

находящимся в поверхностном слое образца, необходима лишь небольшая энергия активации для перехода в этанол. Вода практически не смешивается с CCl_4 , соответственно молекулам CCl_4 для перехода в воду необходимо преодолеть значительный энергетический барьер. Присутствие в водном растворе молекул ПАВ, вероятно, несколько облегчает десорбцию молекул CCl_4 с поверхности образца в раствор. Помещение фторированных образцов ПЭНП в жидкости приводит к неаддитивным эффектам, обусловленным пониженной концентрацией низкомолекулярной добавки в поверхностном слое и взаимодействием жидкости с добавкой, и различие десорбционных кривых для образцов, выдерживаемых в разных жидкостях, становится существенным.

Полученные результаты свидетельствуют о важности рационального выбора каждого компонента в системе полимер — низкомолекулярная добавка — окружающая среда для конкретных условий эксплуатации полимерных изделий.

Поверхностной модификацией можно повысить устойчивость низкомолекулярных добавок, введенных как при переработке полимеров, так и в готовые изделия путем предварительной выдержки в низкомолекулярной добавке или в ее растворе.

В заключение заметим, что установленные закономерности по десорбции модельных низкомолекулярных добавок из исходного и поверхностно модифицированного ПЭНП носят общий характер и качественно выполняются для других полиолефинов — ПП, поли-4-метилпентена-1. Различие состоит в количественных характеристиках, обусловленных структурными особенностями полимеров, влияющих на степень модификации поверхностного слоя и диффузионные параметры низкомолекулярных добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Calvert P. D., Billingham N. C. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, № 2, p. 357.
2. Жиглецова С. К., Рудой В. М., Огарев В. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 446.
3. Hayes L. J., Dixon D. D. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 7, p. 1907.
4. Манин В. Н., Назаров В. Г., Гуков А. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 2, с. 141.
5. Назаров В. Г., Беляков В. К., Манин В. Н., Махмутов Ф. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 12, с. 920.
6. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерений. М.: Химия, 1979, с. 261.
7. Clark D. T., Feast W. J., Musgrave W. K. R., Ritchie I. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, p. 857.
8. Шеппард У., Шартс К. Органическая химия фтора/Пер. с англ. под ред. Куняца И. Л. М.: Мир, 1972, с. 51.

Поступила в редакцию
11.VII.1983

УДК 541.64:547(538.141+567)

ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА СМЕСЯМИ ХЛОРАНИЛА С ФЕНТИАЗИНОМ

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

В работах Яссина [1, 2] ингибирирование радикальной полимеризации хинонами рассматривается как окислительно-восстановительный процесс, лимитирующей стадией которого является образование комплекса с переносом заряда между растущим радикалом и электроноакцепторной молекулой хиона. Проведенный кинетический анализ [3] позволил установить, что при полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии хлорани-

ла (ХА) лимитирующей стадией реакции ингибиования является превращение комплекса $[MMA \rightarrow XA]$ в малоактивный ингибиторный радикал. В данной работе рассмотрены особенности полимеризации стирола, ингибираванной ХА в сочетании с электронодонорными добавками — фентиазином (ФТ) и олигомерными продуктами окислительной дегидроконденсации ФТ и дифениламина.

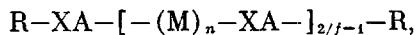
Стирол очищали от ингибитора и дважды перегоняли в токе азота; n_D^{20} 1,5462. Хлорбензол, ацетонитрил и ДМФ очищали по известным методикам [4], а ХА и ФТ — вакуумной под 290—291° (ХА) и 180° (ФТ). Олигофентиазин с $M_n=600$ и олигодифениламиш с $M_n=775$ получали окислительной дегидроконденсацией соответствующих аминов в расплаве при 200 и 225° [5]. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом при 60° в присутствии инициатора ДАК. При проведении реакции в растворе объемное соотношение мономер: растворитель = 1 : 1.

Влияние концентрации ХА и растворителей на τ_{ii} и f
($[DAK]_0=1,82 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Растворитель	$[XA]_0 \cdot 10^3$, моль/л	$\tau_{ii} \cdot 10^{-3}$, с	f
Хлорбензол	0,6	1,60	0,67
	0,4	1,04	0,65
	1,8	4,77	0,67
	1,2	3,18	0,67
Ацетонитрил	1,2	3,84	0,81
ДМФ	1,2	4,50	0,94
	1,2	2,21	0,52

Кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии ХА характеризуются четко выраженным индукционным периодом τ_{ii} , величина которых пропорциональна концентрации ХА (рис. 1). По окончании τ_{ii} скорость полимеризации быстро достигает скорости неингибиированной реакции. В течение τ_{ii} полимеризация практически не протекает, скорость процесса не превышает $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, что по крайней мере на три порядка ниже скорости в отсутствие ХА. Это свидетельствует о высокой реакционноспособности ХА в реакции с радикалами роста. Сравнивая полученные результаты с наблюдавшимся отсутствием ингибирующих эффектов при полимеризации MMA в аналогичных условиях [3], можно предположить, что именно стабильность комплекса с переносом заряда между растущими радикалами стирола и молекулами ХА обуславливает столь высокую ингибирующую активность ХА. В то же время величины τ_{ii} оказываются заниженными относительно теоретических (таблица).

