

УДК 541(64+127)

**КИНЕТИКА ИНГИБИРОВАННОЙ АНТИОКСИДАНТАМИ
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.**

**ПРЕДЕЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АНТИОКСИДАНТОВ,
КРИТИЧЕСКАЯ СКОРОСТЬ ИНИЦИРОВАНИЯ
И КРИТИЧЕСКАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МОНОМЕРА**

Творогов Н. Н.

Получены уравнения для скорости окисления и полимеризации мономера, индукционного периода и других параметров реакции полимеризации, протекающей при любых концентрациях антиоксиданта. Определены условия влияния антиоксиданта как соингибитора кислорода. Установлены значения нижнего и верхнего пределов концентрации антиоксиданта, критическая скорость инициирования и критическая концентрация мономера.

Процесс полимеризации, протекающей в присутствии кислорода и антиоксидантов, можно представить в виде схемы



Здесь соответственно (1a) — (1v), (2—4) и (5—9) — реакции инициирования, роста и обрыва цепей; I, M, O₂, X и P — молекулы инициатора, мономера, кислорода, антиоксиданта и конечных продуктов реакции; R_a[·], R[·], r[·] и Z[·] — инициирующие, растущие алкильные и перекисные радикалы и радикалы антиоксиданта; k — константы скорости соответствующих реакций. Предполагается, что R_a[·] и R[·] не взаимодействуют с X, а скорость инициирования продуктами реакции мала по сравнению с реакцией (1). Анализ частного случая этого важного для практики процесса — полимеризации, протекающей при концентрациях X, больших некоторой величины, позволил наметить рациональные пути стабилизации мономеров [1, 2].

Было показано также, что продолжительность индукционного периода в закрытой системе t_3 практически не зависит от количества антиоксиданта, если концентрация его меньше некоторого нижнего предела $[X]_1$, и практически не изменяется с увеличением концентрации X , если последняя превышает некоторый верхний предел $[X]_2$ [1, 3].

С целью дальнейшего выяснения особенностей этого процесса в данной работе рассмотрена кинетика полимеризации, протекающая при любых концентрациях антиоксиданта и скоростях инициирования, удовлетворяющих условию

$$v_n \leq \{2(k_4[M])^2 + k_3k_4[M][O_2]\}/2k_6 \quad (10)$$

или

$$v_n \leq (k_3[O_2])^2/k_6 \quad (11)$$

При $k_3[O_2] > k_4[M]$ определяющим будет ограничение (10), а при $k_3[O_2] < k_4[M]$ — ограничение (11). В этом случае для скорости расходования мономера v_M , кислорода v_{O_2} и антиоксиданта v_X получаем

$$v_M = k_2[M][R'] + k_4[M][r'] + v_n/(1+\alpha) \quad (12)$$

$$v_{O_2} = k_3[R'][O_2] + \alpha v_n/(1+\alpha) \quad (13)$$

$$v_X = k_7[r'][X] \quad (14)$$

Здесь

$$[R'] \simeq \{v_n(1+\alpha)^{-1} + k_4[M][r']\}/\{k_6[r'] + k_3[O_2]\} \quad (15)$$

$$[r'] \simeq \pm \left\{ \sqrt{1 + \frac{4k_3[O_2]v_n\{k_5'k_3[O_2] + 2k_6k_4[M] + k_6k_7[X](2-\lambda)\}}{\{k_3[O_2]k_7[X](2-\lambda) + (1-\alpha)v_nk_6/(1+\alpha)\}^2}} - 1 \right\} \cdot \frac{\{k_3[O_2]k_7[X](2-\lambda) + (1-\alpha)k_6v_n/(1+\alpha)\}}{2\{k_5'k_3[O_2] + 2k_6k_4[M] + k_6k_7[X](2-\lambda)\}} \quad (16)$$

$$\alpha = k_n'[O_2]/k_n[M], \quad \lambda = k_9[Z]^2/k_7[X][r'] \quad (17)$$

Знак плюс перед правой частью уравнения (16) соответствует ситуации, когда $\alpha \leq 1$ и $0 \leq [X] < \infty$. Если же $\alpha > 1$, то плюс ставится лишь при $[X] > (\alpha-1)k_6v_n/(1+\alpha)(2-\lambda)[O_2]k_3k_7$. В противном случае при $\alpha > 1$ ставится знак минус.

На рис. 1 рассчитанные по уравнениям (12) — (16) кинетические параметры процесса представлены как функция концентрации антиоксиданта. Здесь приведены также аналогичные зависимости для скорости квадратичной гибели перекисных радикалов v_{2r} и продолжительности индукционного периода. В расчетах приняты следующие значения: $v_n = 10^{-8}$ моль/л·с, $[M] = 10$ и $[O_2] = 10^{-3}$ моль/л, $k_2 = 5 \cdot 10^2$, $k_4 = 1$, $k_3 = k_6 = 10^7$, $k_5' = 10^6$, $k_7 = 10^3$ л/моль·с, $\alpha = 0$, $\lambda = 1$.

