

УДК 541(64+127) : 542.978

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Гольдфейн М. Д., Гладышев Г. П.

Систематизированы и обсуждены новые данные по изучению кинетики и механизмов реакций ингибиции радикальной полимеризации виниловых мономеров, полученные за последние 10—15 лет. Рассмотрены и проанализированы уравнения, описывающие кинетику ингибиции полимеризации, сопровождающейся такими побочными и вторичными реакциями как реакции дополнительного инициирования, регенерации цепи, вторичного ингибиции и регенерации ингибитора. Отмечены основные кинетические закономерности, связанные со строением мономера и ингибитора, типом инициирования и с влиянием среды. Приведены данные по ингибирующей активности рассмотренных соединений и показаны преимущества последних по сравнению с известными стабилизаторами.

Библиография — 127 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1888
II. Уравнения для нахождения константы скорости реакции ингибиции	1889
III. Ингибиторы и механизмы реакций ингибиции в условиях радикальной полимеризации	1893
IV. Стабилизаторы полимеров — эффективные ингибиторы радикальной полимеризации	1900
V. Особенности ингибиции глубокой и гетерофазной полимеризации	1907

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных критериев радикально-цепного механизма полимеризации является наличие ингибиторов — веществ, добавление незначительных количеств которых в реакционную систему может снижать скорость процесса вплоть до полной его остановки [1].

Фундаментальное значение ингибиторов состоит в том, что они могут быть использованы в качестве своеобразного инструмента для изучения механизма полимеризации и счетчиков активных центров.

Практическая важность ингибиторов определяется их применением для предотвращения нежелательного образования высокомолекулярных продуктов, протекающего в условиях синтеза, очистки и хранения мономеров.

Наиболее распространенными ингибиторами радикальной полимеризации виниловых мономеров являются кислород, хиноны, фенолы, ароматические амины, нитросоединения, соли переходных металлов и некоторые системы, проявляющие повышение активности химических соединений при их смешении (синергизм). В каждом конкретном случае ингибирующая активность соединений указанных классов различна и существенным образом зависит от тех или иных физико-химических факторов.

Замедление полимеризации связано с взаимодействием активных радикалов с малоэффективным (слабым) ингибитором, в результате которого либо уменьшается концентрация активных центров, либо образуются частицы, не способные продолжать кинетическую и молекулярную цепи.

В присутствии высокоеффективных (сильных) ингибиторов реакция сопровождается индукционным периодом, в течение которого полимеризация не происходит. По окончании индукционного периода обычно устанавливается стационарная кинетика, а скорость процесса может

совпадать со скоростью неингибиранной полимеризации или быть меньше по сравнению с последней.

Характер зависимости периода индукции τ от начальной концентрации ингибитора $[X]_0$ определяется строением ингибитора и мономера, способом и механизмом инициирования (термическое, вещественное и т. д.), природой инициатора (азосоединение, пероксид и др.) и некоторыми другими физико-химическими условиями проведения полимеризации [2—6]. Наиболее часто встречается линейная зависимость индукционного периода полимеризации от концентрации ингибитора. В ряде случаев индукционные периоды увеличиваются быстрее или медленнее с ростом концентрации ингибитора, что обычно обусловлено регенерацией ингибитора либо дополнительным инициированием (или регенерацией цепи) [6]. При протекании этих реакций связь между кинетическими параметрами и концентрациями компонентов реакционных систем характеризуется различными зависимостями.

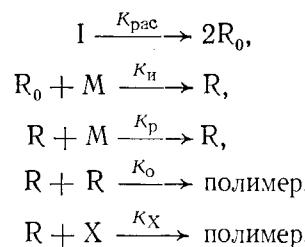
При разном механизме взаимодействия ингибитора с активными радикалами значения стехиометрических коэффициентов ингибирования μ могут находиться в довольно широком интервале величин.

II. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ НАХОЖДЕНИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ИНГИБИРОВАНИЯ

1. Уравнение Багдасарьяна — Бемфорда

Зависимость скорости ингибиранной полимеризации от времени позволяет находить константу скорости реакции ингибирования [3, 6].

В простейшем виде схему радикально-цепной полимеризации в присутствии высокоэффективного ингибитора можно записать:



где I , M и X — молекулы инициатора, мономера и ингибитора, R_0 и R — первичный и полимерный радикалы, $K_{\text{рас}}$, $K_{\text{и}}$, $K_{\text{р}}$, $K_{\text{о}}$, K_X — константы скоростей соответствующих элементарных реакций.

Используя соотношения стационарности для любого момента времени в течение периода индукции

$$W_{\text{и}} = K_{\text{о}}[R]^2 + K_X[R][X] \quad (1)$$

($W_{\text{и}}$ — скорость инициирования) и для скорости расхода ингибитора

$$-\frac{d[X]}{dt} = K_X[R][X] \quad (2)$$

можно получить уравнение Багдасарьяна — Бемфорда

$$F_1 \equiv -\frac{1}{\varphi} + \ln \frac{1+\varphi}{1-\varphi} = \frac{K_X W_{\text{max}}}{K_{\text{р}} [M]} t + A, \quad (3)$$

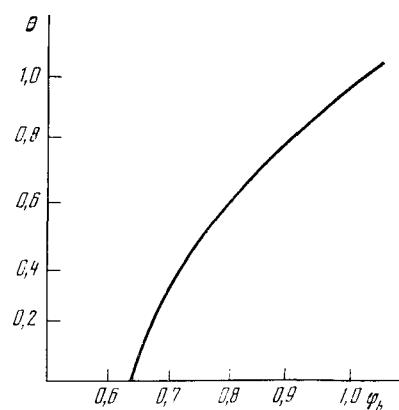


Рис. 1. Зависимость параметра θ от φ по уравнению (9) [9]

в котором приведенная скорость φ равна отношению скорости реакции в любой момент времени к стационарной скорости полимеризации W/W_{\max} , A — постоянная интегрирования.

Уравнение (3) описывает кинетику полимеризации в присутствии «идеального» ингибитора [2, 7]. Уравнение Багдасарьяна — Бемфорда применимо только для ингибиции полимеризации, в которой побочные реакции происходят без участия самого ингибитора и вклад их в общую кинетику процесса в течение времени не изменяется. Оно справедливо также при наличии реакции регенерации цепи. Во всех этих случаях зависимость длительности индукционного периода полимеризации от начальной концентрации ингибитора обычно имеет линейный характер.

Фундаментальное значение уравнения (3) определяется двумя обстоятельствами. Во-первых, графическая зависимость функции от времени линейна и из ее углового коэффициента можно найти константу ингибиции [6]. Во-вторых, из него можно получить соотношение

$$W_i = \frac{\mu [X]_0}{\tau}, \quad (4)$$

являющееся теоретической основой универсального метода ингибиции для строгого определения скорости инициирования.

2. Уравнение, описывающее кинетику ингибиции полимеризации с учетом зарождения цепи на молекулах ингибитора

На зависимость скорости полимеризации от времени может влиять реакция дополнительного инициирования молекулами ингибитора, характерная для некоторых веществ, имеющих как радикальную, так и нерадикальную природу. В этих случаях для нахождения констант ингибиции должны использоваться специальные соотношения [8, 9].

