

4. Panar M., Beste L. F. Macromolecules, 1977, V. 10, S. 1401.
5. Чижик В. И. В кн.: Ядерный магнитный резонанс. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969, вып. 3, с. 120.
6. Мишустин А. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1975.
7. Чижик В. И. В кн.: Молекулярная физика и биофизика водных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973, вып. 1, с. 108.
8. Соловьева Т. К., Якобсон С. М., Хобогова Н. Н., Широкова Л. Г. В кн.: Методы анализа и контроля качества продукции в химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1978, вып. 4, с. 69.
9. Чижик В. И., Михайлов В. И. В кн.: Ядерный магнитный резонанс. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974, вып. 5, с. 58.
10. Эмсли Д., Финей Д., Сатклиф Ф. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1968, с. 457.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
3.I.1982

УДК 541.64:542.976

НОВЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ МОНОМЕРОВ АКРИЛОВОГО РЯДА

*Гольдфайн М.Д., Кожевников Н.В., Трубников А.В.,
Скрипко Л.А., Степухович А.Д.*

Настоящая работа посвящена исследованию ингибирующей активности некоторых ароматических аминов при полимеризации метилакрилата (МА), бутилакрилата (БА) и метилметакрилата (ММА).

Очистку мономеров, инициатора ДАК и дилатометрическое исследование кинетики полимеризации проводили так же, как в работе [1]. Длительность периодов индукции τ определяли экстраполяцией линейных участков кинетических кривых к цулевому превращению. В качестве исследуемых добавок использовали амины, синтезированные одним из авторов (Скрипко): диметилди-(*n*-фениламинофенокси)силан (I), диметилди-(*n*-β-нафтиламинофенокси)силан (II), 2-окси-1,3-ди-(*n*-фениламинофенокси)пропан (III) и 2-окси-1,3-ди-(*n*-β-нафтиламинофенокси)пропан (IV).

Все исследованные амины оказались эффективными ингибиторами полимеризации, протекающей в атмосфере воздуха (рис. 1). Длительность индукционных периодов в случае инициированной ДАК полимеризации при 60° линейно увеличивается с ростом концентрации добавки ингибитора X (рис. 2), а по окончании индукционного периода устанавливается стационарная кинетика. В бескислородных условиях вещества I–IV не оказывают влияния на кинетику полимеризации и, следовательно, являются антиоксидантами.

Известно, что механизм ингибирования реакций окисления ароматическими аминами заключается в передаче атома водорода амина перекисному радикалу с образованием гидроперекиси и малоактивного радикала ингибитора, который обычно обрывает еще одну растущую цепь. Амины I–IV являются бифункциональными ингибиторами, следовательно, можно ожидать, что стехиометрический коэффициент ингибирования μ будет равен четырем. Значения μ могут быть найдены из сопоставления скорости инициирования полимеризации w_i и скорости расходования ингибитора — $d[X]/dt$, где

$$w_i = 2fk_{\text{рас}}[\text{ДАК}] = 2,21 \cdot 10^{15} \cdot [\text{ДАК}] \exp -30750/RT [2]$$

Из таблицы видно, что стехиометрические коэффициенты во всех случаях больше четырех. По-видимому, это связано с регенерацией исходного амина, вследствие того, что взаимодействие радикала ингибитора с

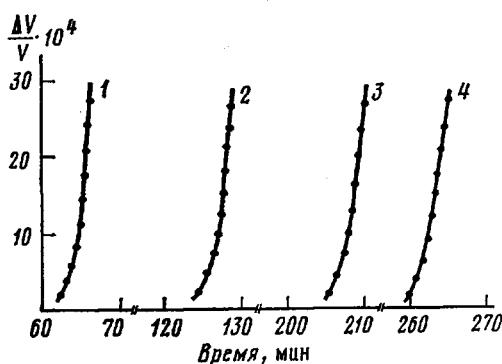


Рис. 1

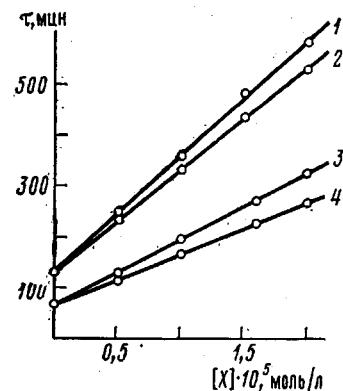


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые инициированной ДАК полимеризации МА в присутствии ингибитора I. $[I] \cdot 10^5 = 0$ (1); 0,5 (2); 1,0 (3) и 2,0 моль/л (4); $[ДАК] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 60°