Нетрудно видеть, что наличие нижнего предела $[X]_1$ характерно не только для зависимости $t_3 = f([X])$, но и для большинства других кинетических параметров. При $0 \leq [X] < [X]_1$ рассчитанные значения близки к аналогичным параметрам неингибированной окислительной полимеризации и только начиная с $[X] \approx [X]_1$, когда скорости реакций (5а) и (7) становятся соизмеримыми (рис. 1, кривые 4 и 5), антиоксидант выступает как ингибитор полимеризации и наблюдается резкое снижение значений концентраций радикалов и скоростей реакций. С этого момента наблюдается и увеличение t_3 . Из рис. 1 видно также, что наличие верхнего предела $[X]_2$ характерно лишь для зависимостей R' , v_M , v_{O_2} и t_3 как функции $[X]$.

Проанализируем уравнения (12) — (16), оценим значение $[X]_1$ и запишем более простые выражения для кинетических параметров в области концентраций антиоксиданта $[X] \leq [X]_1$ и $[X] \geq [X]_1$. В рамках ограничений (10) и (11) при $[X] \rightarrow 0$ второй член под корнем в уравнении (16)

$$A = \frac{4v_nk_3[O_2]\{k_5'k_3[O_2] + 2k_6k_4[M] + k_6k_7[X](2-\lambda)\}}{\{k_3k_7[X][O_2](2-\lambda) + (1-\alpha)v_nk_6/(1+\alpha)\}^2} \gg 1.$$

С ростом $[X]$ $A \rightarrow 0$. Рассмотрим два крайних случая, когда $A > 1$ или $A < 1$.

1. Полимеризация при небольших концентрациях X. Пусть $A \geq 40$. В рамках принятого ограничения это условие реализуется при

$$[X] \leq [X]' = 0,31 v_u^{1/2} \{k_5' k_3 [O_2] + 2k_6 k_4 [M]\}^{1/2} / k_7 (2-\lambda) (k_3 [O_2])^{1/2} \quad (18)$$

Если

$$[O_2] > [O_2]' = 2k_6 k_4 [M] / k_5' k_3, \quad (19)$$

то

$$[X]' \approx 0,31 (v_u k_5')^{1/2} / (2-\lambda) k_7 \quad (18a)$$

При $[X] \leq [X]'$ справедливо и неравенство

$$k_6 k_7 (2-\lambda) [X] < \{k_5' k_3 [O_2] + 2k_6 k_4 [M]\}$$

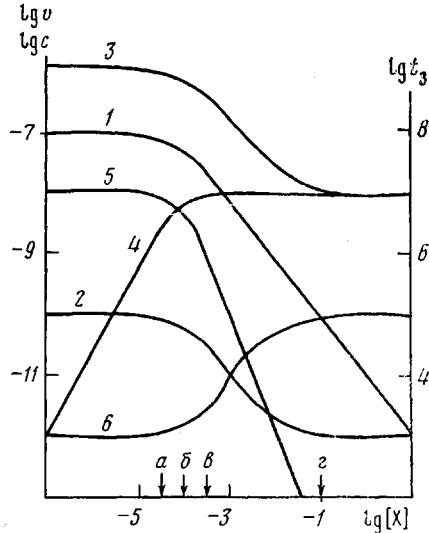


Рис. 1. Билогарифмическая зависимость рассчитанных величин концентрации с (моль/л) градусов R^* (2), скоростей реакций (моль/л·с) v_M и v_{O_2} (3), v_X (4) и v_{2r} (5), а также периода индукции t_3 (6) от концентрации антиоксиданта X (моль/л). Стрелками a — z указаны концентрации $[X]'$, $[X]''$ и $[X]_2$ соответственно.

Тогда для значений R^* , R^* , v_M , v_{O_2} и v_X с ошибкой, не превышающей 17 % и уменьшающейся при $[X] \rightarrow 0$, можно записать

$$[R^*] = \{v_u k_3 [O_2] / (k_5' k_3 [O_2] + 2k_6 k_4 [M])\}^{1/2} \quad (20)$$

$$[R^*] \approx \frac{(1+\alpha) (v_u k_3 [O_2])^{1/2} k_4 [M] + v_u \{k_5' k_3 [O_2] + 2k_6 k_4 [M]\}^{1/2}}{k_3 [O_2] (1+\alpha) \{k_5' k_3 [O_2] + 2k_6 k_4 [M]\}^{1/2}} \quad (21)$$

$$v_M \approx \frac{(k_3 [O_2] + k_2 [M]) v_u}{k_3 [O_2] (1+\alpha)} + \frac{k_4 [M] (k_3 [O_2] + k_2 [M]) v_u^{1/2}}{\{k_3 [O_2] (k_5' k_3 [O_2] + 2k_6 k_4 [M])\}^{1/2}} \quad (22)$$

$$v_{O_2} \approx v_u + k_4 [M] \{v_u k_3 [O_2] / (k_5' k_3 [O_2] + 2k_6 k_4 [M])\}^{1/2} \quad (23)$$

$$v_X \approx k_7 [X] \{v_u k_3 [O_2] / (k_5' k_3 [O_2] + 2k_6 k_4 [M])\}^{1/2} \quad (24)$$