При взаимодействии ингибитора с мономером, приводящим к образованию активных центров, соотношение стационарности (1) изменяется:

$$W_i + K_i [X][M] = K_x [R][X] + K_o [R^2] \quad (5)$$

(K_i — константа скорости реакции дополнительного инициирования), а расход ингибитора подчиняется уравнению:

$$-\frac{d[X]}{dt} = K_i [X][M] + K_x [R][X]. \quad (6)$$

По окончании индукционного периода реакция протекает со стационарной скоростью W_∞ и

$$W_i = K_o [R]_\infty^2 \quad (7)$$

В конечном счете кинетика ингибиции полимеризации в этих случаях описывается уравнением:

$$F_2 \equiv -2\theta \ln(\varphi + \theta) - (1 - \theta) \ln(1 - \varphi) + (1 + \theta) \ln(1 + \varphi) + \frac{1/\theta - \theta}{2} \ln \left| \frac{\varphi - \theta}{\varphi + \theta} \right| = \frac{K_x W_\infty}{K_p [M]} (1 - \theta^2) t + B, \quad (8)$$

из которого можно найти константу ингибиции K_x/K_p , если известен параметр θ , равный $K_i[M]/K_x[R]_\infty$. Величина θ , в свою очередь, находится из приведенной скорости φ в точке перегиба (φ_b) S -образной зависимости скорости ингибиции полимеризации от времени. Если φ подчиняется уравнению (8), то из условия точки перегиба следует, что

$$\theta^3 + \frac{2\varphi_b}{1 + \varphi_b^2} \theta^2 - \frac{2\varphi_b^4 - \varphi_b^2}{1 + \varphi_b^2} \theta + \frac{\varphi_b^5 + 2\varphi_b^3 - \varphi_b}{1 + \varphi_b^2} = 0. \quad (9)$$

Если кинетика ингибиции полимеризации описывается уравнением Багдасарьяна — Бемфорда, то $\varphi_b = 0,643$. При дополнительном иницииро-

вании φ изменяется от 0,643 до 1,0. На рис. 1 представлена рассчитанная по уравнению (9) зависимость θ от φ .

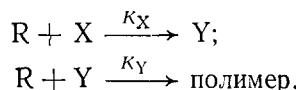
Уравнение (8) можно преобразовать к виду:

$$F_2 \equiv K_n [M] \left(\frac{1}{\theta} - 1 \right) t + B,$$

позволяющему найти константу скорости дополнительного инициирования K_n .

3. Кинетическое уравнение с учетом эффекта вторичного ингибиования (замедления) полимеризации

Действие высокоэффективного ингибитора на полимеризацию может не только вызывать индукционный период, но и приводить к снижению скорости реакции с ростом концентрации ингибитора [6, 10]. Уменьшение концентрации растущих цепей обычно связано с взаимодействием их с продуктами первичного ингибиования Y :



При стационарном процессе во время индукционного периода имеем:

$$W_n = K_X [R][X] + K_Y [R][Y] + K_o [R]^2.$$

Расход ингибитора и в этом случае описывается уравнением (2). С учетом соотношения материального баланса $[Y] = [X]_0 - [X]$ и уравнений стационарности для неингибиированной полимеризации

$$W_n = K_o [R]^2 \quad (10)$$

и по окончании индукционного периода

$$W_n = K_o [R]_0^2 + \alpha K_Y [R]_0 [X]_0 \quad (11)$$

(α — стехиометрический коэффициент вторичного ингибиования) получаем:

$$\begin{aligned} F_3 \equiv & -\frac{1}{\varphi} - \ln(1-\varphi) + (1-\varphi_\infty^2) \ln \varphi + \\ & + \varphi_\infty^2 \ln \left(\varphi + \frac{1}{\varphi_\infty^2} \right) = \frac{K_X W_\infty}{K_p [M]} t + C. \end{aligned} \quad (12)$$

В последнем уравнении φ — отношение скорости полимеризации в любой момент времени W , к стационарной скорости ингибиированной реакции W_∞ , а φ_∞ — отношение W_∞ к стационарной скорости неингибиированного процесса W .

Таким образом, константа первичного ингибиования K_X/K_p определяется из углового коэффициента линейной зависимости F_3 от времени. Видно, что если продукты ингибиования Y не оказывают замедляющего влияния на последующую полимеризацию ($W_\infty = W$ и $F_\infty = 1$), то уравнение (12) переходит в (3).

Величину константы скорости вторичного ингибиования (замедления) K_Y вычисляют из соотношения, полученного из расчета схемы полимеризации в присутствии малоэффективного ингибитора [3, 6] и анализа уравнения нестационарности (11):

$$K_Y = \frac{(1-\varphi^2) K_o W}{\alpha \varphi K_p [M] [X]_0}$$

4. Уточнение условий применимости уравнения Кайса для решения обратной кинетической задачи при ингибиированной полимеризации

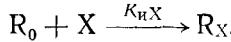
Сравнительно недавно появились работы [11—13], в которых, с одной стороны, описан новый подход к анализу уравнения Кайса [14], и с другой — более строго определены условия его применения.

Основные допущения Кайса касались двух обстоятельств: ингибитор не участвует в стадии зарождения цепи и константа скорости реакции квадратичного обрыва цепи не зависит от наличия ингибитора.

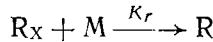
Авторы [11] предложили использовать всего одно очевидное упрощающее условие — квазистационарность активных и неактивных радикалов. При этом, как и ранее, приведенная скорость φ определяется отношением концентраций растущих цепей в присутствии $[R]_x$ и в отсутствие $[R]$ ингибитора:

$$\varphi = \frac{W_x}{[M]_x} / \frac{W}{[M]} = [R]_x / [R].$$

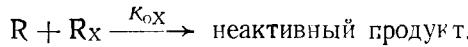
Обычная схема радикальной полимеризации в присутствии молекулярного ингибитора была дополнена реакциями инициирования на ингибиторе



регенерации цепи



и перекрестного обрыва цепи



(K_{iX} , K_r и K_{ox} — константы скоростей соответствующих реакций.)

Если $\varphi^2 / (1 - \varphi^2) \gg K_r K_o / K_p K_{ox}$, что всегда справедливо для типичных ингибиторов ($K_r / K_p \ll 1$, $\varphi \geq 0, 1$), то кинетика ингибиции полимеризации будет описываться следующим уравнением:

$$A \left(\kappa + \frac{2\varepsilon}{\varphi} \right) = C + B, \quad (13)$$

где

$$\kappa = K_x [X] / \{K_{pac} f [I] (K_o)_{X=0}\}^{0.5},$$

$$C = K_r K_o K_x [M] [X] / K_{ox} \kappa,$$

$$\varepsilon = K_{iX} [X] / (K_{iX} [X] + K_{iM} [M]).$$

(K_{iM} — константа скорости реакции $R_0 + M \rightarrow R$.)

$$A = \frac{\theta}{2} \left(\frac{B}{\varphi} - 1 \right),$$

$$B = \varphi \left(1 + \theta \frac{1 - \gamma \varphi^2}{\varphi^2} \right)^{0.5},$$

$$\gamma = (K_o)_X / (K_o)_{X=0},$$

$$\theta = 4 (K_o)_{X=0} K_{ox} / K_{ox}^2.$$

(K_{ox} — константа скорости реакции $R_x + R_x \rightarrow$).

При $\varepsilon = 0$ и $\gamma = 1$ уравнение (13) переходит в уравнение Кайса:

$$A \kappa = C + B.$$

в котором A и B зависят только от φ и θ . При обычных условиях ингибиции приведенная скорость φ является функцией κ , C и θ . Отклонения от кинетики, описываемой уравнением (13) наблюдаются при малых φ и слишком большой скорости реакции регенерации цепи. Для ингибиции полимеризации соблюдается соотношение $\theta \ll 1$. Причем, $B < 1$ при любом φ , а параметр регенерации цепи C может принимать любые значения, в том числе $C \gg B$. В случае выполнения последнего неравенства значения приведенных скоростей φ и выражения для скоростей ингибиции полимеризации определяются механизмом реакции ингибиции.