Уменьшение стехиометрического коэффициента ингибиования f по сравнению с его теоретическим значением ($f_{\text{теор}}=2$) связано с известным фактом участия радикалов ХА в регенерации цепи, приводящей к образованию сополимеров стирола с ХА [6]. Регенерации цепи способствует легкость образования комплекса с переносом заряда между электроноакцепторными радикалами ингибитора и молекулами стирола. Согласно данным таблицы, вероятность регенерации цепи не зависит от концентрации ХА. Отсюда следует, что взаимодействием двух ингибиторных радикалов можно пренебречь. Поскольку на уничтожение двух растущих радикалов расходуется $2/f$ молекул ХА, легко показать, что в индукционном периоде образуется сополимер стирола с ХА следующего состава:



где значение n , очевидно, невелико [6].

При полимеризации в массе вероятность регенерации цепи выше, чем в хлорбензоле, вследствие увеличения концентрации мономера (таблица).

В полярных растворителях (ДМФ, ацетонитрил) величина f несколько возрастает. По всей видимости, это связано со специфической сольватацией ингибиторных радикалов молекулами растворителей, затрудняющей реакцию радикалов с мономером. Такое влияние растворителей дало основание предположить, что предотвратить регенерацию цепи и, следовательно, повысить эффективность ингибирования можно также путем введения в систему небольших добавок соединений, быстро реагирующих с радикалами XA^{\cdot} , образуя при этом малоактивные радикалы, не способные к регенерации цепи.

В качестве добавок к XA использовали ФТ, олигофентиазин и олигодифениламин. Сами по себе эти вещества в отсутствие кислорода и XA

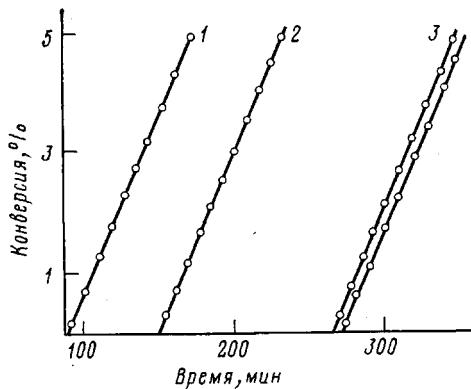


Рис. 1

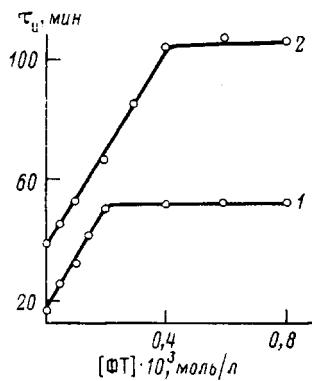


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л XA (1) и его смесей с $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л олигодифениламина (2), ФТ (3) и олигофентиазина (4). $[\text{ДАК}]_0 = 1,82 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рис. 2. Зависимость τ_m от концентрации ФТ в присутствии XA . $[\text{XA}] = 0,4 \cdot 10^{-3}$ (1) и $0,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2)

не оказывают влияния на кинетику полимеризации. В то же время, как видно из рис. 1, при использовании их совместно с XA наблюдаются синергические эффекты [7, 8]. С повышением концентрации ФТ в смеси с XA значения τ_m и f возрастают и при исходном соотношении $[\text{XA}]_0 : [\text{ФТ}]_0 = 2$ достигают предела (рис. 2). Максимальному значению τ_m соответствует значение f , близкое к теоретически возможному ($f_{\max} = 1,98$). Отсюда следует, что при $[\text{ФТ}]_0 \leqslant \frac{1}{2} [\text{XA}]_0$ весь ФТ расходуется при ингибировании, а его избыток по сравнению с оптимальной концентрацией не принимает участия в процессе. Эффективное значение f можно представить как линейную функцию соотношения m исходной и оптимальной концентраций ФТ ($m = [\text{ФТ}]_0 : [\text{ФТ}]_{\text{опт}} \leqslant 1$)

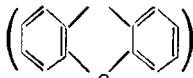
$$f_{\phi} = f_0 + (2 - f_0)m,$$

где f_0 — значение f в отсутствие ФТ.

