

УДК 541.64:542.952

© 1991 г. И. А. Матвеева, И. И. Жураковская, Н. Н. Творогов

**О КОМПЛЕКСНОМ ПОДХОДЕ
К ПРОБЛЕМЕ ЖИЗНеспОСОБНОСТИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.
СПЕЦИФИКА ПРИМЕНЕНИЯ СЛАБЫХ АНТИОКСИДАНТОВ**

Рассмотрена проблема обеспечения жизнеспособности полимеризационноспособных соединений в совокупности с проблемой их переработки. Проанализированы кинетические параметры, характеризующие реакцию полимеризации полимеризационноспособных соединений в условиях хранения и переработки мономеров. Возможность реализации комплексного подхода к решению проблемы жизнеспособности и переработки полимеризационноспособных соединений показана на примере использования слабых антиоксидантов. Увеличение концентрации антиоксиданта повышает устойчивость мономера к полимеризации при хранении, а уменьшение его эффективности облегчает переработку. Показана возможность оптимизации решения проблем обеспечения жизнеспособности и переработки мономеров. Оценены значения констант, характеризующих процесс окислительной полимеризации метилметакрилата, ингибираванной некоторыми слабыми антиоксидантами, значения их стехиометрических коэффициентов. Установлена зависимость значений стехиометрического коэффициента антиоксидантов от их концентрации и скорости инициирования.

При стабилизации полимеризационноспособных соединений (ПСС) основное внимание уделяется увеличению индукционного периода реакции и снижению глубины превращения мономера в условиях хранения. Согласно теории [1, 2], эти параметры определяются уравнениями

$$t = \mu [X]_0 / V_i \quad (1)$$

$$([M]_0 - [M]_t) / [M]_0 = 1 - ([X]_t / [X]_0)^{k_4/k_7} \quad (2)$$

Здесь V_i – скорость инициирования; $[M]_0$, $[M]_t$, $[X]_0$, $[X]_t$ – начальные и текущие концентрации мономера и ингибитора; μ – его стехиометрический коэффициент; k_4 и k_7 – константы скоростей реакций роста и ингибирования $R' + M \rightarrow R'$ и $R' + X \rightarrow X'$ или $RO_2^{\cdot} + M \rightarrow R'$ и $RO_2^{\cdot} + X \rightarrow X'$ в зависимости от того, протекает ли процесс в отсутствие или в присутствии кислорода. Из уравнения (2) видно, что чем ниже отношение констант k_4/k_7 , тем меньше глубина превращения мономера за время практически полного расходования ингибитора. Именно поэтому поиск и синтез эффективных ингибиторов были и остаются до настоящего времени основными направлениями многочисленных исследований, посвященных ингибированию радикально-ценных процессов.

Известно, что использование эффективных ингибиторов для стабилизации ПСС, обеспечивая высокую жизнеспособность мономеров, часто ведет к нежелательным явлениям при их переработке. Действительно, если продолжительность хранения мономера t_{xp} (время от момента стабилизации до момента его переработки в полимер) много меньше его жизнеспособности t_{ik} (максимально возможного времени хранения), то для прекращения действия ингибитора инициатором и снижения индукционного периода реакции возникает необходимость предварительного удаления ингибитора непосредственно перед полимеризацией или существенного повышения скорости инициирования в процессе переработки. По-

следнее неизбежно ведет к снижению ММ образуемого полимера, к нарушению изотермичности блочной полимеризации и к снижению качества полимерного изделия.

Таким образом, рассматривая проблему ингибиования преждевременной полимеризации в совокупности с проблемой переработки мономеров, а также принимая во внимание трудности, возникающие при удалении ингибитора из мономера, и неизбежные при этом потери последнего, заметим, что общепринятый традиционный путь стабилизации мономеров в процессе их хранения на воздухе, хотя и прост в практическом исполнении, вряд ли может считаться рациональным в экономическом и экологическом отношениях.

Попыткой комплексного решения проблемы жизнеспособности и переработки ПСС является использование для их стабилизации нерастворимых полимерных ингибиторов [3, 4]. Хотя в этом случае упрощается процесс очистки мономера от ингибитора за счет обычной фильтрации, остается проблематичной эффективность действия ингибитора из-за неравномерного распределения его в объеме мономера.

С учетом того, что ПСС хранятся на воздухе в присутствии кислорода, являющегося эффективным акцептором алкильных радикалов, на наш взгляд, совокупное решение задач стабилизации и переработки следует искать не на базе классической теории ингибиованной полимеризации [2], а на основе теории окислительной полимеризации, ингибиованной кислородом и антиоксидантами, как соингибиторами кислорода [1, 5].