При взаимодействии активного радикала R с продуктом ингибиорования

$$\varphi = (C/\kappa)^{0.5}$$

$$W_X = K_p (K_{pacf} K_r / K_X K_{ox})^{0.5} [M]^{1.5} [I]^{1.5} [X]^{-0.5}.$$

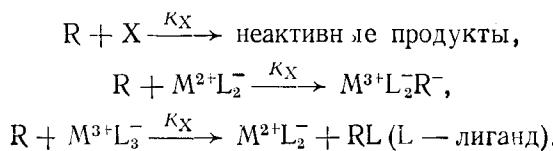
Если обрыв цепи происходит путем взаимодействия ингибиторных радикалов друг с другом, то

$$\varphi = 2C/\kappa\theta^{0.5},$$

$$W_X = \{K_p K_r (K_{pacf} / K_{ox})^{0.5} / K_X\} [M]^2 [I]^{0.5} [X]^{-1}.$$

Оба выражения для скорости ингибиорированной полимеризации указывают на то, что сам факт ингибиорования вовсе не означает увеличения кинетического порядка по инициатору.

В присутствии стабильных радикалов и ионов переходных металлов, не участвующих в инициировании реакции и не способствующих регенерации цепи, механизм ингибиорования изменяется. Стадии ингибиорования представляются в виде:



Для этих случаев константу скорости реакции ингибиорования можно найти из уравнения:

$$K_X = \frac{2(1-\varphi^2)(K_{pacf} [I] K_o)^{0.5}}{\varphi [X]}$$

Это уравнение совпадает с ранее приведенным соотношением, полученным для нахождения константы скорости реакции взаимодействия ингибитора с полимерным радикалом K_X в условиях слабого ингибиорования, при котором индукционные периоды отсутствуют, а наблюдается лишь уменьшение скорости полимеризации. Однако стабильные радикалы и соли переходных металлов обычно являются эффективными ингибиторами радикальной полимеризации. В их присутствии скорость полимеризации, а следовательно и φ , зависят от времени и в течение индукционного периода практически равны нулю, что существенно снижает возможность использования последнего уравнения для нахождения константы скорости малоэффективного ингибиорования.

III. ИНГИБИТОРЫ И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ ИНГИБИРОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В настоящее время накоплен достаточно большой опыт, с одной стороны, по поиску эффективных стабилизаторов виниловых мономеров, и с другой стороны, по установлению кинетических закономерностей и механизмов ингибиорующего действия различного класса веществ. Вообще следует отметить, что проблеме химизма ингибиорования радикальной полимеризации длительное время не уделялось должного внимания. Вместе с тем, эти вопросы всегда актуальны, и прежде всего, в связи с селективностью действия ингибиторов. В зависимости от реакционности мономера (или его полимерного радикала), температуры, наличия в реакционной среде различного рода примесей, строения самого ингибитора и т. п. механизм взаимодействия последнего с активным радикалом во многих случаях неоднозначен.

Первые более или менее систематические сведения, касающиеся этих вопросов, приведены в монографиях [2—5]. В дальнейшем на протяжении полутора десятков лет в научной литературе появлялись лишь отдельные работы. Наиболее интересными последними обзорами, в кото-

рых рассмотрен весьма широкий круг ингибиторов и механизмы их действия, являются [15, 16]. Основная ценность этих обзоров состоит в том, что в них не только рассмотрены способы стабилизации чистых мономеров, но уделено внимание сведениям о наиболее вероятных механизмах ингибирования полимеризации, протекающей на отдельных стадиях синтеза мономеров, при различных способах их выделения, очистки, ректификации и переработки.

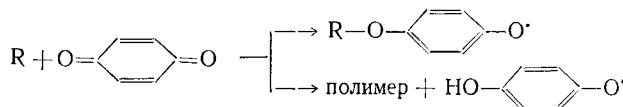
Вопросам регулирования гель-эффекта при радикальной полимеризации с помощью малоэффективных ингибиторов посвящена глава монографии [17].

Кроме перечисленных ранее известных классов стабилизаторов большое число ингибиторов и ингибирующих систем описано в патентной литературе. Для ингибирования полимеризации акрилатов и метакрилатов предложены, например, дивинилацетилен [18], гексаметилентетрамин [19], соли дибутилдитиокарбаминовой кислоты [20], состав, содержащий фосфорные кислоты и(или) окись фосфора, крезол, бензальдегид (21), ароматические амины различного строения [22—27], *n*-метоксифенол [28] и другие фенолы [29], комбинации ингибиторов аминного и фенольного типа [30], соединения, содержащие нитрозогруппу, связанную с атомом углерода ароматического кольца [31] и др.

Имеется сравнительно мало работ, посвященных изучению связи между строением поликонденсированных ароматических углеводородов и их способностью ингибировать полимеризацию виниловых мономеров. Впервые эти вопросы были поставлены в [32—35]. В работе [36] авторы показали, что конденсированные ароматические углеводороды не оказывают влияние на химически инициированную полимеризацию метилметакрилата, но ингибируют фотосенсибилизированную реакцию, снижая ее скорость и не вызывая период индукции. Ингибирующая активность возрастает в ряду: нафталин < фенантрен < антрацен < хризен. Ингибирующее действие указанных веществ связано с переходом их в триплетное состояние под действием света.

Изучая полимеризацию винилацетата, инициированную динитрилом азо-*bis*-изомасляной кислоты, в присутствии анилина и его производных [37] авторы предположили, что при замене заместителя стехиометрия ингибирования не изменяется, но обнаружено уменьшение константы скорости реакции ингибирования. Так, для анилина, *N*-метиланилина и *N,N'*-диметиланилина K_x соответственно равны 17,6 и 0,7. При введении заместителя в бензольное кольцо в *пара*- и *мета*-положения активность ингибитора описывается уравнением Гамметта. *ortho*- И полизамещенные анилины обладают пониженной реакционной способностью.

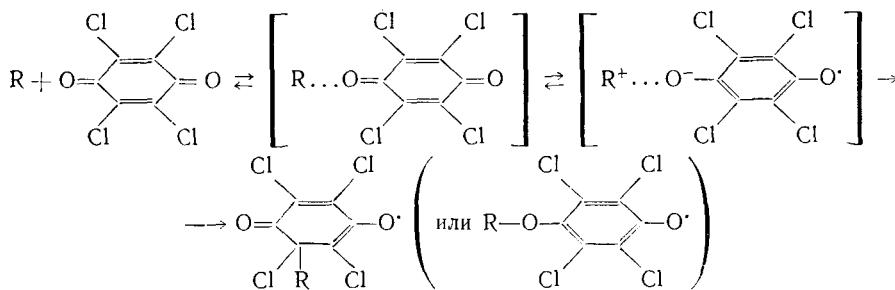
Многие хиноидные соединения и их производные эффективно ингибируют радикальную полимеризацию. Ингибирующая активность хинонов определяется не только их химическим строением и окислительно-восстановительным потенциалом, но и электронодонорной силой макрорадикала и полярностью среды (чаще всего самого мономера) [38]. В зависимости от этих факторов и физико-химических условий реакции возможны рекомбинация, диспропорционирование [3]:



или образование неактивного радикала через промежуточный комплекс с переносом заряда (КПЗ) [39, 40].

Дальнейшие исследования показали [41], что лимитирующей стадией взаимодействия активного радикала с хинонами является превращение КПЗ в ингибиторный радикал. В (мет)акрилатах эта реакция проекает медленно и ее можно ускорить добавлением некоторых электронодонорных соединений, например фентиазина. На примере полимеризации метилметакрилата в присутствии хлорнила механизм ингибирования

ния хинонами представляется следующим образом:

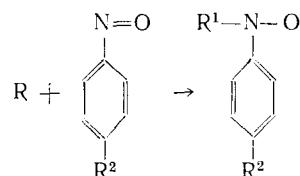


Во всех случаях независимо от механизма взаимодействия хиона с растущим радикалом стехиометрический коэффициент ингибиования близок к двум.