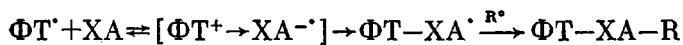
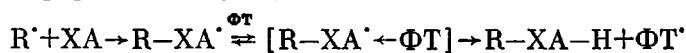
Можно предположить, что причиной синергизма является участие в ингибировании комплексов $[\text{XA} \leftarrow \text{электронодонор}]$, тем более что во всех этих случаях наличие комплекса с переносом заряда подтверждается спектральными методами. Кстати, именно реакцию растущих радикалов с комплексом между XA и электронодонорами Яссин считает основной реакцией ингибирования при полимеризации виниловых мономеров в присутствии смесей XA с третичными аминами [9]. Однако в нашем случае такой механизм представляется маловероятным по ряду причин. Во-первых, оптимальное соотношение $[\text{ФТ}]_0 : [\text{XA}]_0 = 1 : 2$ не соответствует известному составу комплекса с переносом заряда (1 : 1) [10]. Во-вторых, нетрудно показать, что при столь высокой реакционной способности

ХА в реакции с радикалами роста вклад указанного комплекса в ингиби-
рование может оказаться существенным лишь при исключительно высоких
значениях константы скорости реакции радикалов с этим комплексом,
превышающих 10^8 л/моль·с. Такой порядок величины $k_{\text{инг}}$ представляется
сильно завышенным, так как он существенно превышает даже значение
константы рекомбинации полистирольных радикалов ($k_0 = 3,7 \cdot 10^7$ л/моль·
с) [11].

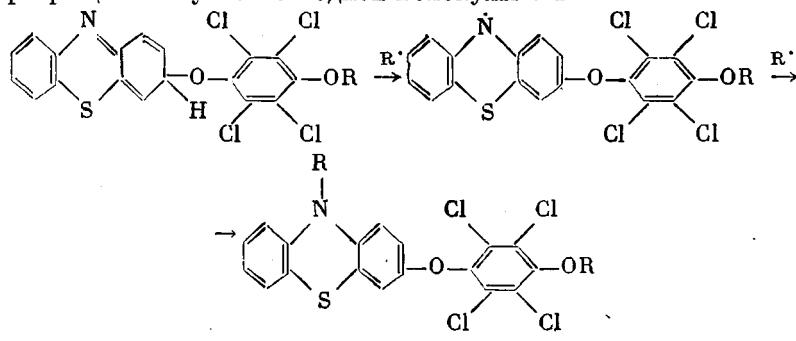
Очевидно, роль ФТ состоит в перехватывании электроноакцепторных
радикалов ХА с переходом свободной валентности на электронодонорные

радикалы ФТ^{*} , которые в свою очередь образуют

комплекс с переносом заряда, а затем присоединяются ко второй молеку-
ле ХА. Получающийся при этом радикал уже не обладает ярко выраженным
электроноакцепторным характером и не вступает в реакцию реге-
нерации цепи, а реагирует только с активными радикалами. Изложенное
выше иллюстрируется следующей схемой:



Продукт $\text{ФТ}-XA-R$ содержит подвижный «квазиаллильный» атом
водорода и представляет собой весьма сильный ингибитор, что обусловли-
вает протекание последующих реакций ингибиции, завершающих
цикл превращений с участием одной молекулы ФТ



ЛИТЕРАТУРА

- Yassin A. A., El-Reedy A. M. Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 7, p. 657.
- Yassin A. A., Rizk N. A. Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 5, p. 441.
- Иванов А. А., Лысенко Г. М., Жулина И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 515.
- Вайсбергер А., Проскаузэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
- Берлин А. А., Иванов А. А., Миротворцев И. И., Суханов М. А., Тимохов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2123.
- Hausser C. F., Zutty N. L. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 5, p. 1358.
- Иванов А. А., Лысенко Г. М., Каданцева А. И., Берлин А. А., Пеньков Е. И., Шмаков Г. Б., Скугарова А. В., Береговых В. В. А. с. 734216 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 8, с. 156.
- Иванов А. А., Каданцева А. И., Воробьева Н. И., Лысенко Г. М., Романович Ю. К., Берлин А. А., Пеньков Е. И., Шмаков Г. Б., Скугарова А. В., Топоркова И. А. А. с. 737406 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 20, с. 123.
- Yassin A. A., Rizk N. A. Polymer, 1978, v. 19, № 1, p. 57; Brit. Polymer J., 1977, v. 9, № 7, p. 332.
- Barigand M., Orszagh I., Tonder I. I. Bull. Soc. Chim. France, 1973, № 1, p. 48; 1973, № 1, p. 51.
- Багдасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 115. Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21.VII.1983