При этом, наряду с индукционным периодом реакции и глубиной превращения мономеров при хранении, необходимо учитывать также индукционный период и скорость полимеризации в процессе их переработки. Кроме того, из-за окисления мономера и перераспределения концентрации кислорода по высоте слоя жидкости в качестве параметра, характеризующего условия хранения и переработки ПСС, целесообразно учитывать также и критическую высоту слоя мономера l_{kp} от границы раздела фаз жидкость – воздух, ниже которой реакция полимеризации рано или поздно переходит из режима открытой по кислороду системы в закрытую.

Согласно теории ингибиованной окислительной полимеризации [1, 5], индукционный период реакции в условиях хранения мономера определяется уравнением (1). Глубина превращения мономера относительно расходования ингибитора определяется уравнением (2) или более точно уравнением

$$\frac{\Delta[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{[X]_t}{[X]_0} \right)^{k_4/k_7} - \left(\frac{1}{1-k_4/k_7} \right) \left(\frac{[X]_0}{[M]_0} \right) \left[\frac{[X]_t}{[X]_0} - \left(\frac{[X]_t}{[X]_0} \right)^{k_4/k_7} \right] \quad (3)$$

При $[X] > [X]_0$ (4)

$$[X] > [X]_0 \cong (V_n k_5')^{1/2} / (1 + \lambda) k_7, \quad (4)$$

выше которого реакция переходит из режима неингибиированной в режим ингибиованной окислительной полимеризации, индукционный период реакции в закрытой системе, характеризующей условия переработки мономеров, определяется уравнением [1]

$$t_3 = (1 + \lambda) k_7 [X]_0 [O_2]_0 / (k_4 [M]_0 + (1 + \lambda) k_7 [X]_0) V_n \quad (5)$$

Здесь $[O_2]_0$ – начальная концентрация кислорода в мономере; k_5' , k_4 и k_7 – соответственно константы скорости реакции взаимодействия перекисных радикалов друг с другом, с мономером и антиоксидантом; λ – доля реакции смешанного обрыва цепей $R^\cdot + X^\cdot \rightarrow P$ от общей скорости гибели радикалов X. Отметим, что уравнение (5) строго справедливо при $[X] \geq 3,16[X]_0$, и получено при предположении, что радикалы ингибитора не регенерируют кинетическую цепь [1, 5]. Поскольку это может быть и не так, уравнение (5) представим в более общем виде

$$t_3 = \mu k_7 [X]_0 [O_2]_0 / (k_4 [M]_0 + \mu k_7 [X]_0) V_n \quad (5a)$$

Здесь μ характеризует собой интегральный стехиометрический коэффициент, мгновенная величина которого равна $\mu = (1-q)(1+\lambda)$; q и λ — мгновенные значения вероятности реакций регенерации и смешанного обрыва цепей с участием радикалов X^\cdot .

Критическую толщину слоя l_{kp} при $[X] < [X]_1$ можно оценить как

$$l_{kp} \approx 1,4 \sqrt{\frac{D [O_2]_0}{V_{O_2}} \left(1 - \frac{[O_2]_{kp}}{[O_2]_0} \right)} \approx 1,4 (Dt_{3[X] \rightarrow 0})^{1/2} \quad (6)$$

При $0 \leq [X] \leq \infty$

$$1,4 (Dt_{3[X] \rightarrow \infty})^{1/2} < l_{kp} < 1,4 (Dt_{3[X] \rightarrow 0})^{1/2} \quad (7)$$

Здесь V_{O_2} — скорость расходования кислорода в реакции окислительной полимеризации; $[O_2]_{kp}$ — критическая концентрация кислорода, при которой происходит переход полимеризации из режима ингибиранной реакции в режим не ингибиранной кислородом полимеризации; D — коэффициент диффузии кислорода в мономере.

Если антиоксидант или продукты его окисления не влияют на процесс полимеризации в отсутствие кислорода, то скорость реакции в постиндукционном периоде оценивается по общезвестной формуле

$$w_n = k_2 [M]_0 V_n^{1/2} / k_5^{1/2}, \quad (8)$$

где k_2 и k_5 — константы скоростей роста и квадратичного обрыва цепей с участием алкильных радикалов R^\cdot .

Анализируя указанные выше параметры, можно наметить [1, 5] два пути рационального решения проблемы стабилизации ПСС, обеспечивающие одновременно сравнительно высокую жизнеспособность мономеров при хранении и сравнительно легкую перекрываемость действия ингибитора инициатором без предварительного удаления ингибитора. Один из них заключается в использовании высоких концентраций малоэффективных ингибиторов [6]. Применение высоких концентраций этого класса соингибиторов кислорода способствует повышению жизнеспособности мономера. Снижение же значения константы скорости реакции ингибиравания k_7 облегчает выполнимость условия $k_4[M] > k_7[X]$ и, следовательно, ведет к снижению индукционного периода реакции при переработке мономера. Другой путь заключается в использовании небольших концентраций эффективных ингибиторов с одновременным введением добавок, восстанавливающих окисленную форму антиоксиданта до исходного состояния [6, 7].