Рис. 2. Зависимость длительности индукционных периодов инициированной ДАК полимеризации БА (1, 2) и МА (3, 4) от концентрации ингибитора I (1, 3) и II (2, 4). $[ДАК] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 60°

Рис. 3. Зависимость индукционного периода полимеризации MMA от концентрации ингибитора II при 80° (1) и 95° (2)

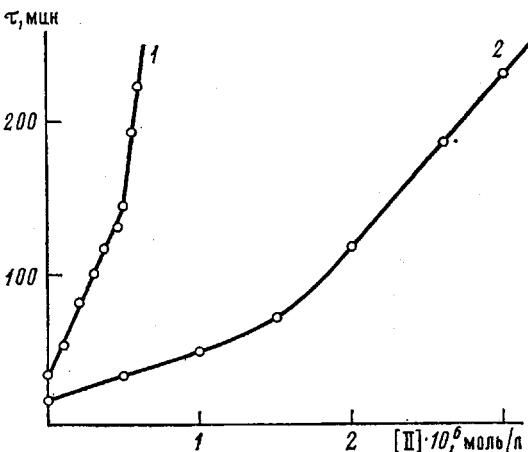


Рис. 3

растущим радикалом осуществляется не только по механизму соединения, но и по механизму диспропорционирования. Соотношение между этими типами обрыва зависит от природы мономера и ингибитора. В частности, в случае БА вклад реакции соединения менее существен, чем для МА и ММА, вследствие стерических затруднений, что приводит к увеличению значений μ при ингибировании полимеризации этого мономера. Для всех рассмотренных мономеров стехиометрические коэффициенты ингибирования амином I больше, чем амином II, а амином III больше, чем амином IV. Различия в строении ингибиторов в каждой из этих пар обусловлены заменой фенильного кольца, связанного с NH-группой, на нафтил. В последнем случае делокализация неспаренного электрона в аминильном радикале, образующемся при взаимодействии амина с перекисным радикалом, более существенна. Это ведет к возникновению возможности присоединения радикала $R\cdot$ или $RO_2\cdot$ не к атому азота, что стерически затруднено, а к одному из атомов углерода нафтиловых колец. Это увеличивает вероятность обрыва по механизму рекомбинации.

Ингибирование термической полимеризации ($80-95^\circ$) в отличие от инициированной (60°) характеризуется рядом особенностей. Зависимость индукционного периода от концентрации ингибитора изображается ломаной линией (рис. 3). По-видимому, это связано с тем, что при проведении полимеризации на воздухе необходимо учитывать распад полимерных перекисей, образующихся в результате сополимеризации мономера с кислородом во время τ [3]. Скорость инициирования полимерными пе-

рекисями $w_{\text{и}}^n$ может быть найдена из сопоставления скоростей инициированной полимеризации в атмосфере воздуха w_0 и в бескислородных условиях w по формуле

$$w_{\text{и}}^n = 2fk_{\text{рас}} [\text{ДАК}] (w_0/w)^2 - 1$$

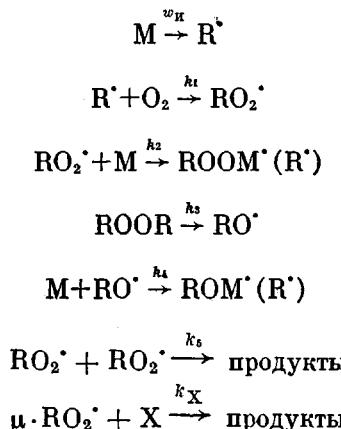
При 60° эта величина оказалась достаточно малой ($1,4 \cdot 10^{-10}$ моль/л·с (MMA) и $0,4 \cdot 10^{-10}$ моль/л·с (МА)), в связи с чем она не учитывалась при нахождении значений μ . Однако с увеличением температуры $w_{\text{и}}^n$ довольно быстро возрастает (энергия активации 110 кДж/моль) и при достаточно высоких температурах распад полимерных перекисей становится существенным источником инициирования, особенно в отсутствие