При выполнении условия (19) и при

$$v_u < (k_4 [M])^2 / k_5' \quad (25)$$

$$[R^*] \approx (v_u / k_5')^{1/2} \quad (20a)$$

$$[R^*] \approx k_4 [M] v_u^{1/2} / k_3 [O_2] (k_5')^{1/2} \quad (21a)$$

$$v_M \approx v_u^{1/2} k_4 [M] (k_3 [O_2] + k_2 [M]) / k_3 [O_2] (k_5')^{1/2} \quad (22a)$$

$$v_{O_2} \approx k_4 [M] (v_u / k_5')^{1/2} \quad (23a)$$

$$v_X \approx k_7 [X] (v_u / k_5')^{1/2} \quad (24a)$$

При больших скоростях инициирования, когда

$$(k_4 [M])^2 < v_u k_5' < \{2(k_4 [M])^2 + k_3 [O_2] k_4 [M]\} k_5' / 2k_6 \quad (26)$$

$$[R^*] \approx v_u / k_3 [O_2] (1+\alpha) \quad (21b)$$

$$v_M \approx v_n (k_3 [O_2] + k_2 [M]) / k_3 [O_2] (1+\alpha) \quad (226)$$

$$v_{O_2} \approx v_n \quad (236)$$

Значения $[r^*]$ и v_x при условии (19) и независимо от величины v_n всегда определяются уравнениями (20а) и (24а). Если же $[O_2] < [O_2]'$, то по крайней мере при $k_6^2 > k_5' k_5$ в области, где $(v_n k_5')^{1/2} < k_3 [O_2] < 2k_6 k_4 [M] / k_5'$,

$$[r^*] \approx (v_n k_3 [O_2] / 2k_6 k_4 [M])^{1/2} \quad (20b)$$

$$[R] \approx (v_n k_4 [M] / 2k_6 k_3 [O_2])^{1/2} \quad (21b)$$

$$v_M \approx k_2 [M] (v_n k_4 [M] / 2k_6 k_3 [O_2])^{1/2} \quad (22b)$$

$$v_{O_2} \approx (v_n k_3 [O_2] k_4 [M] / 2k_6)^{1/2} \quad (23b)$$

$$v_x \approx k_7 [X] (v_n k_3 [O_2] / 2k_6 k_4 [M])^{1/2} \quad (24b)$$

Таким образом, при $[X] \leq [X]'$ независимо от механизма гибели радикалов Z' антиоксидант практически не влияет на процесс окислительной полимеризации и может рассматриваться как инертная примесь. Полученные результаты показывают также, что при $[X] \leq [X]'$ понятие индукционного периода справедливо лишь для реакции, протекающей в закрытой системе, когда продолжительность его определяется только концентрацией кислорода и скоростью его расходования. В открытой системе, когда $[O_2] = \text{const}$, при $[X] \leq [X]'$ реакция протекает без индукционного периода.

Индукционный период реакции при $[X] \leq [X]'$. При хранении и переработке мономеров на воздухе легко реализуется условие $[O_2] > k_2 [M] / k_3 \gg [O_2]'$. В этом случае отношение скорости реакции, протекающей при $[O_2] = 0$, к скорости полимеризации, протекающей на воздухе, определяющее меру и характер влияния кислорода, равно

$$\omega = k_2 [M] (1+\alpha) (k_5')^{1/2} / k_5 \{ (v_n k_5')^{1/2} + k_4 [M] (1+\alpha) \} \quad (27)$$

При $(v_n k_5')^{1/2} < k_4 [M] (1+\alpha)$

$$\omega = k_2 (k_5')^{1/2} / k_4 k_5 \quad (27a)$$

Если $\omega < 1$, кислород выступает как ускоритель полимеризации. В соответствии со значениями $k_2/k_5^{1/2}$ и $k_4/(k_5')^{1/2}$, приведенными в работе [4], эта ситуация должна реализоваться для α -метилстирола и хлоропрена. Если $\omega \approx 1$, что характерно для стирола и *n*-метоксистирола, кислород практически не влияет на скорость расходования мономера. При $\omega > 1$ кислород ингибирует полимеризацию. В этой ситуации, характерной для метакриловых эфиров, винилацетата и других мономеров, значение индукционного периода¹

$$t_s \approx \tau + [O_2]_0 (k_5')^{1/2} / \{ k_4 [M] + (v_n k_5')^{1/2} \} v_n^{1/2} \quad (28)$$