В данной работе рассматриваются особенности действия и принципиальная возможность практического использования слабых антиоксидантов.

Метилметакрилат (ММА) очищали от ингибитора, как в работе [8]. Мономер в условиях эксперимента представлял собой кинетически чистый продукт. Инициаторы ДАК и перекись бензоила (ПБ) очищали перекристаллизацией из раствора в этаноле. В качестве соингибиторов кислорода использовали ортооксихинолин (ООХ) и дихлороксихинолин (ДХОХ). Полимеризацию в закрытой системе в присутствии растворенного в мономере кислорода проводили в стеклянных дилатометрах обычного типа. Проводили также опыты по определению индукционного периода и глубины окисления мономера.

Типичные данные, характеризующие процесс окислительной полимеризации MMA в закрытой системе для различных концентраций ООХ, представлены на рис. 1. Видно, что вплоть до $[X] \approx 0,1$ моль/л ингибитор и продукты его окисления не оказывают заметного влияния на скорость полимеризации в постиндукционном периоде реакции.

На рис. 2 представлена зависимость продолжительности индукционного периода реакции в закрытой системе от концентрации антиоксиданта и скорости инициирования. При концентрации ингибитора, меньшей $[X]_1$, продолжительность индукционного периода фактически не зависит от количества содержащегося в мономере антиоксиданта и подчиняется уравнению Шульца [9]

$$t_{3, \text{ш}} = (k_5')^{1/2} [O_2]_0 / k_4 [M]_0 V_n^{1/2}. \quad (9)$$

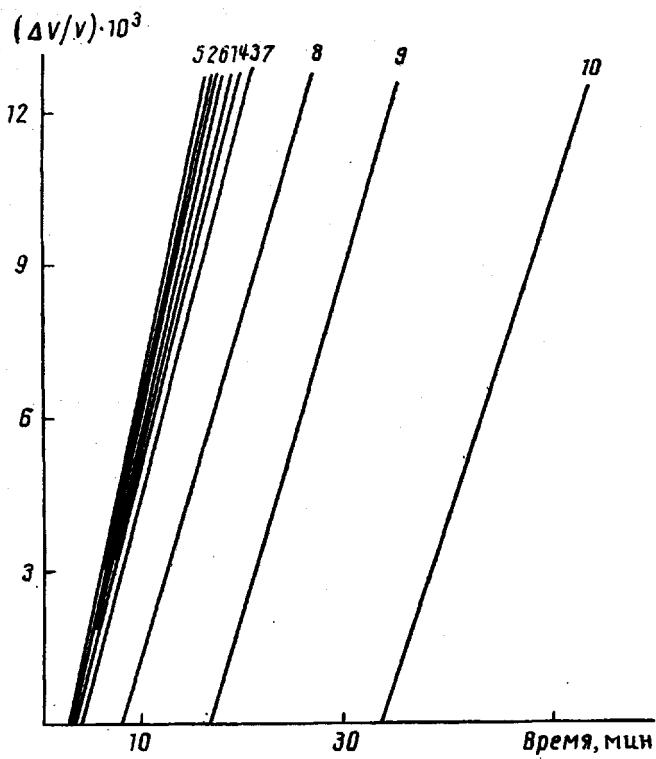


Рис. 1. Кинетика полимеризации ММА при 76° и $[ПБ]=5,44 \cdot 10^{-3}$ моль/л в закрытой системе в присутствии ООХ. $[ООХ]=0$ (1); $1,18 \cdot 10^{-5}$ (2); $3,47 \cdot 10^{-5}$ (3); $1,06 \cdot 10^{-4}$ (4); $2,94 \cdot 10^{-4}$ (5); $9,34 \cdot 10^{-4}$ (6); $2,75 \cdot 10^{-3}$ (7); $1,03 \cdot 10^{-2}$ (8); $3,29 \cdot 10^{-2}$ (9); $9,65 \cdot 10^{-2}$ моль/л (10)

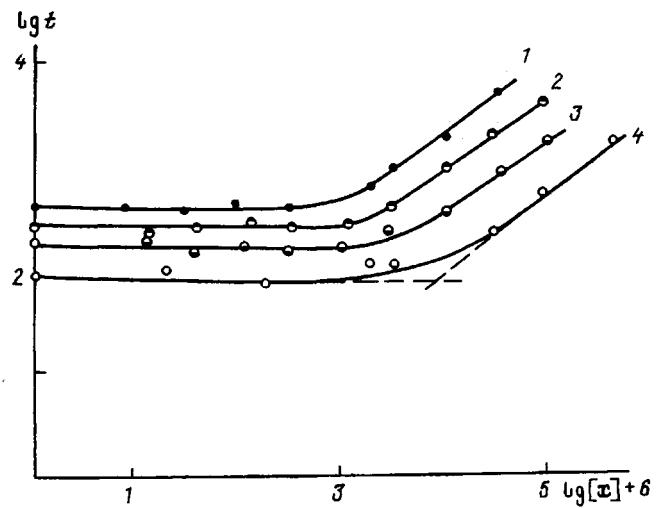


Рис. 2. Зависимость периода индукции реакции полимеризации ММА от концентрации ООХ и скорости инициирования при 76° в закрытой системе. $V_n=5,87 \cdot 10^{-9}$ (1); $2,42 \cdot 10^{-8}$ (2); $7,89 \cdot 10^{-8}$ (3); $3,28 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с (4)

