

5. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д., Лашук А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2665.
6. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. 234 с.
7. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 671.
8. Nesterov A. E., Lipatov Yu. S. Macromolecules, 1976, v. 8, № 6, p. 889.
9. Липатов Ю. С., Шифрин В. В., Демченко С. С., Бесклубенко Ю. Д., Привалко В. П. Докл. АН УССР. Б, 1984, № 8, с. 48.
10. Рымаенко Н. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1984. 16 с.
11. McMaster L. P. Macromolecules, 1973, v. 6, № 5, p. 760.
12. McMaster L. P. Macromolecules, 1974, v. 7, № 4, p. 254.
13. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д. Докл. АН УССР. Б, 1975, № 3, с. 629.
14. Пригожин И., Дефей К. Химическая термодинамика. М.: Наука, 1966. 298 с.
15. Kwei T. K., Niski T., Roberts R. T. Macromolecules, 1974, v. 7, № 5, p. 667.
16. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
3.III.1986

УДК 541.64:542.952

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ИНГИБИТОРОВ

Иванов А. А.

Синергические эффекты при ингибиции радикальной полимеризации бинарными (в основном донорно-акцепторными) системами обусловлены главным образом высокой радикальной реакционноспособностью комплексов и других продуктов взаимодействия электронодонора, электроакцептора и радикалов роста [1–4]. При этом могут наблюдаться необычные кинетические закономерности, вплоть до превращения пероксида бензоила [5] или серной кислоты [6] в компоненты ингибирующей системы, а также появление областей критических концентраций ингибиторов или инициатора [7]. В настоящей работе рассмотрены кинетические особенности полимеризации ММА в присутствии смесей антрапена (АЦ) с фентиазином (ФТ) и олигофентиазином (ОФТ) — продуктом окислительной дегидроконденсации ФТ.

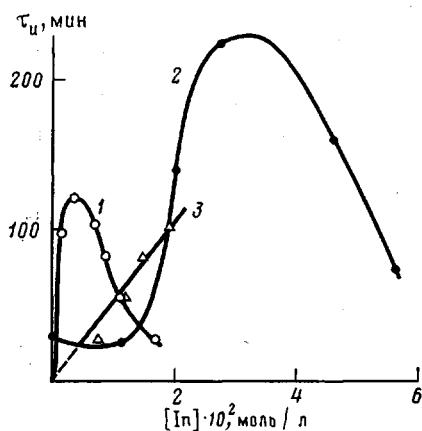
ММА очищали от ингибитора и дважды перегоняли в токе азота. Инициатор — ДАК перекристаллизовывали из метанола, т. пл. 103°. ФТ и АЦ очищали возгонкой под вакуумом, т. пл. 180° и 216° соответственно. ОФТ с $\bar{M}_n=600$ получали окислительной дегидроконденсацией ФТ в расплаве при 200°. Кинетику полимеризации в растворе хлорбензола изучали дилатометрически при 60°, объемное соотношение MMA : хлорбензол = 1 : 1, концентрация ДАК $0,61 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

На рисунке представлены зависимости индукционных периодов τ_i полимеризации MMA от концентрации ОФТ и АЦ при постоянной концентрации второго компонента смеси ОФТ — АЦ. Указанные зависимости имеют необычный экстремальный характер: синергические эффекты при увеличении концентрации ингибитора сверх оптимального значения резко уменьшаются.

Поскольку в отсутствие инициатора полимеризация в этих системах не протекает, т. е. смесь ОФТ — АЦ не инициирует полимеризацию, можно предположить, что причиной снижения τ_i после максимума является либо регенерация цепи ингибиторными радикалами, либо аномально

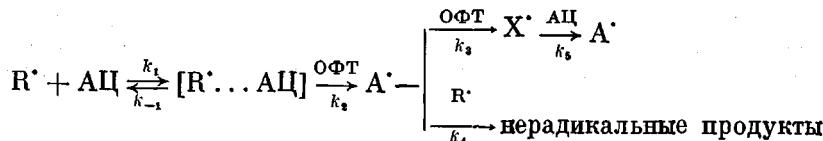
быстрый расход одного из компонентов системы. При этом в обоих случаях решающим фактором является участие в процессе второго компонента.

Как видно из рисунка, синергетические эффекты наиболее отчетливо проявляются при введении небольших добавок ОФТ в систему, содержащую АЦ. Этот эффект подобен наблюдавшемуся ранее [5] при использовании вместо АЦ хлоранила. По-видимому, и механизм синергизма в данном случае аналогичен: АЦ, являющийся слабым ингибитором, образует неустойчивые радикальные комплексы с радикалами роста, а электронодонор (ОФТ) сдвигает равновесие в сторону образования ингибиторного радикала АЦ[•] (A[•]). Не исключено, что на этой стадии ОФТ выполняет чисто катализическую роль. В дальнейшем радикал A[•] может вступать в реакцию либо со вторым радикалом роста (ингибирование), либо с мономером (регенерация цепи), либо с ОФТ с образованием электронодонорных радикалов ОФТ (X[•]). В свою очередь последние при достаточно высоких концентрациях АЦ способны образовать с ним комплекс и вновь превращаться в радикал A[•] (цепной расход АЦ). Несложно показать, что повышение вероятности регенерации цепи в конечном счете лишь замедляет увеличение τ_{ii}, но не приводит к наблюдавшимся экстремальным зависимостям τ_{ii} от концентрации ОФТ