Здесь $[O_2]_0$ — начальная концентрация O_2 . Если $k_6^2 > k_5' k_5$, то $\tau \approx 2k_6/k_3 (v_n k_5')^{1/2}$, а при $k_6^2 < k_5' k_5$ $\tau \approx -(k_5/v_n k_3^2)^{1/2}$. Эти значения соизмеримы с временем жизни радикалов и при $[O_2] > [O_2]'$ малы в сравнении с t_s . Таким образом, при $v_n < (k_4 [M])^2 / k_5'$ с точностью до t

$$t_s \approx [O_2]_0 (k_5')^{1/2} / k_4 [M] v_n^{1/2}, \quad (28a)$$

а при $v_n > (k_4 [M])^2 / k_5'$

$$t_s \approx [O_2]_0 / v_n \quad (28b)$$

Отметим, что уравнения (23а) и (28а) идентичны уравнениям для неингибирированной окислительной полимеризации [5], а уравнение (28б) — уравнению для оценки индукционного периода реакции, протекающей в присутствии идеального ингибитора [6]. Отметим также, что

¹ В данной работе скорость расходования кислорода и индукционный период реакции в закрытой системе рассчитаны без учета количества O_2 , выделившегося при рекомбинации перекисных радикалов.

количество антиоксиданта, оставшегося в полимеризате к моменту выхода системы из режима окислительной полимеризации в режим неингибиционной кислородом реакции $[X]_t \approx [X]_0 \exp\{-[O_2]_0 k_7/k_4[M]\}$. Здесь $[X]_0$ — начальная концентрация X. Для большинства мономеров $k_4[M] > 10 \text{ с}^{-1}$, $[O_2]_0 \approx 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Это значит, что если $k_7 \leq 10^3 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, то в закрытой системе при $[X]_0 < [X]'$ независимо от v_n за время t_3 израсходуется всего лишь незначительная часть антиоксиданта, а большая его часть войдет в неизменном виде в состав образующегося полимера, и лишь при использовании эффективных антиоксидантов, для которых значение $k_7 \geq 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, концентрация их существенно изменится за время t_3 .

2. Полимеризация при высоких концентрациях X. Пусть $A \leq 0,4$. В этом случае, реализующемся при

$$[X] \geq [X]'' = 3,16 \{k_5' k_3 [O_2] + 2k_6 k_4 [M]\}^{1/2} v_n^{1/2} / k_7 (2-\lambda) (k_3 [O_2])^{1/2} \quad (29)$$

или, если $[O_2] > [O_2]'$, при

$$[X] \geq [X]'' \approx 3,16 (v_n k_5')^{1/2} / (2-\lambda) k_7 \quad (29a)$$

для значений $[r']$, $[R']$, v_M , v_{O_2} и v_X с ошибкой, не превышающей 10% и уменьшающейся с ростом $[X]$, получаем

$$[r'] \approx v_n / (2-\lambda) [X] k_7 \quad (30)$$

$$[R'] \approx v_n \{k_7 (2-\lambda) [X] + (1+\alpha) k_4 [M]\} / (1+\alpha) (2-\lambda) k_3 k_7 [X] [O_2] \quad (31)$$

$$v_M \approx \frac{(k_3 [O_2] + k_2 [M]) \{k_7 [X] (2-\lambda) + k_4 [M] (1+\alpha)\} v_n}{(1+\alpha) (2-\lambda) k_3 [O_2] k_7 [X]} \quad (32)$$

$$v_{O_2} \approx v_n \{k_7 [X] (2-\lambda) + k_4 [M]\} / (2-\lambda) [X] k_7 \quad (33)$$

$$v_X \approx v_n / (2-\lambda) \quad (34)$$

Эти результаты, аналогичные полученным в работе [1], показывают, что в отличие от низких концентраций X при $[X] \geq [X]''$ антиоксидант выступает как ингибитор полимеризации и окисления мономера; при $[O_2] > [O_2]'$ значения v_M (при $\alpha=0$) и v_{O_2} в ω' раз меньше соответствующих значений скоростей реакции, протекающих в присутствии кислорода и $[X]=0$, где

$$\omega' \approx k_7 [X] (2-\lambda) \{k_4 [M] + (v_n k_5')^{1/2}\} / \{k_7 [X] (2-\lambda) + k_4 [M]\} (v_n k_5')^{1/2} \quad (35)$$

Очевидно также, что в зависимости от v_n , концентрации мономера, антиоксиданта и их природы значение ω' изменяется в пределах

$$1 \leq \omega' \leq 1 + k_4 [M] / (k_5' v_n)^{1/2} \quad (35a)$$

При уменьшении $[X]$ или $[M]$ и увеличении v_n $\omega' \rightarrow 1$.