При $[X] > [X]_1$ значения t_3 удовлетворительно подчиняются уравнению (5). Это подтверждается $1/t_3 \sim V_n^{1/2}$ при $[X] \leq 0,31[X]_1$ и $1/t_3 \sim \bar{V}$ при $[X] \geq 3,16[X]_1$ (рис. 3). Полученные результаты позволяют оценить значения $(k'_5)^{1/2}/k_4$ и $\mu k_7/k_4$. С учетом того, что растворимость кислорода в ММА близка к $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л [5, 8–10], значения $(k'_5)^{1/2}/k_4$, определенные по формуле (9) и из тангенса угла наклона зависимости $1/t_3=f(V_n)^{1/2}$ (рис. 3, прямая 1) для 76°, оказались равными ~ 244 (моль·с/л) $^{1/2}$. Значе-

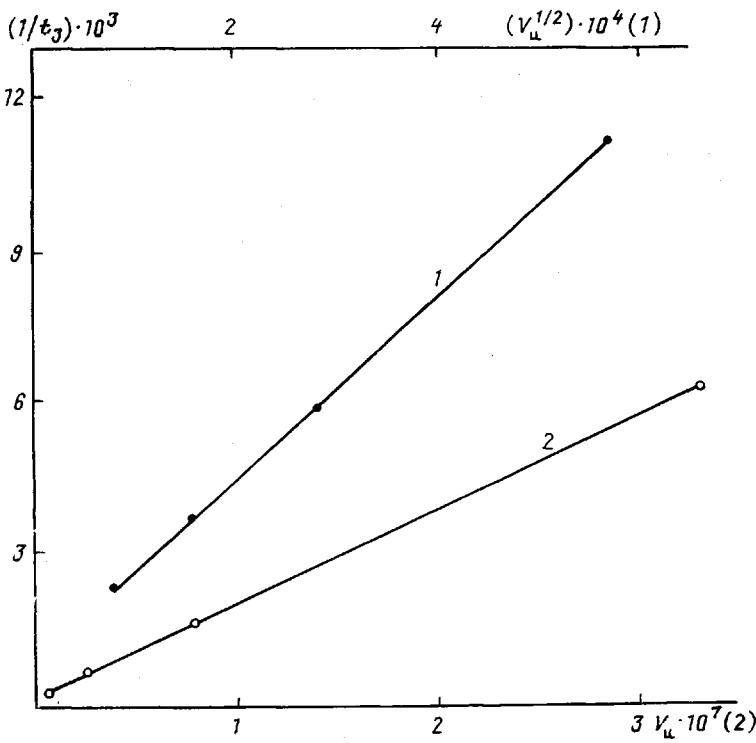


Рис. 3. Зависимость индукционного периода реакции ингибиранной окислительной полимеризации MMA при 76° в закрытой системе от скорости инициирования. Инициатор – ПВ, ингибитор – ООХ. 1: $1/t_0 = f(V_u)^{1/2}$ при $[X] \leq 0,31 [X]_1$. 2: $1/t_0 = f(V_u)$ при $[X] \geq 3,16 [X]_1$ ($[X]_1 = 1,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

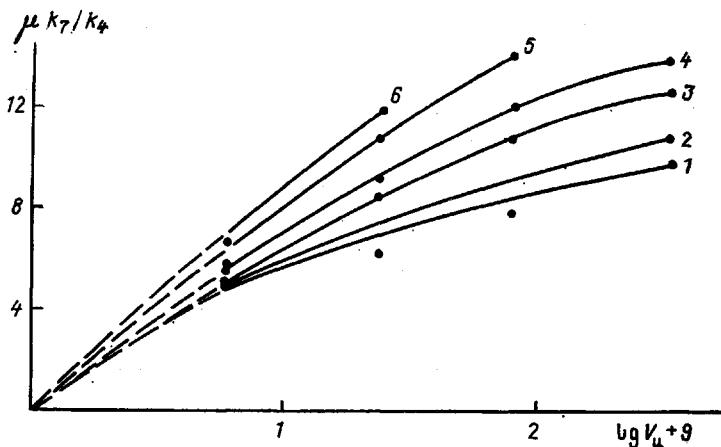


Рис. 4. Зависимость $\mu k_7 / k_4$ от скорости инициирования при 76° и $[OOX] = 3,16 \cdot 10^{-1}$ (1); 10^{-1} (2); $3,16 \cdot 10^{-2}$ (3); $2 \cdot 10^{-2}$ (4); 10^{-2} (5); $6,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л (6)

ния $\mu k_7 / k_4$, оцененные из значений t_0 по формуле (5а), приведены для различных значений $[X]$ и V_u в табл. 1. В этой же таблице для тех же концентраций ингибитора, больших $3,16 [X]_1$, приводятся значения брутто-констант $\mu k_7 / (k_5')^{1/2}$, полученные из отношений $\mu k_7 / k_4$ и $(k_5')^{1/2} / k_4$.

