

ЛИТЕРАТУРА

1. Berg S., Krone V., Ringsdorf H. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1986. В. 7. № 6. С. 381.
2. Богатский А. В. // Тез. докл. V конф. соц. стран по жидким кристаллам. Т. 1. Ч. 1. Одесса, 1983. С. 4.
3. Lehn J.-M., Malthete J., Levelut A.-M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. № 24. Р. 1794.
4. Bilibin A. Yu., Tenkovets A. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. В. 6. № 2. С. 209.
5. Волкова М. С., Киселева Т. М., Котон М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 10. С. 743.
6. Котон М. М., Киселева Т. М., Лайус Л. А., Романова М. С., Николаева С. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 6. С. 428.
7. Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В., Пастушок В. Н., Галатина А. И., Богатский А. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 1. С. 155.
8. Зуев В. В., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 27. № 6. С. 440.
9. Bilibin A. Yu., Tenkovets A. V., Piraner O. N., Pashkovsky E. E., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. 1985. V. 186. № 6. Р. 1575.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3.XI.1987

УДК 541.64:542.952:546.226

ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Кожевников Н. В.

Серная кислота, являясь одним из реагентов при синтезе акриловых и метакриловых мономеров, может интенсифицировать их преждевременную полимеризацию иdezактивировать многие известные стабилизаторы [1, 2]. Поэтому проблема ингибиции полимеризации в присутствии серной кислоты весьма актуальна.

В данной работе изучены кинетические закономерности ингибиованной ароматическим амином — диметилди(*n*, β -нафтиламинофенокси)силикатом полимеризации MMA в присутствии серной кислоты.

Очистка исходных веществ и методика эксперимента описаны в работе [2].

Высокая активность указанного ароматического амина при ингибиции блочной полимеризации акриловых мономеров, содержащих растворенный кислород воздуха, была показана ранее [3]. Он эффективно ингибитирует полимеризацию MMA на воздухе и в присутствии серной кислоты, причем зависимость индуционных периодов τ от концентрации ингибитора $[I_p]$ носит ярко выраженный нелинейный характер (рис. 1). В работе [3] отмечалось, что при полимеризации на воздухе в отсутствие вещественного инициатора основным источником первичных радикалов являются полимерные пероксиды. Особенно это относится к полимеризации в присутствии серной кислоты, которая, по данным работы [2], значительно увеличивает скорость распада полипероксидов, образующихся при полимеризации метил- и бутилакрилата на воздухе. Аналогичные эффекты обнаружены нами при полимеризации MMA. В присутствии серной кислоты увеличивается скорость инициирования полимеризации из-за распада полипероксидов w_i' (вплоть до $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 30 \text{ об. \%}$, когда MMA и H_2SO_4 находятся в растворе в мольном соотношении 1 : 1), а также отношение констант скорости $k_p/k_o^{1/2}$. Указанные величины в присутствии серной кислоты найдены экспериментально (рис. 2) из сравнения скоростей полимеризации w_1 и w_2 при двух различных концентрациях инициатора ДАК по уравнениям

$$w_i' = \frac{w_1^2}{w_2^2 - w_1^2} 2fk_{\text{расп}}([ДАК]_2 - [ДАК]_1) - 2fk_{\text{расп}}[ДАК]_1$$

$$\frac{k_p}{k_o^{1/2}} = \frac{1}{[M]} \left(\frac{w_2^2 - w_1^2}{2fk_{\text{расп}}([ДАК]_2 - [ДАК]_1)} \right)^{1/2},$$

которые справедливы при условии, что $[H_2SO_4] \leq 3 [M]$, когда наблюдается только квадратичный обрыв полимерных радикалов [2]. ($k_{\text{рас}} -$ константа скорости реакции распада ДАК, $f -$ эффективность инициирования.)

Сопоставление экспериментальных данных, полученных на воздухе и в бескислородных условиях, показало, что увеличение скорости инициирования полимеризации в присутствии серной кислоты в основном обусловлено ускорением распада полипероксидов. Этот распад происхо-