Стехиометрические коэффициенты μ ингибиования
полимеризации акриловых мономеров веществами I—IV при 60°

Ингибитор	Значение μ при полимеризации		
	МА	MMA	БА
I	5,7	6,4	10,0
II	4,5	5,8	8,9
III	5,5	—	10,3
IV	5,4	—	8,9

специально вводимых инициаторов. Этот распад имеет место и во время индукционного периода и может рассматриваться как вырожденное разветвление. Для цепных разветвленных реакций характерно наличие критических явлений, в частности критической концентрации ингибиторов [4]. Аналогичные эффекты могут наблюдаться и при ингибиции термоокислительной полимеризации, хотя до настоящего времени при описании этих процессов вырожденные разветвления на полимерных перекисях не учитывались [5].

Наличие критической концентрации ингибитора $[X]_{\text{кр}}$ может быть показано из анализа радикально-цепной схемы окислительной полимеризации



В условиях эффективного ингибиования квадратичным обрывом перекисных радикалов, а также распадом гидроперекисей, образующихся при взаимодействии RO_2^{\cdot} с аминами [6], можно пренебречь.

Обозначая концентрацию полимерных перекисей $ROOR$ через $[\Pi]$ и применяя к радикалам RO_2^{\cdot} метод квазистационарных концентраций, получим

$$[RO_2^{\cdot}] = (w_{\text{и}} + \alpha k_3 [\Pi]) / \mu k_X [X],$$

где α — эффективность инициирования полимерной перекисью.

Изменение концентрации перекиси описывается уравнением

$$\frac{d[\Pi]}{dt} = \frac{k_2[M]w_{\text{и}}}{\mu k_x[X]} + k_3[\Pi] \left(\frac{\alpha k_2[M]}{\mu k_x[X]} - 1 \right),$$

откуда следует, что при $[X] \ll [X]_{\text{кр}} = \alpha k_2[M]/\mu k_x$ величина $[\Pi]$ возрастает со временем, причем при $[X] < [X]_{\text{кр}}$ автоускоренно. Это приводит к быстрому расходованию ингибитора

$$-d[X]/dt = (w_{\text{и}} + \alpha k_3[\Pi])/\mu$$

В противном случае концентрация полимерной перекиси достигает стационарного значения, а ингибитор расходуется с меньшей скоростью, приводя к появлению длительных периодов индукции.

Из экспериментальных данных следует, что величина критической концентрации увеличивается с ростом температуры (рис. 3). Температурная зависимость этой концентрации описывается уравнением Аррениуса с энергией активации 65 кДж/моль. Однако разность энергий активации реакций роста и ингибирования $(E_2 - E_X) \approx 40$ кДж/моль [3]. Высокое значение найденной энергии активации можно объяснить снижением роли клеточного эффекта с ростом температуры [7], что должно приводить к увеличению α .

ЛИТЕРАТУРА

1. Трубников А. В., Гольдфайн М. Д., Кожевников Н. В., Рафикова Э. А., Степухович А. Д., Томашук В. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2448.
2. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 711.
3. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977, с. 176.
4. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1968, с. 686.
5. Тверогов Н. Н., Матвеева И. А., Володькин А. А., Кондратьева А. Г., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 347.
6. Bamford C. H., Morris P. R. Makromolek. Chem., 1965, B. 87, S. 73.
7. Эманэль Н. М., Заиков Г. Е., Майкус З. К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973, с. 279.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
5.I.1982

УДК 541(64+8):539.2

О ВОЗМОЖНОСТИ НЕАДДИТИВНОЙ РАСЧЕТНОЙ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ

Притыкин Л. М., Зюзъ В. Т., Онущко А. И.

Параметр растворимости δ представляет собой одну из основных характеристик полимеров, отражающих суммарную энергию межмолекулярных взаимодействий. Благодаря относительной несложности экспериментального определения и наличию известного физического смысла [1] величина δ широко привлекается для решения ряда вопросов физикохимии и технологии высокомолекулярных соединений [2]. Значительно более ограничены возможности соответствующих подходов применительно к статистическим сополимерам, поскольку в общем случае неясен вид функции $\delta_{ij}=f(\delta_i, \delta_j)$. Как следствие, на практике используют аддитивную схему [3], основанную на достаточно грубых приближениях