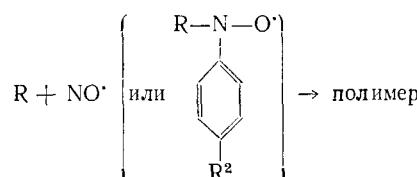
Полимеризация в присутствии нитро- и нитрозопроизводных обычно сопровождается индукционным периодом и замедлением реакции [16]. По сравнению с хинонами нитросоединения меньше снижают скорость процесса, так как труднее взаимодействуют с макрорадикалами. Их ингибирующая способность определяется природой мономера, типом полимеризации (в массе или растворе) и возрастает с увеличением числа нитрогрупп. Из механизма ингибиования полимеризации этими классами веществ [16, 42—45] также следует, что $\mu \approx 2$:



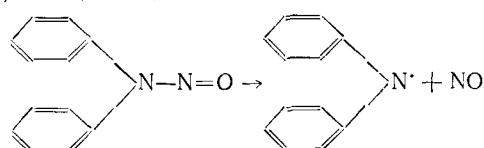
или



и далее



Нитросоединения могут взаимодействовать не только с растущими цепями, но и с первичными радикалами инициатора [46]. В некоторых случаях нитрозосоединение может распадаться с образованием оксида азота и продукта, обладающего свойствами стабильных радикалов [47]



Стехиометрические коэффициенты ингибиования *n*-нитрозодиметиланилина и *n*-нитрозодифениламина при полимеризации стирола, акрилонитрила и метилакрилата зависят от концентрации мономера [48]. Например, в системе акрилонитрил—ДМФ—*n*-нитрозодифениламин при уменьшении мольной доли мономера от 1 до 0,3 μ увеличивается с 0,86 до 1,8, а в системе метилакрилат—ДМФ—*n*-нитрозодифениламин при уменьшении мольной доли мономера от 1 до 0,5 μ возрастает с 1,54 до 1,94. Изменение стехиометрического коэффициента Тюдеш объясняет на основе теории горячих радикалов [48].

Результаты исследований ингибирующей способности нитрозосоединений в условиях радикальной полимеризации оказались тесно связан-

ными с проблемой освобождения мономера от стабилизатора перед его переработкой в полимер. Обычно это достигается ректификацией с предварительной экстракцией ингибитора. Оптимальным решением этой проблемы является способ стабилизации мономера, при котором ингибитор эффективен при хранении мономера, но не оказывает влияния на его полимеризацию.

Один из вариантов решения такой задачи заключается в использовании ингибиторов, взаимодействующих с компонентами реакционной среды (например, с инициатором) и теряющих свою активность. Примером такого рода ингибиторов могут служить анион-радикальные комплексы тетрацианхинодиметана [49, 50].

Другой вариант — применение ингибиторов, плохо растворимых в мономерах. При хранении последних, когда скорость инициирования полимеризации мала, растворенного количества ингибитора может оказаться достаточным для эффективной стабилизации. Однако та же концентрация ингибитора не окажет существенного влияния на полимеризацию в условиях синтеза полимера и свойства образующегося высокомолекулярного продукта. Именно этому варианту соответствуют результаты, полученные при изучении полимеризации в присутствии добавок купферонатов (аммониевой соли N-нитрозо-N-фенилгидроксиламина и ее производных) [51]. Купферонаты натрия, калия, аммония и меди эффективно ингибируют полимеризацию акрилатов и метакрилатов в растворе диметилформамида. Длительность индукционного периода линейно увеличивается с ростом концентрации добавки. В отличие от полимеризации стирола, для которой стехиометрический коэффициент ингибиции равен двум [16] (аналогично принятому механизму ингибиции нитро- и нитрозосоединениями), при полимеризации (мет)акрилатов $\mu = 1,5$. В этих случаях обнаружено взаимодействие купферонатов с мономерами, приводящее к образованию свободных радикалов и снижению μ .

При полимеризации метилакрилата, бутилакрилата и метилметакрилата зависимости индукционного периода от концентрации купферонатов имеют нелинейный характер, стационарная скорость ингибиции меньше неингибиированной.

Одной из важных в практическом отношении особенностей указанных солей является то, что они ингибируют полимеризацию не только на воздухе, но и в бескислородных условиях.

Различия во влиянии разных купферонатов на полимеризацию обусловлены их разной растворимостью. Наибольшей растворимостью в мономерах акрилового ряда обладает купферонат меди, наименьшей — соль натрия. Данные работы [51] позволяют построить градуировочные зависимости периодов ингибиции полимеризации, наблюдавшихся в насыщенных растворах купферонатов в мономерах, от концентрации солей.

Взаимодействие купферонатов с (мет)акрилатами приводит к их дезактивации и является одной из причин нелинейности концентрационной зависимости периода индукции. Со временем происходит постепенное разложение купферонатов. По устойчивости они могут быть расположены в следующий ряд: купферонаты меди $>$ натрия $>$ калия $>$ аммония. Кроме того, степень их дезактивации зависит от химического строения мономера: наибольшая — в метилметакрилате, наименьшая — в метилакрилате.

На некоторых стадиях синтеза мономеров реакционные смеси содержат довольно большие количества воды. Наличие воды в мономерах оказывает также влияние и на растворимость купферонатов, а значит, и на их ингибирующую активность. Обводненность мономера тем сильнее сказывается на величине индукционного периода полимеризации, чем лучше купферонат растворяется в мономере и чем выше растворимость воды в мономере.

Соли металлов оказывают разное влияние на кинетику и механизм радикальной полимеризации виниловых мономеров [2—4]. Так, для хлоридов железа и меди характерна концентрационная инверсия их ка-

талитических свойств [52, 53]. Ингибирующее действие солей жирных кислот зависит от природы металла, входящего в соль, а также от среды, в которой протекает реакция (в массе или растворе) и размера аниона [54]. В работах [55, 56] изучено ингибирующее влияние стеаратов цинка, кобальта и свинца на полимеризацию стирола и метилметакрилата, инициированную пероксидом бензоила. Механизм ингибиования в этих случаях состоит в взаимодействии активного радикала с промежуточным комплексом, образованным между стеаратом и пероксидом. Широкого практического применения хлориды переходных металлов и соли жирных кислот не получили.

Влияние среды на кинетические параметры ингибиования при полимеризации виниловых мономеров в присутствии хлоридов железа и меди проанализировано в [57]. Например, при ингибиовании полимеризации акрилонитрила в водном растворе роданида натрия константа ингибиования возрастает на два, три порядка по сравнению с полимеризацией в растворе диметилформамида [58].

Эффективными ингибиторами полимеризации акриловых мономеров зарекомендовали себя соли металлов диалкилдитиокарбаминовой кислоты. Эти соединения легко акцептируют как пероксидные, так и алкильные радикалы. Механизм ингибирующего действия осложняется в присутствии гидропероксидов, поскольку в результате взаимодействия соли с активным радикалом или гидропероксидом образуется парамагнитное соединение, обладающее повышенной ингибирующей способностью [59]. При этом эффективность ингибиования зависит от соотношения концентраций компонентов реакционной системы, природы металла соли [60] и увеличивается в ряду:



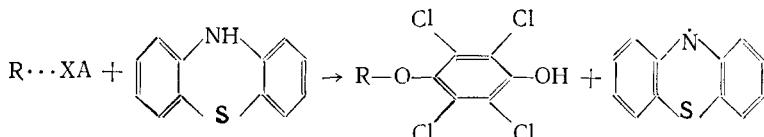
В настоящее время механизм ингибиования полимеризации диалкилдитиокарбаматами нельзя считать установленным. Одни авторы [61] считают, что наиболее уязвимым местом атаки активными радикалами молекул соли являются атомы серы. Другие [62, 63] предполагают взаимодействие с ионом металла, ответственным за перенос электронов от лиганда к радикалу, что возможно из-за наличия ковалентной связи между атомами металла и серы [64].