Оценено также значение нижнего предела концентраций антиоксиданта по точке пересечения продолжения прямолинейного отрезка функции $\lg t = f \lg [X]$ на горизонтальном участке $0 \leq [X] \leq [X]_1$ и касательной, проведенной к этой зависимости в точке наибольшего изменения ее отно-

Таблица 1

Значения брутто-констант $\mu k_t/k_4$ и $\mu k_t/(k_s')^{1/2}$ для различных концентраций ООХ и скоростей инициирования

$V_i \cdot 10^3$, моль/л·с	[X] · 10 ³ , моль/л	$\mu k_t/k_4$	$\mu k_t/(k_s')^{1/2} \cdot 10^2$
5,87	32	4,9	2,0
	10	5,6	2,3
	3,02	9,0	3,7
	2,81 *	8,6	3,5
	0,9 **	21,0	8,6
24,2	89	6,2	2,5
	29	8,8	3,6
	10	11,2	4,6
	5,7 *	11,8	4,9
	1,8 **	21,2	8,7
79	96,5	7,8	3,2
	33	10,8	4,4
	10	14,3	5,8
	8,85 *	14,1	5,8
	2,80 **	24,4	10,0
328	437	9,5	3,9
	92	11,0	4,5
	30	12,9	5,3
	23 *	13,0	5,3
	7,25 **	19,2	7,9

* Значения 3,16[X].

** Значения [X].

сительно [X] (рис. 2). Значения [X]₁ позволили оценить отношения $\mu k_t/(k_s')^{1/2}$ и $\mu k_t/k_4$ и для более низких концентраций [X], чем это возможно по уравнению (5а), а именно для концентраций, начиная с которых наблюдается ингибирующее действие антиоксиданта. Полученные таким образом значения брутто-констант $\mu k_t/k_4$ и $\mu k_t/(k_s')^{1/2}$ оказались зависящими от концентраций антиоксиданта и скоростей инициирования. На наш взгляд, это связано только с изменением значений μ с ростом концентрации [X] и V_i . Действительно, если не привлекать гипотезы о горячих радикалах [11], то строгий анализ ингибированной полимеризации [12] показывает, что в отличие от существующего представления [13] стехиометрические коэффициенты ингибиторов, способных к двустадийному взаимодействию с радикалами, не имеют строго фиксированного значения; наряду с природой ингибитора и мономера значения их определяются также и условиями эксперимента — концентрацией ингибитора, мономера, скоростью инициирования и температурой. При этом сам характер зависимости $\mu=f([X], V_i, T)$ определяется только природой ингибитора и мономера.

Применительно к ООХ данные показывают, что значение μ при фиксированной концентрации антиоксиданта возрастает с ростом скорости инициирования, а при фиксированном значении V_i падает с ростом концентрации X, стремясь в обоих случаях к некоторому постоянному значению — максимальному в первом и минимальному во втором (табл. 1, рис. 4 и 5). Заметим также, что при $V_i \geq 3,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с с ростом концентрации X, начиная с $X=[X]_1 \approx 7 \cdot 10^{-3}$ вплоть до $[X] \approx 4,4 \cdot 10^{-1}$ моль/л, наблюдается практически двукратное уменьшение отношений $\mu k_t/k_4$ и $\mu k_t/(k_s')^{1/2}$ соответственно с 19,2 и 7,9 до 9,5 и 3,9. С учетом того, что $\mu=(1-q)(1+\lambda)$, эти факты указывают: при низких скоростях инициирования полимеризации MMA в присутствии O₂ и ООХ наблюдается заметный вклад реакции регенерации цепей радикалами антиоксиданта. Особенно наглядно это видно из рис. 4, представляющего собой как бы пучок исходящих из нуля запределяющихся кривых. Об этом свидетельствует

