

УДК 541.64+541.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. П. ГЛАДЫШЕВ, Д. Х. КИТАЕВА, В. А. ПОПОВ, Е. И. ПЕНЬКОВ

О ПОВЫШЕНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ СЛАБЫХ ИНГИБИТОРОВ  
В ПРОЦЕССАХ ГЛУБОКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ  
КИСЛОРОДА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 23 XI 1973)

Одной из важных задач при промышленной реализации процессов синтеза полимерных материалов является разработка методов управления реакцией полимеризации, позволяющих оптимизировать технологию существующих и создаваемых производств. Как показано в последние годы (1, 2), для регулирования глубокой радикальной полимеризации может успешно использоваться метод слабого ингибиования. Специфичность действия слабых ингибиторов связана с усилением их активности при глубоких конверсиях, обусловленным диффузионным ограничениями некоторых элементарных процессов (1-3). Кроме того, часто можно усиливать активность слабых ингибиторов при глубоких конверсиях введением сополимеризующихся добавок. Так, этот прием может использоваться при стабилизации полимеризационных композиций, когда действие ингибитора усиливается в присутствии кислорода (4), а также при сополимеризации непредельных соединений, когда растущие радикалы проявляют различную активность по отношению к слабому ингибитору (3, 5) \*.

В настоящей работе рассмотрен случай усиления активности слабого ингибитора при глубоких конверсиях путем впуска в систему кислорода на заданной глубине превращения.

Покажем, что введение кислорода в рассматриваемую полимеризационную систему приводит к резкому снижению скорости процесса не только за счет проявления кислородом собственной ингибирующей активности (6, 7), но и за счет повышенной реакционной способности радикалов  $RO_2$  по сравнению с радикалами  $R^{\cdot}$  в реакции с ингибитором (4). Для этого запишем простую кинетическую схему процесса глубокой (гетерофазной) полимеризации в присутствии кислорода и приведем типичные значения констант скорости (в л/мол·сек) соответствующих элементарных реакций (1, 2, 8-11):

инициирование: инициатор  $\rightarrow 2R_i^{\cdot}$



рост цепи:

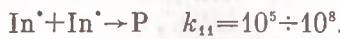
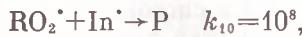
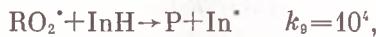
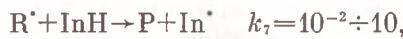


обрыв цепи: а) лимитируемый диффузией



\* Указанный прием в работе (3) был назван методом замены радикала — носителя цепи.

б) лимитируемый скоростью химического акта



В схеме приняты следующие обозначения:  $M$  — мономер,  $R^\cdot$  — полимерный радикал,  $RO_2^\cdot$  — перекисный полимерный радикал,  $InH$  — молекула ингибитора, содержащая подвижный атом водорода,  $In^\cdot$  — радикал ингибитора,  $P$  — неактивный продукт. Для расчетов примем концентрации кислорода, ингибитора и мономера равными соответственно  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  и  $10$  мол/л. Оценим сначала эффект, связанный с собственной ингибирующей активностью кислорода. Для этого предположим, что ингибитор  $InH$  отсутствует. Тогда стационарная скорость полимеризации, проводимой без доступа кислорода, равна

$$w = \frac{k_1 w_{in}^{V_2}}{k_4^{V_2}} [M] \simeq 3 \cdot 10^{-3} (\text{мол/л} \cdot \text{сек}), \quad (1)$$

где  $k_1 = 10^2$ ,  $k_4 = 10^4$ ;  $w_{in} = 10^{-7}$  мол/л·сек,  $[M] = 10$  мол/л. Далее, для реакции, проводимой в присутствии кислорода (но также без ингибитора), в условиях стационарности справедливо:

$$d[R^\cdot]/dt = w_{in} - k_2[R^\cdot][O_2] + k_3[RO_2^\cdot][M] - k_4[R^\cdot]^2 - k_6[R^\cdot][RO_2^\cdot] = 0, \quad (2)$$

$$d[RO_2^\cdot]/dt = k_2[R^\cdot][O_2] - k_3[RO_2^\cdot][M] - k_5[RO_2^\cdot]^2 - k_6[R^\cdot][RO_2^\cdot] = 0. \quad (3)$$