При полимеризации акриловой кислоты в водном растворе и растворах уксусной кислоты и изопропилацетата хорошую ингибирующую активность проявляет диэтилдитиокарбамат меди (ДТКМ) [65]. Во всех случаях зависимости индукционного периода от концентрации соли имеют линейный характер, а значения стехиометрического коэффициента ингибиования больше единицы и зависят от вида растворителя. Наибольшую ингибирующую способность ДТКМ обнаруживает в водном растворе, наименьшую — в уксусной кислоте. При этом величины μ , полученные при полимеризации акриловой кислоты в атмосфере воздуха и в бескислородных условиях, практически совпадают. Это указывает на одинаковую стехиометрию взаимодействия ДТКМ с алкильными и пероксидными радикалами. Механизм ингибиования в этих случаях, по-видимому, аналогичен механизму ингибиования окислительных реакций дитиофосфатами [66], сопровождающемуся переносом электрона к активному радикалу. Повышенные значения μ (>2) могут быть связаны с взаимодействием радикалов с двумя атомами серы.

Скорость полимеризации акриловой кислоты в органических средах уменьшается довольно резко по сравнению с таковой в водном растворе. Это обусловлено комплексообразованием молекул уксусной кислоты и изопропилацетата с полимерными радикалами [67, 68] и снижением реакционной способности последних. Взаимодействие этих растворителей с растущими цепями ответственно и за снижение μ при полимеризации акриловой кислоты в растворах уксусной кислоты и изопропилацетата по сравнению с реакцией в воде. Для указанных систем были найдены константы первичного K_x/K_p и вторичного $\alpha K_y/K_p$ ингибиования по уравнениям (14) и (15) соответственно.

Хорошей ингибирующей системой показала себя смесь хлоранила (ХА) с фенотиазином (ФТ) [69]. В отличие от полимеризации стирола, где хлоранил — сильный ингибитор [70], в метилакрилате наблюдается незначительное торможение, а на полимеризацию метилметакрилата ХА не оказывает влияния. Вместе с тем, при добавлении ФТ или олигомерного продукта его окислительной конденсации (ОФТ) обнаружен синергический эффект с ярко выраженным индукционным периодом [71, 72]. Авторы [69] показали, что лимитирующей стадией ингибиования является взаимодействие растущей цепи не с комплексом ФТ...ХА, а с молекулой ХА. Резкое увеличение K_x примерно на два порядка в присутствии ФТ или ОФТ хорошо объясняется механизмом, описанным выше [41].

Взаимодействие ФТ с КПЗ приводит к образованию радикала ФТ:

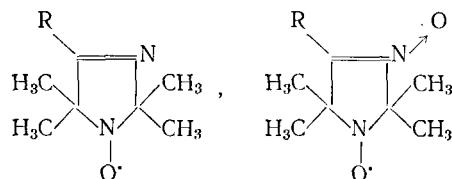


Радикалы ФТ' могут взаимодействовать с R, M и ХА с образованием нового радикала, способного обрывать еще одну цепь. Однако стехиометрический коэффициент ингибиования оказался меньше двух, что обусловлено регенерацией цепи при взаимодействии ФТ' с молекулой метилметакрилата. При полимеризации метилакрилата ингибирующее действие системы ХА — ФТ заметно меньше. В этом случае в реакцию с ХА вступают не только активные радикалы, но и КПЗ. Таким образом, определяющую роль в механизме ингибиования играют строение мономеров и донорно-акцепторные свойства мономеров и растущих радикалов.

Изучение кинетических особенностей ингибиования полимеризации виниловых мономеров в присутствии бинарных систем было предложено в работах [73, 74]. Показано, что смеси ХА с триэтиламином, а также антрацена с фентиазином и олигофентиазином эффективно ингибируют радикальную полимеризацию метилметакрилата. Наличие критических концентраций ингибитора и инициатора связано, по мнению авторов, с ингибирующим действием N,N-диэтиламиновинилтрихлор-*p*-бензохиона, образующегося в результате превращения КПЗ в радикальную пару. Обнаруженные синергические эффекты объясняются радикально-цепными реакциями расхода ингибиторов.

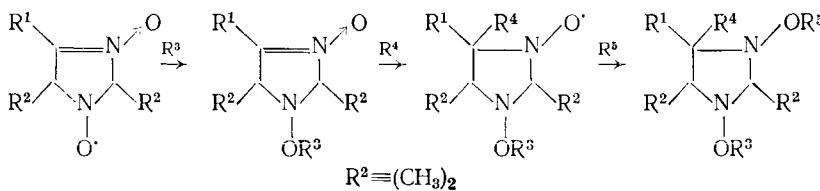
Эффективными ингибиторами полимеризации виниловых мономеров являются стабильные радикалы, неспособные рекомбинировать друг с другом. В недавно опубликованном обзоре [50] приведены данные об использовании гидразилов, вердазилов, иминоксилов, арнитроксилов, некоторых анион-радикалов в качестве спиновых ловушек, а также о полимеризации в присутствии этих веществ, указывающие на сложность механизма ингибиования.

Весьма интересными в теоретическом и практическом отношении оказались нитроксильные радикалы ряда имидазолина и имидазолидина [75, 76]. Они относятся к классу пятичлененных, содержащих азот гетероциклических свободных радикалов:



По сравнению с перечисленными типами стабильных радикалов нитроксины на основе имидазолина и имидазолидина обладают рядом преимуществ. Дополнительный атом азота или N-оксидной группы в сочетании с функциональными группами в положении 4 гетероцикла позво-

ляет осуществлять комплексообразование и циклометаллирование без участия радикального центра. Наличие в молекуле имидазолина иминной или имин-N-оксидной (нитронной) группировок приводит к значительно большей устойчивости нитроксила в кислой среде, что является немаловажным обстоятельством при их практическом использовании в качестве ингибиторов полимеризации, протекающей, например, в условиях синтеза метакрилатов. При этом наибольшую ингибирующую, активность должны проявлять имидазолин-N-оксиды как агенты, прерывающие окислительные цепи, и ловушки короткоживущих радикалов разного типа:



Согласно записанной схеме, стехиометрический коэффициент ингибирования должен быть больше единицы.

В работах [77, 78] показано, что радикал 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-имидазолин-3-оксид-1-оксил (ТМФИЗ) эффективно ингибирует полимеризацию стирола и метилметакрилата. Интересно, что характер зависимости длительности индукционного периода от начальной концентрации стабильного радикала (линейный) и значения стехиометрических коэффициентов ингибирования (для стирола $\mu=1,15$, для метилметакрилата $\mu=1,25$) не зависит от природы инициатора (азосоединение или пероксид), как это было обнаружено, например, для иминоксидов и в особенности для арнитроксилов [50].

ТМФИЗ оказывает сильное ингибирующее действие на полимеризацию метилметакрилата в присутствии как концентрированной, так и разбавленной серной кислоты. Вместе с тем, характер зависимости стационарной скорости от концентрации ТМФИЗ определяется концентрацией серной кислоты в воде. Поэтому нахождение константы ингибирования K_x/K_p было проведено с учетом кинетики полимеризации по окончании индукционного периода — в присутствии концентрированной и разбавленной кислоты по уравнениям (3) и (12) соответственно.

Ингибирующая активность нитроксила имидазолина в кислой среде позволила использовать ТМФИЗ для определения скорости инициирования полимеризации серной кислотой, а затем и констант скоростей реакций роста и обрыва цепи, соответствующих разному содержанию кислоты в воде и в реакционной системе [78].