Индукционный период реакции при $[X] \geq [X]''$. При $[X] \geq [X]''$ это понятие справедливо не только для закрытой, но и для открытой системы. Отметим также, что в отличие от области $0 \leq [X] \leq [X]'$ при данных концентрациях X значения $[r']$, $[R']$, v_M , v_{O_2} и v_X определяются также и механизмом гибели радикалов Z' . Если

$$10k_5' k_9 > k_8^2, \quad (36)$$

то при $[X] > [X]''$ всегда $\lambda=1$, и каждая ингибирующая группа обрывает одну кинетическую цепь. Если же

$$10k_5' k_9 < k_8^2, \quad (37)$$

то $\lambda=1$ только при

$$[X] \geq k_8 v_n^{1/2} / k_9^{1/2} k_7 > [X]'' \quad (38)$$

В противном случае $\lambda=f([X]) < 1$ и $1 < (2-\lambda) < 2$. Однако если значение $k_8 v_n^{1/2} / k_9^{1/2} k_7 \geq 10$ и, следовательно, выше концентраций антиоксиданта, используемых обычно при ингибиции, то $\lambda \approx 0$. В этом случае, а также

при реализации условия (36) или же условий (37), (38) из уравнения (34) для текущей концентрации X имеем

$$[X]_t = [X]_0 - v_n t / (2 - \lambda) \quad (39)$$

Это уравнение справедливо для открытой и закрытой систем; при $[X] \geq [X]''$ v_n не зависит от $[O_2]$. Подставляя $[X]_t$ в уравнение (33) для текущей концентрации кислорода в закрытой системе, получаем

$$[O_2]_t = [O_2]_0 - v_n t + k_4 [M] k_7^{-1} \ln \{1 - v_n t / (2 - \lambda) [X]_0\} \quad (40)$$

Уравнения (39), (40) справедливы лишь при $t \leq ([X]_0 - [X]'') (2 - \lambda) / v_n$. Рассмотрим две возможные ситуации.

А. Время расходования кислорода в закрытой системе меньше времени расходования антиоксиданта $t = ([X]_0 - [X]'') (2 - \lambda) / v_n$. Подобная ситуация реализуется при $[X]'' \leq [X]_0 \geq [X]'' + (k_7 [O_2]_0 - k_4 [M]) / (2 - \lambda) k_7$. В этом случае из уравнения (40) имеем

$$t_s = \frac{[O_2]_0}{v_n} + \frac{k_4 [M]}{k_7 v_n} \ln \{1 - v_n t_s / (2 - \lambda) [X]_0\}, \quad (41)$$

что можно записать в виде

$$t_s \approx [O_2]_0 v_n^{-1} - k_4 [M] t_s / k_7 (2 - \lambda) [X]_0 \quad (41a)$$

или в виде

$$t_s \approx k_7 (2 - \lambda) [X]_0 [O_2]_0 / \{k_4 [M] + k_7 (2 - \lambda) [X]_0\} v_n \quad (41b)$$

Для слабых антиоксидантов, когда реализуется условие $[O_2]_0 \leq k_4 [M] / k_7$, уравнения (41), (41a, б) характеризуют зависимость $t_s = f([X])$ сразу же, начиная с концентрации $[X] \approx [X]''$. С ростом значений k_7 нижняя граница применимости этих уравнений повышается, стремясь к пределу $[X]'' + [O_2]_0 / (2 - \lambda)$.

Б. Время расходования O_2 в системе больше времени расходования X. Эта ситуация реализуется при $[X]'' < [X]_0 < [X]'' + (k_7 [O_2]_0 - k_4 [M]) / (2 - \lambda) k_7$, т. е. при небольших значениях v_n и невысоких концентрациях сильных антиоксидантов. В этом случае в первом приближении t_s можно оценить по уравнению

$$t_s \approx t_s^0 + \frac{([X]_0 - [X]_1)}{v_n} \left[(2 - \lambda) - \frac{(v_n k_5')^{1/2} \{ (2 - \lambda) [X]_0 k_7 + k_4 [M] \}}{\{k_4 [M] + (v_n k_5')^{1/2}\} [X]_0 k_7} \right] \quad (42)$$

При $v_n < (k_4 [M])^2 / k_5'$ и при $[X]_0 > [X]_1$ получим соответственно

$$t_s \approx t_s^0 + ([X]_0 - [X]_1)^2 (2 - \lambda) / v_n [X]_0 \quad (42a)$$

$$t_s \approx t_s^0 + [X]_0 (2 - \lambda) / v_n \quad (42b)$$

Здесь $[X]_1 = (v_n k_5')^{1/2} / (2 - \lambda) k_7$, а первый член в уравнениях (42) характеризует величину t_s при $[X] = 0$.

Если принять за индукционный период реакции время выхода ее из режима ингибированной окислительной полимеризации в режим неингибиранной кислородом реакции, то уравнения (42) применимы и для открытой системы. В этом случае они справедливы при любых концентрациях $[X] \geq [X]_1$, а не только при $[X] < [X]'' + k_7 [O_2]_0 - k_4 [M] / (2 - \lambda) k_7$, как это свойственно закрытой системе. Если же за индукционный период реакции в открытой системе t_0 принять время выхода процесса из режима, где он ингибиран антиоксидантом, в режим неингибиранной окислительной полимеризации, то t_0 будет определяться только вторым членом уравнений (42). Возможность реализации ситуации А и Б показана на примере полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии антиоксиданта бис-(5-метил-3-трет-бутил-2-оксифенил)метана (2246) и ДАК как инициатора. Продукты очищали по методике, описанной в работе [3].