Поскольку в присутствии кислорода  $[R^\cdot] \ll [RO_2^\cdot]$ , то квадратичным обрывом радикалов  $R^\cdot$ , а также перекрестным обрывом  $R^\cdot$  и  $RO_2^\cdot$  можно пренебречь, и из выражений (2) и (3) получить следующие значения для концентрации радикалов:

$$[RO_2^\cdot] = \sqrt{w_{in}/k_5} \simeq 3 \cdot 10^{-6} \text{ мол/л}, \quad (4)$$

$$[R^\cdot] = (w_{in} + k_3[RO_2^\cdot][M])/k_2[O_2] = 3 \cdot 10^{-10} \text{ мол/л}, \quad (5)$$

при  $w_{in} = 10^{-7}$  мол/л·сек;  $k_5 = 10^4$ ,  $k_3 = 1$ ,  $k_2 = 10^8$ ;  $[M] = 10$ ,  $[O_2] = 10^{-3}$  мол/л. Следовательно, скорость полимеризации, проводимой в присутствии кислорода (но без ингибитора), равна:

$$w_{O_2} = k_1[R^\cdot][M] + k_3[RO_2^\cdot][M] \simeq k_3[RO_2^\cdot][M] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ мол/л} \cdot \text{сек}, \quad (6)$$

где  $k_1 = 10^2$ ;  $[R^\cdot] = 3 \cdot 10^{-10}$ ,  $[M] = 10$ ,  $[RO_2^\cdot] = 3 \cdot 10^{-6}$  мол/л. Таким образом, отношение скоростей реакций, проводимых в отсутствие и в присутствии кислорода (без ингибитора), составляет:

$$\frac{w}{w_{O_2}} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-5}} = 10^2.$$

Следовательно, кислород может понизить скорость реакции на два порядка за счет собственной ингибирующей активности, обусловленной меньшей реакционной способностью пероксирадикалов по отношению к мономеру по сравнению с алкильными радикалами.

При ингибираванной полимеризации без доступа воздуха справедливо:

$$w_{in} - k_4[R^\cdot]^2 - 2k_7[R^\cdot][InH] = 0. \quad (8)$$

При  $w_{\text{ин}}=10^{-7}$  мол/л·сек,  $k=10^4$ ,  $k_7=10$ ,  $[\text{InH}]=10^{-2}$  мол/л,  $k_1=10^2$ ,  $[\text{M}]=-10$  мол/л справедливо:  $k_4[\text{R}']^2 \ll 2k_7[\text{R}'][\text{InH}]$ . Отсюда следует, что для скорости ингибиции полимеризации без доступа воздуха можно записать:

$$w_{\text{InH}}=k_1[\text{R}'][\text{M}]=k_1w_{\text{ин}}[\text{M}]/2k_7[\text{InH}]=5 \cdot 10^{-4} \text{ мол/л·сек}^*. \quad (9)$$

Рассмотрим далее случай, когда в системе присутствуют и кислород и ингибитор. В условиях стационарности для этого случая, если пренебречь обрывом по реакциям  $\text{R}'+\text{R}'$  и  $\text{R}'+\text{RO}_2'$ , а также  $\text{In}'+\text{In}'$  (\*), справедливо:

$$\frac{d[\text{R}']}{dt}=w_{\text{ин}}-k_2[\text{R}'][\text{O}_2]+k_3[\text{RO}_2'][\text{M}]-k_7[\text{R}'][\text{InH}]-k_8[\text{R}'][\text{In}']=0, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RO}_2']}{dt} &= k_2[\text{R}'][\text{O}_2]-k_3[\text{RO}_2'][\text{M}]-k_2[\text{RO}_2']- \\ &-k_9[\text{RO}_2'][\text{InH}]-k_{10}[\text{RO}_2'][\text{In}']=0, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\frac{d[\text{In}']}{dt}=k_7[\text{R}'][\text{InH}]-k_8[\text{R}'][\text{In}']+k_9[\text{RO}_2'][\text{InH}]-k_{10}[\text{RO}_2'][\text{InH}]=0. \quad (12)$$