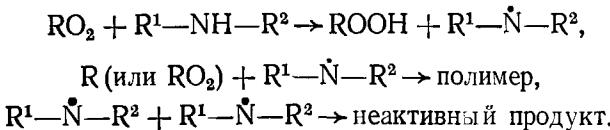
При ингибировании термической полимеризации метилметакрилата в присутствии серной кислоты зависимость индукционного периода от концентрации ТМФИЗ имеет более ярко выраженный нелинейный характер, чем можно было ожидать при дополнительном инициировании реакции. Вероятнее всего, это связано с особенностями механизма термического инициирования. Некоторые авторы [79, 80] полагают, что термическую полимеризацию инициируют триплетные радикалы, а с ингибитором реагируют все радикалы. Другие обращают внимание на возможность взаимодействия ингибитора с мономером [81—83] и протекания реакций между ингибитором и промежуточным продуктом, образующимся со скоростью, превышающей скорость инициирования [84]. Наиболее детально кинетика ингибированной полимеризации с учетом этих реакций проанализирована на примере стирола [85], где ингибиторы разделены автором на две группы — взаимодействующие и не вступающие в реакцию с промежуточным продуктом, имеющим при термоинициировании бирадикальную природу.

IV. СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРОВ — ЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

1. Полимеризация в массе и некоторые особенности ингибирования термоокислительной полимеризации

Ароматические амины и фенолы, несмотря на их принципиальное различие в строении, часто объединяют в одну группу ингибиторов [86]. В присутствии кислорода эти соединения эффективно ингибируют радикальную полимеризацию; однако, в его отсутствие проявляют только свойства слабых ингибиторов [117]. Кроме того, амины, как и фенолы, склонны к образованию водородных связей с пероксидными радикалами, что способствует увеличению скорости реакции ингибирования.

Во многих случаях определяющим элементарным актом стадии ингибирования является отрыв атома водорода от агента активным радикалом, например,



При этом высокая скорость взаимодействия RO_2 с молекулой амина обусловлена образованием полярных активированных комплексов $\text{ROO}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{N}^- <$, а не низкой энергией связи $\text{N}-\text{H}$. Ингибирующая

активность ароматических аминов зависит от полярности заместителей в бензольном кольце: электроположительные заместители увеличивают, а электроотрицательные — уменьшают ингибирующий эффект.

За последнее десятилетие найдены новые высокоэффективные ингибиторы полимеризации виниловых мономеров в присутствии кислорода из класса ароматических аминов [87—94], синтезированные ранее в качестве добавок к полимерным материалам для их стабилизации. Эти соединения, некоторые из которых представлены в табл. 1, хорошо растворимы во многих органических растворителях, акриловых и метакриловых мономерах, концентрированной серной кислоте.

В присутствии указанных аминов окислительной полимеризации стирола, акриловой и метакриловой кислот и их эфиров, инициированной динитрилом азодизомасляной кислоты (ДАК), предшествуют индукционные периоды, длительность которых линейно возрастает с увеличением концентрации добавки. Как видно

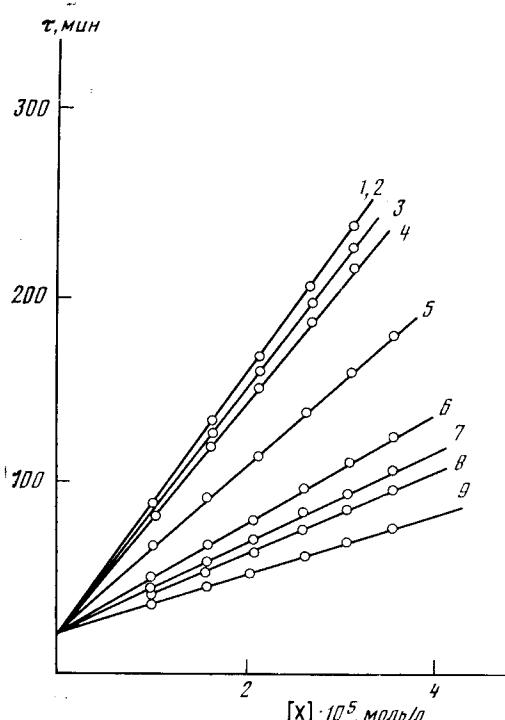


Рис. 2. Зависимость индукционного периода полимеризации ММА (τ) от концентрации ингибиторов (60° С, $[\text{ДАК}] = 10^{-3}$ моль/л): 1 — С-1, 2 — С-47, 3 — С-49, 4 — С-41, 5 — С-789, 6 — С-875, 7 — ОН, 8 — ГХ, 9 — ФТ [94]

из рис. 2, если за критерий ингибирующей активности брать индукционный период, то все представленные вещества превосходят гидрохинон, наиболее широко применяемый в настоящее время стабилизатор. Ширина переходной области от нестационарной к стационарной кинетике мало зависит от строения ингибитора. В бескислородных условиях исследованные вещества практически не оказывают ингибирующего влияния

Таблица 1

Новые эффективные ингибиторы полимеризации виниловых мономеров [87-94]

Структурная формула	Химическое название	Техническое название
	диметилди-(<i>p</i> -фениламинофенокси)силан	C-1
	диметилди-(<i>n</i> , β -нафтиламинофенокси)силан	C-41
	2-окси-1,3-ди-(<i>n</i> -фениламинофенокси)пропан	C-47
	2-окси-1,3-ди-(<i>n</i> , β -нафтиламинофенокси)пропан	C-49
	N-(C_7-C_9)-алкил-N'-фенил- <i>p</i> -фенилендиамин	C-789
	(<i>p</i> -фениламинофенил)амид дифенилфосфорной кислоты	C-875
	4,4'-бис-(α, α' -диметилбензил) дифениламин	C-933
	<i>p</i> -оксифенил- β -нафтиламин (окси-неозон)	ОН
	фенил- β -нафтиламин	неозон-Д
	фенил- <i>p</i> -изопропиламинофениламин	ди-фен-ФП
	2,2'-метилен-бис-(4-метил-6- <i>тет</i> -бутил)фенол	22-46

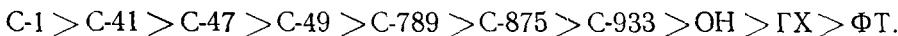
на полимеризацию (мет)акрилатов в массе на начальных конверсиях.

Другой весьма важной и объективной характеристикой эффективности ингибитора является стехиометрический коэффициент μ . Для бифункциональных ингибиторов, таких как продукты С-1, С-41, С-47, С-49, можно ожидать, что для каждого из них $\mu=4$. Однако во всех случаях найденные по формуле (1) μ оказались больше четырех. Такое отличие μ от его теоретического значения связано с регенерацией аминов вследствие взаимодействия неактивного радикала ингибитора с растущей цепью не только путем рекомбинации, но и диспропорционирования. Соотношение между двумя типами обрыва цепи зависит как от строения мономера, так и ингибитора. Так, вследствие стерических затруднений

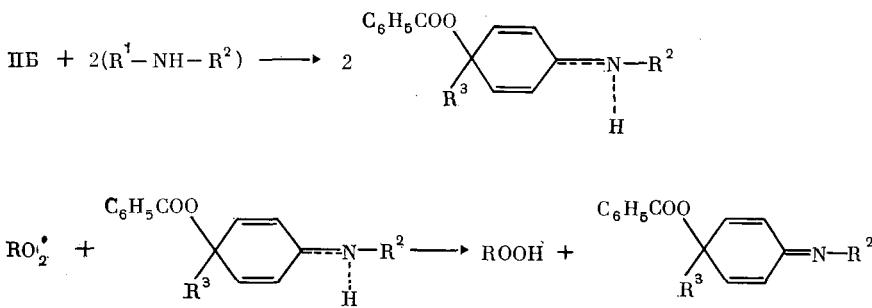
ний доля реакций рекомбинации при полимеризации бутилакрилата меньше, чем при полимеризации метилакрилата. Это приводит к повышенным значениям μ при ингибиции полимеризации бутилакрилата указанными соединениями (примерно в два раза). Кроме того, как для акрилатов, так и метакрилатов стехиометрические коэффициенты ингибирования у С-1 и С-47 больше, чем у С-41 и С-49 соответственно. Различия в строении аминов в каждой из этих пар обусловлены заменой фенильного кольца, связанного с NH-группой, на нафтил. В последнем случае делокализация неспаренного электрона в аминильном радикале более существенна. Это увеличивает вероятность присоединения активных радикалов не к атому азота (что и стерически затруднено), а к одному из атомов углерода нафтиловых колец, что, в свою очередь, приводит к увеличению доли рекомбинации в общем обрыве цепи.