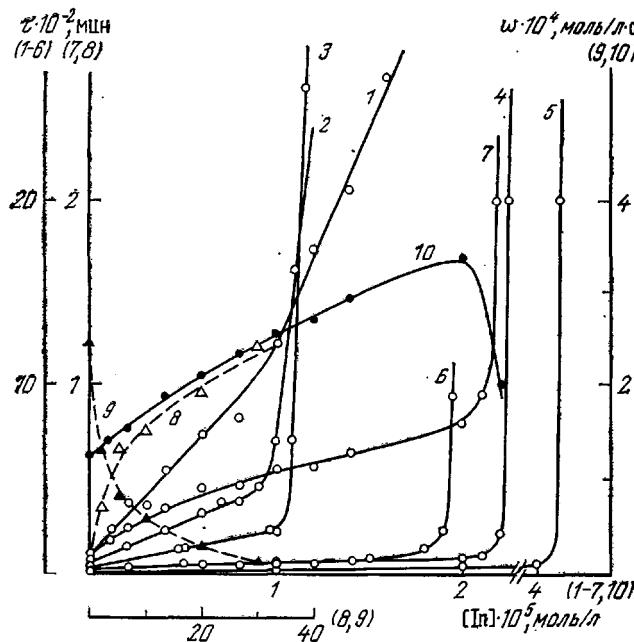


Рис. 1. Зависимости индукционного периода (1–8) и стационарной скорости (9, 10) термической (1–7, 10) и инициированной ДАК ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (8, 9) полимеризации MMA в воздухе (1–7, 10) и в бескислородных условиях (8, 9) при различном содержании серной кислоты от концентрации ингибитора при 60° . $[H_2SO_4] = 2$ (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4, 7–10), 30 (5) и 40 об.% (6)

дит и во время индукционного периода ингибиранной полимеризации и может рассматриваться как вырожденное разветвление. Анализ кинетической схемы, учитывающей распад полимерных пероксидов (Π), показал существование критической концентрации ингибитора $[In]_{\text{кр}}$ [3]

$$[In]_{\text{кр}} = \alpha k_2 [M] / \mu k_{\text{ин}}$$

Скорость расходования ингибитора в этом случае подчиняется уравнению

$$-d [In] / dt = (w_i + \alpha k_3 [\Pi]) / \mu,$$

где $k_{\text{ин}}$, k_2 и k_3 — константы скорости реакций ингибиования, роста окислительной полимеризации и распада полипероксидов; μ — стехиометрический коэффициент ингибиования; α — эффективность инициирования пероксидом.

Кинетические характеристики ингибиранной полимеризации зависят от условий проведения реакции. На рис. 1 приведены концентрационные зависимости индукционных периодов при различном содержании серной кислоты. Оказалось, что величина критической концентрации ингибитора в области 0–30 об.% увеличивается с ростом концентрации кислоты, а затем начинает падать (рис. 2). Серная кислота влияет и на резкость перехода через критическую концентрацию. Определяющим здесь

будет соотношение между величинами скорости инициирования окислительной полимеризации w_n и скорости распада полимерных пероксидов. Увеличение последней с ростом концентрации серной кислоты приводит к появлению очень резкого излома на кривой зависимости τ от $[In]$ (рис. 1).

Из сопоставления скорости расходования ингибитора $\Delta [In]/\Delta \tau$ при $[In] < [In]_{kp}$ с величиной w_n' можно оценить влияние серной кислоты на

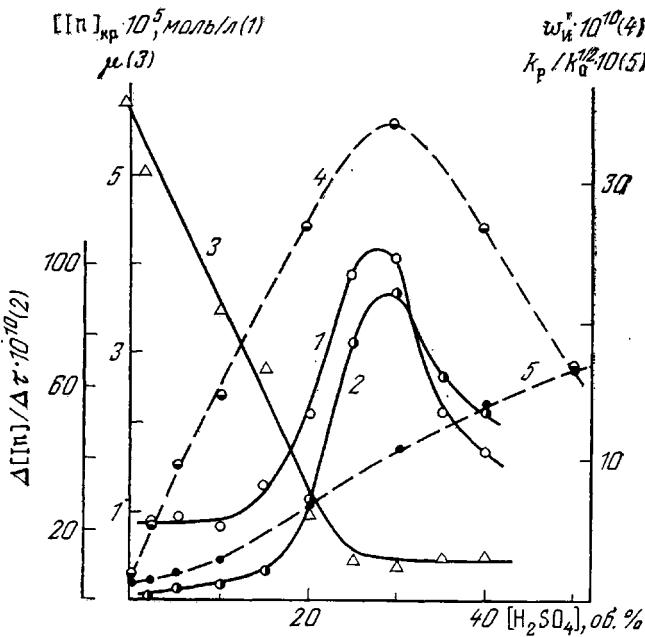
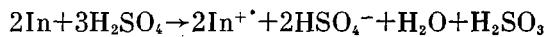