Из выражений (10) — (12) с учетом того, что  $k_7[\text{R}'] \ll k_9[\text{RO}_2']$  и  $[\text{RO}_2'] \ll [\text{InH}]$ , можно получить:

$$w_{\text{ин}}-2k_9[\text{RO}_2'][\text{InH}]=0, \quad (13)$$

откуда

$$[\text{RO}_2']=w_{\text{ин}}/2k_9[\text{InH}]=5 \cdot 10^{-10} \text{ мол/л}, \quad (14)$$

при  $k_7=10$ ,  $k_5=10^4$ ,  $k_9=10^4$ ;  $[\text{InH}]=10^{-2}$  мол/л,  $w_{\text{ин}}=10^{-7}$  мол/л·сек. Скорость полимеризации в этом случае равна:

$$w_{\text{O}_2, \text{InH}}=k_1[\text{R}'][\text{M}]+k_3[\text{RO}_2'][\text{M}] \ll k_5[\text{RO}_2'][\text{M}]=5 \cdot 10^{-9} \text{ мол/л·сек}, \quad (15)$$

где  $k_1=10^2$ ,  $k_3=1$ ;  $[\text{RO}_2']=5 \cdot 10^{-10}$ ,  $[\text{M}]=10$  мол/л и  $k_1[\text{R}'] \ll k_5[\text{RO}_2']$ . Отношение скорости ингибиции полимеризации, проводимой без доступа воздуха, к скорости ее после впуска кислорода составляет:

$$\frac{w_{\text{InH}}}{w_{\text{O}_2, \text{InH}}}=\frac{5 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-9}}=10^5. \quad (16)$$

Таким образом, введение кислорода в систему, полимеризующуюся в присутствии ингибитора, приводит к дополнительному ингибиющему эффекту, как бы повышая активность ингибитора. Для принятых значений констант скоростей эффект торможения составляет пять порядков. Эта величина на три порядка превышает эффект, связанный с действием кислорода в отсутствие ингибитора.

Уместно отметить, что усиление ингибиующего действия фенолов, аминов и нитропроизводных в присутствии кислорода, как показывают приведенные расчеты, может быть связано не только с образованием их окисленных форм типа хинонов, хинон-иминов и т. п., как принято считать (\*, 12), но с повышенной реакционноспособностью этих соединений в реакциях с пероксирадикалами по сравнению с реакциями с алкильными радикалами (\*). Более детальный анализ диффузионных констант скоростей показывает, что приведенные выше соотношения справедливы не только при средних конверсиях, но и при самых глубоких степенях превращения.

\* Некоторое снижение скорости процесса при введении слабого ингибитора (см. выражения (1) и (9)) с практической точки зрения несущественно, поскольку скорость может быть легко увеличена путем изменения условий процесса.

Предлагаемый прием впуска кислорода в реакционную систему, содержащую слабый ингибитор, может быть использован для торможения полимеризационного процесса в случае выхода его из управляемого режима и возникновения аварийной ситуации. Метод был апробирован нами при эмульсионной полимеризации метилакрилата в условиях неполного отвода выделяющегося тепла, когда процесс сопровождается интенсивным теплоизделением, приводящим иногда к тепловому «взрыву». Впуск в реакционную систему воздуха приводил к существенному снижению скорости реакции, тогда как впуск воздуха в систему, содержащую слабый ингибитор, практически сразу останавливал процесс.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
15 X 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. П. Гладышев, К. М. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, Алма-Ата, 1968. <sup>2</sup> Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974. <sup>3</sup> А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967, стр. 216. <sup>4</sup> R. G. Caldwell, J. L. Ihrig, J. Am. Chem. Soc., v. 84, 2878 (1962). <sup>5</sup> Г. В. Королев, Докторская диссертация, ИХФ АН СССР, 1965. <sup>6</sup> G. V. Schulz, G. Hennig, Macromol. Chem., v. 18/19, 437 (1956). <sup>7</sup> F. R. Mayo, A. A. Miller, J. Am. Chem. Soc., v. 80, 2493 (1958). <sup>8</sup> Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Алма-Ата, 1964. <sup>9</sup> Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971. <sup>10</sup> Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965. <sup>11</sup> J. A. Howard, Canad. J. Chem., v. 50, № 14, 2298 (1972). <sup>12</sup> Б. А. Долгоплоск, Д. С. Короткина и др., В сборн. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 303.