERIZATION OF STYRENE AND ITS INHIBITION  
KINETICS AND MECHANISM**

*Kurbatov V. A.*

**Review**

**S u m m a r y**

The process of inhibition of thermoinitiated polymerization of styrene is analysed. The observed kinetic features of thermal polymerization are explained in the framework of the mechanism including the reaction of intermediate product with inhibitor molecules. Basing on the estimated values of relative rate constants of this reaction the inhibitors can be divided onto two main groups with essentially differing values of this constant. The available information about the qualitative and quantitative transformation of inhibitors permits to assume the biradical nature of intermediate products. The mechanism of thermal polymerization and of its inhibition is discussed.

---