Как видно из рис. 2, при $[X] \leq 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л реализуется ситуация Б; значения t_0 и t_s совпадают между собой и подчиняются уравнениям

(42), (42a, б). Последнее подтверждается согласием экспериментально полученных значений v_i с расчетными. При 323 К константа скорости распада ДАК равна $3,1 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹ [6]. Если принять, что эффективность инициирования равна 0,5, то при $[ДАК] = 9,1 \cdot 10^{-4}$ и $2,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л $v_i = 2,8 \cdot 10^{-9}$ и $6,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с. Экспериментальные значения v_i , рассчитанные по уравнению (42б) при $\lambda=1$, для этих концентраций ДАК равны соответственно $2,4 \cdot 10^{-9}$ и $6,4 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с. При $[X] \geq 1,5 \cdot 10^{-4}$ реализуется ситуация А, и, начиная с этой концентрации, наблюдается возрастающее с ростом $[X]$ различие между значениями t_0 и t_3 . При этом значения t_0 продолжают подчиняться уравнениям (42), тогда как значения t_3 — уравнениям (41а, б). Из параметров прямой, построенной в координатах

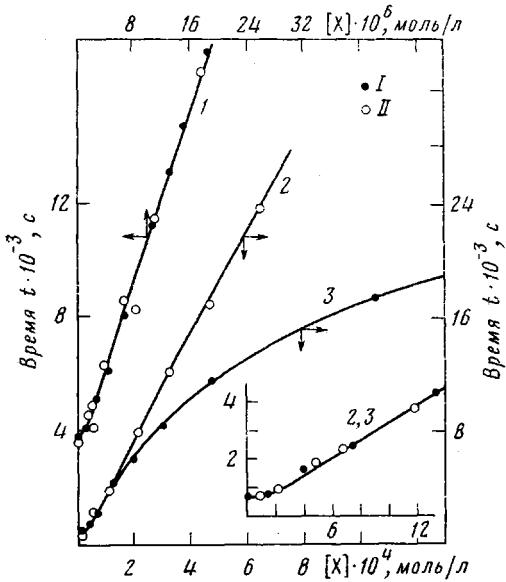


Рис. 2

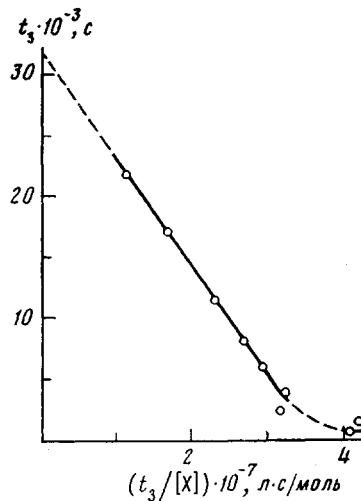


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость индукционного периода t полимеризации MMA в закрытой (I) и открытой (II) системах в присутствии кислорода и ингибитора 2246 при 323 К и концентрациях ДАК, равных $9,1 \cdot 10^{-4}$ (1) и $2,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2, 3). На вставке показан начальный участок кривых 2, 3

Рис. 3. Зависимость $t_3 = f(t_3/[X])$ для полимеризации MMA при 323 К в присутствии O_2 и 2246. $[ДАК] = 2,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л

уравнения (41а), показанной на рис. 3, оценены соотношения k_7/k_4 и концентрация кислорода, растворенного в мономере. В данном случае $[O_2]_0 = 2,12 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а рассчитанное с учетом числа гидроксильных групп в феноле $k_7/k_4 = 5,5 \cdot 10^3$. Если принять во внимание, что $[X]''$ мало и что $\lambda=1$, концентрационная граница X между ситуациями А и Б — $\frac{k_4[M]}{k_7} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что хорошо согласуется с началом расходления представленных на рис. 2 зависимостей t_0 и t_3 от $[X]$.

3. Нижний и верхний пределы концентрации антиоксиданта. Очевидно, что вся совокупность функций, представленных на рис. 1; практически полностью описывается простыми уравнениями (20)–(24), (28) и (30)–(34), (41), полученными соответственно для областей $0 \leq [X] \leq [X]'$ и $[X] \geq [X]''$. Исключение составляет узкая переходная область от $[X]' - [X]''$, где точное значение кинетических параметров может быть оценено лишь с помощью общих уравнений (12)–(16). Именно в этой области происходит переход системы из режима неингибиционной окислительной полимеризации в режим ингибиционной реакции. Поскольку при изменении $[X]$ этот переход происходит не скачкообразно, невозможно дать строгое определение концентрации антиоксиданта, начиная с которой проявляется его ингибирующее действие. В качестве нижнего