Рис. 2. Зависимости критической концентрации ингибитора (1), скорости его расходования (2), стехиометрического коэффициента ингибирования (3), скорости инициирования полипероксидами (4) и отношения констант скорости $k_p/k_0^{1/2}$ (5) при полимеризации MMA на воздухе от концентрации серной кислоты при 60°

стехиометрический коэффициент ингибирования, который уменьшается в ее присутствии (рис. 2). Поскольку w_n' превышает среднюю скорость образования радикалов во время индукционного периода, μ должно уменьшаться еще более резко. Уменьшение стехиометрического коэффициента ингибирования может быть связано с частичной дезактивацией ингибитора или с изменением его природы вследствие взаимодействия с кислотой. Методом ЭПР в растворах исследуемого амина, содержащих серную кислоту, обнаружены продукты радикальной природы, в частности зафиксирован спектр, состоящий из четырех линий с соотношением интенсивностей 1:2:2:1, и с g -фактором, близким к двум. Такой спектр ЭПР может быть обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с атомом азота и атомом водорода при $\Delta H_p^{(N)} = \Delta H_p^{(H)}$. Следовательно, можно предположить превращение амина в катион-радикал по реакции



Эта реакция характерна для некоторых углеводородов, причем катион-радикалы присутствуют в растворе в небольших количествах наряду с диамагнитными протонированными аддуктами [4]. При нагревании раствора в течение индукционного периода интенсивность сигнала ЭПР вначале увеличивается вследствие постепенного образования радикала, затем уменьшается и после полного исчезновения сигнала начинается полимеризация. Данные электронной спектроскопии свидетельствуют о том, что

в зависимости от соотношения концентраций MMA и H_2SO_4 , амин превращается в различные продукты. Величина сигнала ЭПР при этом также изменяется. Превращение ароматического амина в стабильный катион-радикал придает ему способность ингибировать полимеризацию и в отсутствие кислорода, что действительно было обнаружено, хотя и с менее продолжительными периодами индукции, чем при полимеризации на воздухе (рис. 1). Зависимость периода индукции, как и величины сигнала ЭПР, от концентрации кислоты носит экстремальный характер с максимумом при 20 об.% H_2SO_4 .

По окончании индукционных периодов полимеризация в бескислородных условиях протекает со стационарной скоростью, которая уменьшается с ростом начальной концентрации ингибитора (рис. 1). Это, по-видимому, обусловлено торможением реакции продуктами взаимодействия полимерных радикалов с катион-радикалами, что подтверждается соответствием экспериментальных данных уравнению, связывающему зависимость приведенной скорости полимеризации с концентрацией замедлителя [5].

В отличие от бескислородных условий в присутствии кислорода воздуха скорость полимеризации, устанавливающаяся после окончания действия ингибитора, вначале растет, достигает максимального значения при начальной концентрации ингибитора, близкой к критической, а затем уменьшается (рис. 1). Увеличение стационарной скорости, вероятно, обусловлено накоплением продуктов ингибирования — гидропероксидов, которые в присутствии серной кислоты могут распадаться с более высокой скоростью, чем пероксиды [6]. Константа скорости инициирования полимеризации гидропероксидами k_{in} , как и пероксидами, увеличивается с ростом H_2SO_4 , достигая максимального значения ($\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) при 30 об.% H_2SO_4 . Эта величина была найдена из сопоставления стационарных скоростей ингибированной w и неингибированной w_0 полимеризации по уравнению

$$(w/w_0)^2 - 1 = k_{in}[In]/w_0'$$

Снижение стационарной скорости полимеризации при $[In] > [In]_{kp}$ по-видимому, обусловлено расходованием пероксидов и гидропероксидов за время индукционного периода, который в этой области концентраций ингибитора резко возрастает.

Если в процессе ингибирования образуются продукты, способствующие инициированию полимеризации, то это должно отразиться на форме зависимости τ от $[In]$. Действительно, как видно из рис. 1, при достаточно больших концентрациях кислоты индукционные периоды при увеличении концентрации ингибитора вначале растут во все меньшей степени и только после достижения критической концентрации резко увеличиваются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абу-эль-Хаир Б. М., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 4. С. 831.
2. Кожевников Н. В., Трубников А. В., Степухович А. Д., Ларина Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 687.
3. Гольдфайн М. Д., Кожевников Н. В., Трубников А. В., Скрипко Л. А., Степухович А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 268.
4. Герсон Ф. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения. М., 1973. С. 214.
5. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. М., 1960. С. 300.
6. Pistoia G., Voso M. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 7. P. 1811.