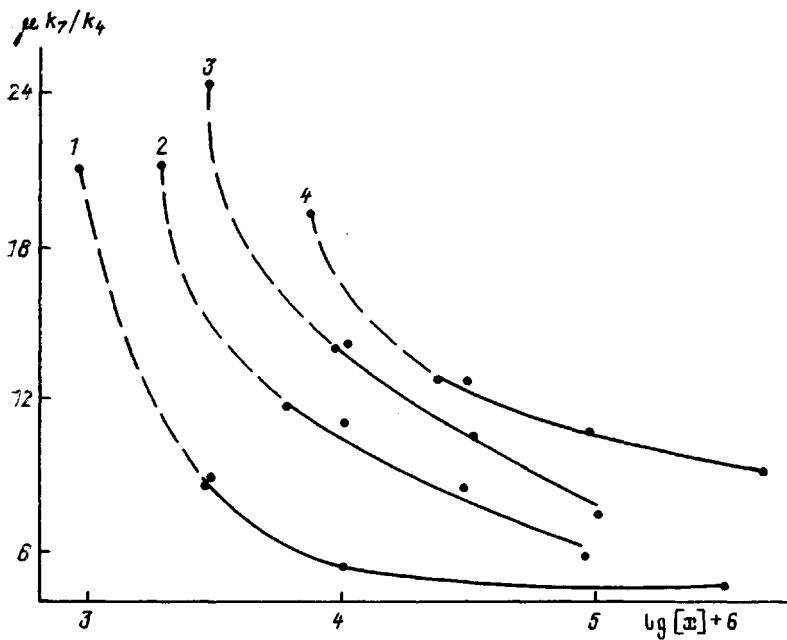


Рис. 5. Зависимость $\mu k_7/k_4$ от концентрации антиоксиданта при 76° и $V_0 = 5,87 \cdot 10^{-9}$ (1); $2,42 \cdot 10^{-8}$ (2); $7,89 \cdot 10^{-3}$ (3); $3,28 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с (4)

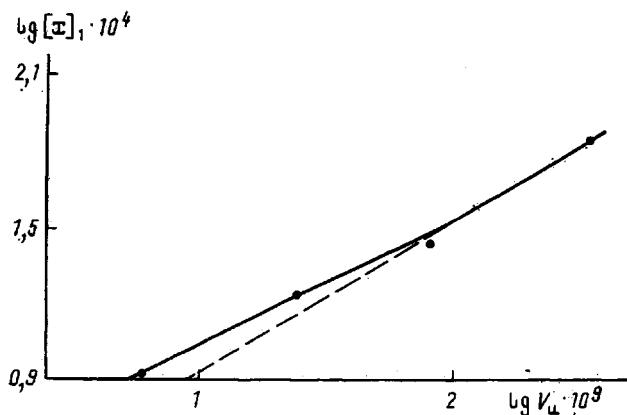


Рис. 6. Порядок нижнего предела концентраций ООХ по скорости инициирования при 76°

и тенденция снижения порядка значений нижнего предела $[X]_1$ по скорости инициирования от $\sim 0,5$ при $V_0 = 3,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с до $\sim 0,4$ при $V_0 = 5,9 \cdot 10^{-9}$ моль/л·с (рис. 6). Именно при регенерации цепей радикалами X' следует ожидать увеличения значений $[X]_1$.

Что касается оценки значений q и λ , то из приведенных данных ясно, что при $V_0 \rightarrow 0$, $q \rightarrow 1$. С учетом того, что при $V_0 \geq 3,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с значения $\mu k_7/k_4$ и, следовательно, $\mu k_7/(k'_5)^{1/2}$ и μ изменяются с изменением концентрации X всего лишь в 2 раза, можно считать, что при этих скоростях инициирования $q \approx 0$. Очевидно также, что при $V_0 \geq 3,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с и при $[X] \rightarrow [X]_1 \approx 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\lambda \approx 1$, а при $[X] \rightarrow (1-4,4) \cdot 10^{-1}$ моль/л $\lambda \rightarrow 0$. Последнее дает основание считать, что уже при $V_0 = 5,9 \cdot 10^{-9}$ моль/л·с как минимум половина радикалов ООХ регенерирует кинетическую цепь ($q \geq 0,5$). Полученные данные позволяют оценить также истинные значения k_7/k_4 и $k_7/(k'_5)^{1/2}$: для ООХ отношение k_7/k_4 составляет величину порядка 10–13, а $k_7/(k'_5)^{1/2} \sim 0,04$ (л/моль·с) $^{1/2}$. Близкие значения получены и для ДХОХ соответственно ~ 34 и $\sim 0,15$ (л/моль·с) $^{1/2}$, что указывает на

принадлежность как ООХ, так и ДХОХ к типу слабых антиоксидантов [14]. Понятно, что в отличие от ранее полученных нами результатов для сильных антиоксидантов [8] нам не удалось достигнуть запределивания функции $t=f[X]$ (рис. 2), как это следует из уравнения (5), несмотря на использование достаточно высоких концентраций ингибитора (вплоть до 0,44 моль/л). Действительно, значение верхнего предела концентраций ингибитора $[X]_2$, условно определяемое как $[X]_2 \approx 10k_4[M]/\mu k$, [5], для $\text{OOX} > 0,44$ моль/л и составляет при 76° величину порядка 2,5–3 моль/л. Следовательно, запределивание функции $t=f[X]$ может быть реализовано скорее при проведении окислительной полимеризации в общем растворителе MMA и антиоксиданта.