Зависимость индукционных периодов от концентрации ОФТ (1) и АЦ (2), а также от 1/[ОФТ] (3) в присутствии 1,12·10⁻² моль/л АЦ (1, 3) и 1,6·10⁻² моль/л ОФТ (2)

или АЦ. Поэтому принципиальную схему процесса можно представить следующим образом:



Если τ_{ii} представляет собой время исчерпания АЦ, непосредственно взаимодействующего с R[•], скорость расхода АЦ можно выразить уравнением

$$-d[\text{АЦ}]/dt = k_1[R^\bullet][\text{АЦ}] + k_5[X^\bullet][\text{АЦ}] \quad (1)$$

Используя уравнения квазистационарности по концентрации R[•], X[•], A[•] и [R[•]...АЦ] в соответствии с приведенной схемой и пренебрегая (при достаточно высоких концентрациях ОФТ) реакцией обратимого распада радикального комплекса [R[•]...АЦ], преобразуем уравнение (1)

$$-d[\text{АЦ}]/dt = \frac{w_{ii}}{2} + \frac{k_1 k_3}{k_4} [\text{ОФТ}][\text{АЦ}] \quad (2)$$

Если ОФТ в результате реакций с A[•] и АЦ сохраняет способность к дальнейшему взаимодействию с A[•], его концентрацию в первом приближении можно принять постоянной. Поскольку максимально возможное значение τ_{ii} (с учетом гибели двух радикалов роста на молекуле АЦ) равно 2[AЦ]₀/w_{ii}, то при [АЦ]₀=1,12·10⁻² моль/л экспериментально наблюдаемое максимальное значение τ_{ii} составит лишь 8% от теоретического. Следовательно, k₁k₃[ОФТ][АЦ]/k₄ ≈ w_{ii}/2, и правой ветви зависи-

мости τ_n от [ОФТ] должно отвечать уравнение

$$\tau_n \approx \frac{k_4 \ln[A\bar{C}]_0}{k_1 k_3 [OFT]} \quad (3)$$

Это выражение удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами (рисунок, прямая 3).

Повышение концентрации АЦ при неизменной высокой концентрации ОФТ сначала, в соответствии с уравнением (3), сопровождается повышением τ_n (рисунок, кривая 2), однако в дальнейшем все в большей степени проявляется уменьшение [ОФТ] вследствие реакций с А' и АЦ, что приводит к снижению τ_n .

Таким образом, экстремальные зависимости τ_n от концентрации компонентов бинарной смеси ОФТ – АЦ обусловлены, по-видимому, протеканием побочного радикального цепного процесса расхода ингибиторов.

Следует отметить, что замена ОФТ на ФТ приводит к почти полной потере синергических эффектов. Так, при $[A\bar{C}]_0 = 2,81 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $[FT]_0 = 5,02 \cdot 10^{-2}$ моль/л период торможения (при возрастающей скорости полимеризации) равнялся 9 мин, а скорость полимеризации на стационарном участке кинетической кривой составила 0,7 от скорости в отсутствие ФТ. В данном случае, вероятно, для ингибирования помимо донорно-акцепторного взаимодействия необходимо, чтобы электронодонор был способен отрывать атом Н от радикала R – АЦ', что не реализуется при использовании ФТ, но осуществляется в системе ОФТ – АЦ, где молекулы ОФТ, содержащие участки с хинониминной структурой, способны присоединять радикалы и выполнять роль переносчиков атомов водорода.

Если вместо ОФТ используется олигодифениламин (ОДФА) — продукт окислительной конденсации дифениламина с $M_n = 1,5 \cdot 10^3$, в молекулах которого содержатся участки с хинониминной структурой [8], то при $[A\bar{C}]_0 = 2,81 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $[ODFA]_0 = 0,67 \cdot 10^{-2}$ моль/л τ_n составляет 4 мин, а начальная скорость полимеризации на стационарном участке составляет 0,4 (0,65 при $[ODFA]_0 = 0,134 \cdot 10^{-2}$ моль/л) от скорости полимеризации в отсутствие ОДФА. Эти данные указывают на то, что в рассмотренных системах значительные ингибирующие эффекты имеют место при сочетании обоих факторов — высокой электронодонорной способности одного из компонентов и его способности выполнять роль переносчика атома водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yassin A. A., El-Reedy A. M. *Europ. Polymer J.*, 1973, v. 9, № 7, p. 657.
2. Yassin A. A., Rizk N. A. *Brit. Polymer J.*, 1977, v. 9, № 4, p. 322.
3. Yassin A. A., Dizk N. A. *Polymer*, 1978, v. 19, № 1, p. 57.
4. Иванов А. А., Лысенко Г. М., Жулина И. Н. *Кинетика и катализ*, 1985, т. 26, № 2, с. 275.
5. Иванов А. А., Воробьева Н. И., Каданцева А. И., Берлин А. А., Сорокина В. Н., Гладкова Л. Г. В кн.: *Химия и технология органических производств*. М., 1978, т. 8, вып. 2, с. 65.
6. Иванов А. А., Лысенко Г. М., Каданцева А. И., Жулина И. Н., Шмелькова Т. Н., Берлин А. А. Высокомол. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 689.
7. Иванов А. А., Романович Ю. К. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 11, с.
8. Berlin A. A., Ivanov A. A., Mirovortzev I. I. *J. Polymer Sci.*, C, 1973, v. 40, № 1, p. 175.

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

Поступила в редакцию
5.III.1986