предела $[X]_1$, условно можно было бы принять любое значение $[X]$ в области от $[X]'$ до $[X]''$. Однако с учетом удобства экспериментальной оценки за $[X]_1$ целесообразно принять концентрацию, которая отвечает точке пересечения продолжения прямолинейного отрезка какой-либо из функций $\ln(r', R', v_m \dots) = f(\ln[X])$ на участке $0 \leq [X] \leq [X]'$ и касательной, проведенной к этой зависимости на участке $[X] \geq [X]''$ в точке наибольшего изменения ее относительно $[X]$. Определенное таким образом значение $[X]_1$ равно

$$[X]_1 = (v_a k_s)^{1/(2-\lambda)} k_t \quad (43)$$

При этом всегда $[X] < [X]_1 < [X]''$. Чем больше значение v_a и меньше k_t , тем больше $[X]_1$, и наоборот, $[X]_1$ уменьшается с уменьшением v_a и увеличением k_t . Из схемы реакции (1)–(9) и уравнений (20)–(24), (30)–(34) ясно, что при $[X] \leq [X]'$ полимеризация протекает в основном с участием реакций (1)–(4), (5a), (6). В этом случае вклад реакций (7)–(9) в баланс гибели активных центров мал, и даже при $[X] = [X]'$ всегда $k_s[r']^2 \geq k_t[X][r']$. Отметим также, что при $[X] = [X]'$ скорость реакции (4) и длина кинетических цепей по мономеру L_m и кислороду L_{O_2} всего лишь в 1,16 раз меньше, чем при $[X] = 0$. Если же $[X] \geq [X]''$, пре-небрежимо малым становится вклад реакций (5), (5a) и (6) и процесс протекает в основном за счет реакций (1)–(4), (7)–(9). В этом случае даже при $[X] = [X]''$ $k_t[X][r'] > k_s[r']^2$, а скорость реакции (4), и значения L_m и L_{O_2} уже в 3 раза меньше соответствующих значений при $[X] = 0$. Таким образом, причина появления нижнего предела $[X]_1$ заключается в том, что при $[X] \leq [X]_1$ концентрация антиоксиданта еще не достаточна, чтобы контролировать квадратичный обрыв перекисных радикалов и тем самым существенно снизить скорость их регенерации в радикалы R' . Выясним причину появления верхнего предела концентрации антиоксиданта $[X]_2$. Из уравнений (31)–(33), (41б) видно, что с увеличением $[X]$ функции R' , v_m , v_{O_2} , t_s от $[X]$ стремятся к насыщению и при $[X] > 10k_4[M]/(2-\lambda)k_t$ практически не изменяются с ростом $[X]$. Значение

$$[X] = [X]_2 = 10k_4[M]/(2-\lambda)k_t, \quad (44)$$

определенное природой ингибитора, мономера и его концентрацией принято за верхний предел концентрации антиоксиданта. При этой концентрации значения R' , v_m , v_{O_2} и t_s всего лишь на 10% отличаются от их предельных значений

$$[R'] = v_a/k_s [O_2] \quad (45)$$

$$v_{O_2} = v_a \quad (46)$$

$$t_s = [O_2]/v_a \quad (47)$$

$$v_m = (k_s [O_2] + k_2 [M]) v_a / (1+\alpha) k_s [O_2], \quad (48)$$

соответствующих $[X] \rightarrow \infty$. Очевидно, что при $[X] \geq [X]_2$ время акта взаимодействия r' -радикалов с молекулами X меньше времени акта взаимодействия их с молекулами мономера. В этих условиях реакция (7) практически подавляет реакцию (4) и скорость последней меньше v_a . Но в этом случае $[R']$ не зависит от $[r']$, что и приводит к запределиванию v_m , v_{O_2} , t_s с ростом $[X]$. Отметим также, что при $[X] \geq [X]''$ длины кинетических цепей по мономеру и кислороду равны соответственно

$$L_m = (k_2 [M] + k_s [O_2]) \{(2-\lambda)[X]k_t + k_4[M](1+\alpha)\} / (1+\alpha)(2-\lambda)k_s [O_2]k_t[X] \quad (49)$$

$$L_{O_2} = \{(2-\lambda)[X]k_t + k_4[M]\} / (2-\lambda)[X]k_t \quad (50)$$

Отсюда ясно, что при $[X] > [X]_2$ независимо от концентрации $[O_2]$ с ростом $[X]$

$$L_{O_2} \rightarrow 1 \quad (50a)$$

Если же $k_3[O_2] > k_2[M]$, то при $[X] \geq [X]_2$ мало и значение L_M . В этом случае при $[X] \rightarrow \infty$

$$L_M \rightarrow 1/(1+\alpha) \leq 1 \quad (49a)$$

Если же $k_3[O_2] < k_2[M]$, то при $[X] \rightarrow \infty$

$$L_M \rightarrow k_2[M]/k_3[O_2](1+\alpha) \quad (49b)$$

и всегда больше 1. Этим ингибиование антиоксидантами реакции окислительной полимеризации существенно отличается от ингибиования реакций окисления. Это всегда следует учитывать при стабилизации мономеров и особенно полифункциональных олигомеров высокой вязкости. В последнем случае в нижних слоях олигомера легко реализуется ситуация $k_3[O_2] < k_2[M]$, и в них длина кинетических цепей по мономеру может быть существенно больше 1 даже при $[X] \rightarrow \infty$. Для уменьшения длины полимерных цепей, увеличения глубины и времени гелеобразования, а следовательно, и жизнеспособности олигомера в данном случае целесообразно уменьшение его концентрации или же использование наряду с антиоксидантом акцепторов алкильных радикалов.