Проанализируем возможности использования слабых антиоксидантов в сравнении с высокоэффективными для решения проблем стабилизации и переработки ПСС.

В табл. 2 приведены экспериментальные значения t_3 реакции полимеризации MMA, протекающей в закрытой системе при 60° и $V_u = 5,4 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с в присутствии растворенного в мономере кислорода и антиоксиданта, соответствующие различному времени хранения мономера на воздухе при 20° и $V_u = 9,42 \cdot 10^{-11}$ моль/л·с и в присутствии указанных в табл. 2 концентраций соингибатора. Здесь же приведены отношения скорости полимеризации, протекающей в закрытой системе в послеполимеризационный период, и реакции, протекающей в тех же условиях в отсутствие соингибатора. В табл. 2 приведены также для 60° отношения скоростей ингибированного антиоксидантами и неингибированного окисления мономера. Заметим, что условия реакции полимеризации и окисления MMA при 60° близки к реальным условиям переработки мономеров. На практике мономеры хранятся при комнатных и более низких температурах. Поэтому в таблице для исходных концентраций X приведены также зна-

Таблица 2

Параметры жизнеспособности и переработки MMA в присутствии антиоксидантов разной силы

Антиоксидант	Концентрация инициатора, моль/л	$[X] \cdot 10^3$, моль/л	$t_{\text{ хр.}}$, лет	Параметры переработки (закрытая система, 60°)		$\frac{w_X \text{ ОК}}{w_0 \text{ ОК}} (60^\circ)$	Параметры жизнеспособности (открытая система, 20°) $V_u = 9,42 \cdot 10^{-11}$ моль/л·с			
				t_3 , мин	w_X/w_0		$t_{\text{откр.}}$, лет	$w_X \text{ ОК}$	$\frac{[M]}{[M]_0}$, %	$t_{\text{кр. хр.}}$, см
ООХ	ПБ ($1,8 \cdot 10^{-2}$)	—	0	4,0	—	—	—	—	—	2
		3,4	0	4,0	1,0	0,63	1,15	0,41	0	3,3
		3,4	0,5	4,0	—	—	—	—	5,8	1,9
		11	0	8,0	1,0	0,495	3,7	0,12	—	4,9
		11	1,0	5,0	—	—	—	—	3,3	3,7
		11	2,0	3,0	—	—	—	—	7,9	3,0
		29	0	17,5	0,88	0,11	9,8	0,03	0	7,0
		29	2,0	14,0	—	—	—	—	2,4	6,3
		29	5,0	8,0	—	—	—	—	7,3	5,0
		100	0	51,0	0,46	—	34,7	—	0	12,0
ДХОХ	ДАК ($4,1 \cdot 10^{-3}$)	—	0	6,0	—	—	—	0	—	2,0
		10	0	23,0	1,0	—	3,4	—	0	8,0
		10	1,0	16,0	—	—	—	—	0,98	7,0
		70	0	115,0	0,92	0,05	23,0	0,012	0	18,0
		70	1,0	110,0	—	—	—	—	0,15	18,0
		70	5,0	108,0	—	—	—	—	0,79	18,0
		70	10,0	83,0	—	—	—	—	1,77	15,0
Бис-фенол 22–46	ДАК ($4,1 \cdot 10^{-3}$)	3,6	0	470,0	0,92	—	1,2	—	0	37,0
		3,6	0,5	430,0	—	—	—	—	0,02	35,2
		13	0	638,0	0,84	—	4,4	—	0	43,0
		13	1,0	576,0	—	—	—	—	0,033	41,0
		13	2,0	557,0	—	—	—	—	0,063	40,0
		25	0	734,0	0,67	—	8,4	—	0	46,0

чения индукционных периодов $t_{\text{окр}}$ реакции полимеризации, протекающей в открытой по кислороду системе при 20° и $V_a = 9,42 \cdot 10^{-11}$ моль/л·с. Это близко к реальным условиям хранения мономеров. Для данной температуры и $V_a = 9,42 \cdot 10^{-11}$ моль/л·с в табл. 2 приведены также отношения скоростей ингибирированного и неингибирированного окисления мономеров w_x/ω_0 , полученные путем экстраполяции экспериментальных данных, рассчитанные по уравнению (3) значения глубины превращения мономера за различное время хранения и значения критической высоты слоя жидкости $l_{\text{кр. хр.}}$.

Легко заметить, что соотношение параметров, соответствующих условиям хранения и переработки мономеров, не зависит от природы инициатора.

Очевидно также, что при сопоставимых значениях индукционных периодов в условиях хранения мономера (открытая система) значения индукционных периодов полимеризации при его переработке (закрытая по кислороду система) существенно ниже при использовании слабых антиоксидантов в сравнении с сильными. Например, для $[X] \approx 10^{-2}$ моль/л при 20° и $V_a = 9,42 \cdot 10^{-11}$ моль/л·с $t_{\text{окр}} = 3-4$ года (табл. 2), независимо от природы ингибитора. В условиях же переработки мономера при 60° и $V_a = 5,24 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с t_a для ОХХ составляет 8 мин, для ДХОХ 23 мин, а для бисфенола 22–46 превышает 600 мин.