При действии на полимеризацию других ароматических аминов также полифункционального типа (С-789, С-875, С-933 и др.) величина μ практически не зависит от строения ингибирующей добавки, но существенно определяется структурой мономера и природой инициатора [92]. В этих случаях активные радикалы взаимодействуют только с одной NH-группой, расположенной между двумя фенильными кольцами. Вместе с тем $\mu \geq 2$ также указывает на регенерацию ингибитора.

Изученные ароматические амины могут быть расположены в определенные ряды по их ингибирующей активности. При ингибированной блочной окислительной полимеризации метилметакрилата такой ряд в сравнении с гидрохиноном и фенотиазином имеет следующий вид:



При инициировании полимеризации виниловых мономеров с помощью пероксида бензоила (ПБ) ингибирующая активность перечисленных выше соединений заметно снижается. Это обусловлено взаимодействием пероксидного инициатора с молекулой амина, на что указывает резкое изменение окраски растворов ПБ в мономерах при введении в них аминов. По аналогии с механизмом взаимодействия ПБ с арнитроксилом [95] авторы считают [92], что в изученных условиях имеют место следующие реакции:



В реальных условиях синтеза, очистки и хранения (мет)акриловых мономеров часто происходит спонтанная полимеризация, приводящая к образованию ненужных высокомолекулярных продуктов. Такая полимеризация протекает обычно при повышенных температурах (80—150°C) в атмосфере воздуха (естественно, в отсутствие специальных инициаторов) и носит, таким образом, термоокислительный характер. Образующиеся балластные полимеры забивают промышленную аппаратуру и выводят ее из строя. Кроме того, все это приводит к значительным потерям мономеров. В связи с этим особое значение приобретает поиск ингибиторов термополимеризации и изучение механизма ингибирования в этих условиях.

Основной особенностью ингибирования термической полимеризации (мет)акрилатов в отличие от инициированной является то, что зависимость индукционного периода (при высоких температурах) от концент-

рации ингибитора имеет излом (рис. 3). Из этого следует, что существует критическая концентрация ингибитора $[X]_{kp}$, выше которой наблюдается резкое увеличение длительности периода индукции. При этом величина $[X]_{kp}$ существенным образом зависит не только от температуры, но и от строения мономера и ингибитора.

Для многих цепных разветвленных реакций, в частности, для окисления органических соединений, установлено наличие критических явлений, в том числе критической концентрации ингибитора [96, 97].

Аналогичные эффекты могут наблюдаться и при ингибиции термоокислительной полимеризации виниловых мономеров. Распад полимерных пероксидов, приводящий к зарождению новых реакционных цепей, происходит и в течение индукционного периода и может рассматриваться как вырожденное разветвление цепи. Следует заметить, что вырожденные разветвления цепей [98] не учитывались ни в одной из прежних работ, связанных с изучением ингибиции термоокислительной полимеризации [99—103]. Впервые эти представления были выдвинуты в работах [91, 92], в которых изучались ингибирующая способность указанных выше ароматических аминов.

Кинетический анализ радикально-цепной схемы окислительной полимеризации в присутствии ингибитора приводит к уравнению для изменения концентрации полипероксидов (Π)

$$\frac{d[\Pi]}{dt} = vW_i + \varphi[\Pi], \quad (14)$$

где $v = K_p[M]/\mu K_x[X]$ — длина кинетической цепи в присутствии ингибитора, $\varphi = K_3(v\alpha - 1)$ фактор автоускорения, α — эффективность инициирования полипероксидами.

Условие $\varphi = 0$ достигается при критической концентрации ингибитора $[X]_{kp}$, определяемой скоростями реакций роста цепи и распада полимерных пероксидов, а также протеканием вторичных реакций (например, регенерация ингибитора)

$$[X]_{kp} = \alpha K_p[M]/\mu K_x. \quad (15)$$

При $[X] \leq [X]_{kp}$ ингибитор расходуется довольно быстро, вызывая лишь незначительные периоды индукции. При $[X] > [X]_{kp}$ концентрация ингибитора уменьшается медленно, что приводит к резкому возрастанию индукционного периода. Резкость перехода зависит от $[X]$ через $[X]_{kp}$ определяется соотношением скоростей инициирования и распада полипероксидов (K_i/K_3).

В работе [103] получены уравнения для индукционного периода и скорости окислительной полимеризации в присутствии антиоксиданта, установлены значения нижнего и верхнего пределов концентрации ингибитора, критическая скорость инициирования и критическая концентрация мономера. При концентрациях ингибитора, меньших нижнего предела, антиоксидант практически не влияет на кинетику окислительной полимеризации и может рассматриваться как инертная примесь. В этих условиях понятие индукционного периода справедливо лишь для реакции, протекающей в закрытой системе, когда его длительность определяется только концентрацией кислорода и скоростью его расходования. При концентрациях ингибитора, больших верхнего предела, антиоксидант выступает в роли окислителя мономера и ингибитора полимеризации, а понятие индукционного периода спра-

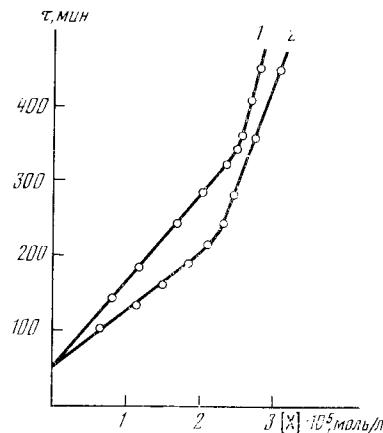


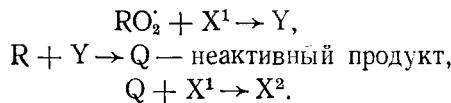
Рис. 3. Зависимость индукционного периода термополимеризации MMA на воздухе от концентрации С-1 (1) и С-47 (2) при 100° [94]

ведливо как для закрытой, так и для открытой систем. Именно в области между нижним и верхним пределами концентраций антиоксиданта происходит переход системы из режима пеингибированной окислительной полимеризации в режим ингибиранной реакции.

Весьма интересные явления были обнаружены при изучении окислительной полимеризации стирола, ингибиранной 2,6-ди-трет-бутилфенолами [104, 105]. Кинетика полимеризации в этих случаях имеет ступенчатый характер, сопровождаясь первичным τ_1 и вторичными τ_i индукционными периодами. Наблюдаемые кинетические закономерности связаны с периодическим образованием вторичного ингибитора X^2 , концентрация которого осциллирует во времени, т. е. с автоколебательным режимом. Поскольку исследования проводились в закрытой системе, то колебания концентрации вторичного ингибитора, по мнению авторов, обусловлены участием в реакции промежуточных продуктов и являются незатухающими в наблюдаемом интервале времени. Скорость полимеризации во вторичных индукционных периодах резко снижается с ростом концентрации антиоксиданта. Согласно выражению для индукционного периода полимеризации, в присутствии кислорода [106, 107],

$$\tau = \frac{\mu K_X [O_2]_0 [X]_0}{(K_p [M] + K_X [X]_0) W_i}$$

последний в конце первичного периода индукции должен отсутствовать. Тогда роль кислорода в образовании X^2 должна быть косвенной и реализовываться через продукты окислительного превращения фенолов. В общем виде предложенный механизм автоколебательного режима ингибирирования радикальной полимеризации стирола включает три основные реакции, приводящие к образованию вторичных продуктов Y , промежуточного продукта Q и к регенерации ингибитора X^2 :



В работе [108] была предпринята попытка осуществить математическое моделирование автоколебательной полимеризации в присутствии фенолов. При этом основной предпосылкой являлось представление о полимеризации как неразветвленного радикально-цепного процесса (что и достигается по окончании первичного периода индукции).