4. Критическая скорость инициирования и критическая концентрация мономера. Из уравнений (18), (29), (43) видно, что границы переходной области $[X]'$ и $[X]''$, а также нижний предел $[X]$, не зависят от концентрации мономера и растут с увеличением v_a . Значение $[X]_2$ не зависит от v_a и согласно уравнению (44) падает с уменьшением $[M]$. Это значит, что с ростом v_a значения $[X]'$, $[X]''$ и $[X]_2$ приближаются к $[X_2]$, область концентраций, в которой антиоксидант тормозит реакцию, сужается и, напротив, расширяется область, в которой он играет роль инертной примеси. Наконец, при v_a , превышающей некоторую критическую величину, в качестве которой можно принять значение

$$v_{a\text{ кр}} = (k_4[M])^2/k_5', \quad (51)$$

всегда будет выполняться условие

$$k_7(2-\lambda)[X]'' > k_4[M] \quad (52)$$

Это же условие неизбежно реализуется и при любой скорости инициирования, удовлетворяющей исходному ограничению (10) или (11), если концентрация мономера меньше некоторого критического значения

$$[M]_{\text{кр}} = (v_a k_5')^{1/2}/2k_4 \quad (53)$$

В свою очередь реализация условия (52) означает, что при $v_a \geq v_{a\text{ кр}}$ или при $[M] \leq [M]_{\text{кр}}$ уравнения (31) — (33) и (41б), характеризующие R^\cdot , v_M , v_{O_2} и t_s при $[X] \geq [X]''$ с ошибкой, не превышающей 15%, могут быть записаны в виде выражений (45) — (48), т. е. точно так же, как и при $[X] \rightarrow \infty$. Заметим, что при $v_a \geq v_{a\text{ кр}}$ или при $[M] \leq [M]_{\text{кр}}$ такие же выражения получаются и из уравнений (21) — (23), (28), определяющих эти параметры при $[X] \rightarrow 0$. Отсюда следует, что при скоростях инициирования, превышающих критическую величину, или, что то же, при концентрациях мономера, меньших критической, любые сколь угодно большие концентрации антиоксиданта не влияют на такие характеристики процесса окислительной полимеризации, как концентрация алкильных радикалов, величина индукционного периода реакции, скорости окисления и полимеризации мономера. Причина этого странного на первый взгляд явления заключается в том, что при указанных условиях гибель перекисных радикалов протекает в основном за счет взаимодействия их друг с другом и с молекулами X. При $[X] \leq [X]_2$ радикалы r^\cdot гибнут по квадратичному механизму, а при $[X] \geq [X]_2$ — за счет взаимодействия с молекулами X. В этих условиях генерация алкильных радикалов из перекисных прецессоров малая и независимо от концентрации X кислород сам по себе играет роль идеального ингибитора. Заметим также, что для данной ситуации всегда $\omega' \approx 1$, а значения $[R^\cdot]$, v_M , v_{O_2} , t_s , L_M и L_{O_2} определяются уравнениями (45) — (48), (49а), (49б) и (50а), как и при $v_a < v_{a\text{ кр}}$ и $[X] \rightarrow \infty$.

Полученные выше результаты применимы не только к ингибиранной окислительной полимеризации. Они могут быть полезными и для выяснения некоторых деталей ингибираванной полимеризации, протекающей в вакууме, а также при изучении реакций ингибиированного радикально-цепного окисления органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Творогов Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1461.
2. Творогов Н. Н., Матвеева И. А., Тарасенко П. К., Кефели Т. Я., Филипповская Ю. М., Берлин А. А. с. 516700 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1974, № 21, с. 91.
3. Творогов Н. Н., Матвеева И. А., Володькин А. А., Кондратьева А. Г., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 347.
4. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. М.: Химия, 1977, с. 154.
5. Chulz G. V., Henrici G. Makromolek. Chem., 1956, B. 18–19, S. 437.
6. Багдасарьян Х. Г. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1966, с. 51, 152.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24.VII.1981

KINETICS OF OXIDATIVE POLYMERIZATION INHIBITED BY ANTIOXIDANTS. LIMITING CONCENTRATION OF ANTIOXIDANTS, CRITICAL RATE OF INITIATION AND CRITICAL CONCENTRATION OF MONOMER

Tvorogov N. N.

Summary

The equations for the rate of the oxidation and polymerization of the monomer, induction time and other parameters of the polymerization proceeding at any concentrations of the antioxidant have been derived. The conditions of the effect of the antioxidant as a coinhibitor of oxygen were determined. The values of lower and upper limits of the antioxidant concentration, the critical rate of initiation and critical concentration of the monomer were found.