Однако наряду с положительным эффектом (значительным улучшением в процессе переработки мономеров перекрываемости действия слабого ингибитора инициатором в сравнении с сильным) использование слабых антиоксидантов как ингибиторов преждевременной полимеризации приводит к нежелательному увеличению глубины превращения мономера и к снижению критической толщины его слоя в процессе хранения. Например, при хранении мономера в течение года при 20° , $[X] \approx 10^{-2}$ моль/л и $V_a = 9,42 \cdot 10^{-11}$ моль/л·с $\Delta[M]/[M]$, составляет для бисфенола 22–46 величину порядка 0,033%, а для ДХОХ и ОХХ – 0,98 и 3,3% соответственно. Однако, несмотря на заметное увеличение содержания перекисных (гидроперекисных) групп с уменьшением эффективности ингибитора, подобное увеличение содержания перекисей и гидроперекисей в некоторых случаях не столь принципиально в силу их низкой константы распада [15].

Что касается критической толщины слоя жидкости, для тех же концентраций бисфенола 22–46, ДХОХ и ОХХ значения $l_{\text{кр}}$ в начальный момент времени хранения при $V_a = 9,42 \cdot 10^{-11}$ моль/л·с равны соответственно ~ 43 , ~ 8 и ~ 5 см. Однако ясно, что как эти, так и остальные приведенные в таблице значения $l_{\text{кр}}$ являются минимально возможными. В реальных условиях $l_{\text{кр}}$ может быть существенно выше, а сама зависимость этого параметра от природы ингибитора снивелирована из-за дополнительного перемешивания жидкости за счет естественных колебаний температур, вибрации и перемешивания в процессе систематического пользования мономером.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Творогов Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 18. № 7. С. 1461.
2. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. М., 1966. С. 152.
3. Макаров Ю. А., Берлин А. А., Шварева Г. Н., Анникова В. Б., Пеньков Е. И., Шмаков Т. Б., Коршунов М. А. с. 519422 СССР // Б. И. 1976. № 24; Паушкин Я. М., Лунин А. Ф., Мкртычан В. Р., Лиакумович А. Г., Омаров О. Ю., Низова С. А., Жаркова Э. Н., Захарова А. П., Яцко О. И. А. с. 263142 СССР // Б. И. 1970. № 7.
4. Волков Р. Н., Панова В. П. А. с. 204589 СССР // Б. И. 1967. № 22.
5. Творогов Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 248.
6. Матвеева И. А., Жураковская И. И., Творогов Н. Н. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 150.
7. Творогов Н. Н., Матвеева И. А., Тарасенко П. К., Кефели Т. Я., Филипповская Ю. М., Берлин А. А. с. 516700 СССР // Б. И. 1976. № 24. С. 91.
8. Творогов Н. Н., Матвеева И. А., Володькин А. А., Кондратьева А. Г., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 347.
9. Schulz G. V., Henric G. // Makromolek. Chem. 1956. B. 18/19. S. 437.

10. Творогов Н. Н., Матвеева И. А. А. с. 1142799 СССР // Б. И. 1985. № 8.
11. Тюдеш Ф. Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов. М., 1966. С. 49.
12. Творогов Н. Н., Матвеева И. А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 234.
13. Цепалов В. Ф., Харитонова А. А., Гладышев Г. П., Эмануэль Н. М. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 5. С. 1261.
14. Энциклопедия полимеров. М., 1972. С. 839.
15. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л., 1977. С. 23.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию
26.12.90

I. A. Matveeva, I. I. Zhurakovskaya, N. N. Tvorogov

ON THE COMPLEX APPROACH TO THE PROBLEM OF STABILITY
AND PROCESSING OF POLYMERIZABLE COMPOUNDS, SPECIFICITY
OF APPLICATION OF WEAK ANTIOXIDANTS

S u m m a r y

The problem of providing the stability of polymerizable compounds is discussed in the combination with the problem of their processing. Kinetic parameters characterizing the polymerization of such compounds in conditions of keeping and processing of monomers are analysed. The possibility of realization of the complex approach to the problem of stability and processing of polymerizable compounds is shown when using the weak antioxidants. An increase of the antioxidant concentration enhances the stability of a monomer under keeping, while a decrease of its efficiency promotes its processing. The possibility of the optimization of this problem is shown. The values of constants characterizing the oxidative polymerization of methyl methacrylate inhibited with some weak antioxidants and the values of their stoichiometric coefficients are evaluated. The dependence of the values of stoichiometric coefficients of antioxidants on their concentration and on the initiation rate is shown.