2. Ингибирирование полимеризации (мет) акрилатов в присутствии серной кислоты

Серная кислота является одним из основных компонентов при синтезе акриловых и метакриловых мономеров. Проблема ингибирирования полимеризации в присутствии серной кислоты особенно актуальна, так как кислота способна интенсифицировать образование полимеров и может дезактивировать многие известные стабилизаторы.

Для понимания механизма ингибирирования в присутствии серной кислоты необходимо знание специфики влияния самой кислоты на элементарные стадии полимеризации. При исследовании влияния серной кислоты на фотополимеризацию метилметакрилата в бескислородных условиях [109—111] было обнаружено образование комплекса между кислотой и мономером. Возрастание скорости и степени полимеризации объясняли ростом реакционной способности мономера (или макрорадикала), а также увеличением макроскопической вязкости и изменением конформации и эффективной жесткости растущих цепей. В работе [112] изучено влияние серной кислоты на кинетику и механизм полимеризации акриловых мономеров при повышенных температурах в присутствии кислорода. Введение серной кислоты резко уменьшает индукционный период, вызванный ингибирующим действием кислорода, и увеличивает скорость полимеризации. Зависимости скорости и периода индукции от

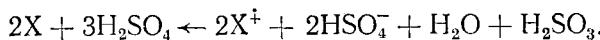
концентрации серной кислоты имеют довольно сложный экстремальный характер. Полученные данные указывают на образование комплексов между мономером и кислотой разного количественного состава. Образование комплекса ускоряет распад пероксида в результате протонирования его кислотой с последующим гомолизом связи $-\text{O}-\text{O}-$, аналогично механизму индуцированного распада гидропероксидов в присутствии некоторых кислот [113].

Соединения, приведенные в табл. 1, эффективно ингибируют полимеризацию мономеров акрилового ряда и в присутствии серной кислоты [51, 114]. С ростом содержания ее в растворе происходит резкое сокращение индукционного периода, связанное как с увеличением скорости инициирования, так и с взаимодействием ингибитора с кислотой, снижающим его эффективность. В отличие от полимеризации в массе, где критические явления проявлялись при достаточно высоких температурах, при полимеризации в присутствии серной кислоты они наблюдаются и в области относительно низких температур (рис. 4, 5).

Соотношения (14) и (15) применимы и для ингибираванной полимеризации (мет)акрилатов в присутствии серной кислоты. Причем, поскольку последняя ускоряет распад полипероксидов, то наблюдаемые эффекты проявляются более ярко. Это дает основание рассматривать в этих случаях критическую концентрацию ингибитора как основной параметр, характеризующий эффективность действия ингибитора. В табл. 2 приведены значения $[\text{X}]_{\text{кр}}$ для некоторых новых ингибиторов полимеризации в сравнении с гидрохиноном.

Критическая концентрация ингибитора, резкость перехода через нее зависит от τ от $[\text{X}]$ и стехиометрический коэффициент ингибиравования зависит от содержания кислоты в системе. Уменьшение μ с ростом концентрации кислоты возможно, если при взаимодействии с ней вещества С-1, С-41 и др. превращаются в соединения, либо не ингибирующие полимеризацию, либо характеризующиеся значительно меньшей величиной μ . Между обеими формами вещества устанавливается подвижное равновесие и увеличение содержания серной кислоты сдвигает его в сторону менее эффективного ингибитора, что и приводит к уменьшению стехиометрического коэффициента.

Действительно, спектр ЭПР изученных систем указывает на взаимодействие неспаренного электрона с атомами азота и водорода, в результате чего амин (X) превращается в катион-радикал [51]:



Такая реакция предполагалась ранее в работе [115], в которой обнаружено усиление ингибирующего действия фенотиазина в присутствии серной кислоты. Повышенное значение μ объяснялось следующим механизмом ингибиравания:

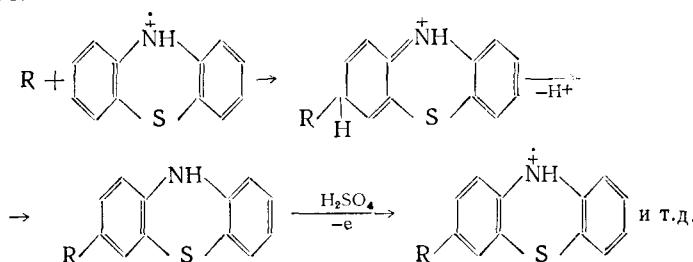


Таблица 2

Значения критической концентрации ингибиторов при полимеризации (мет)акрилатов в присутствии серной кислоты [51]

Ингибитор	[X] _{кр} 10 ³ , моль/л, 100° С	
	метилакрилат (5 об. % H ₂ SO ₄)	метилметакрилат (30 об. % H ₂ SO ₄)
С-1	0,7	0,8
С-41	0,9	1,3
С-47	—	1,3
С-49	—	1,1
ОН	3,0	2,0
ГХ	90,0	8,0

Зависимость эффективности ингибирующего действия системы фенотиазин — серная кислота от содержания кислоты при постоянной концентрации фенотиазина имеет экстремальный характер. По мнению авторов, это связано с двойственной функцией серной кислоты, при большом содержании которой в системе инициирующий эффект начинает преобладать над торможением.

Величина сигнала ЭПР, а значит и количество катион-радикалов также изменяются в зависимости от состава реакционной среды. В серной кислоте, а также при ее избытке сигнал ЭПР меньше, например, чем в растворе метилметакрилат — серная кислота.

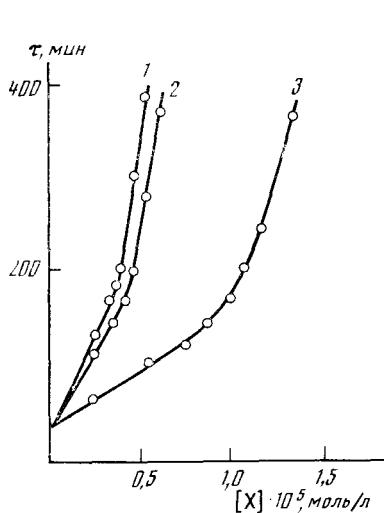


Рис. 4

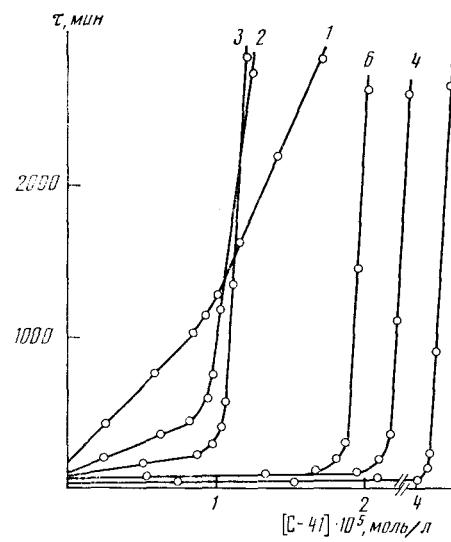


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость индукционного периода полимеризации МА на воздухе в присутствии 5 об.% H_2SO_4 от концентрации С-1 (1), С-41 (2) и ОН (3) при $75^\circ C$ [51]

Рис. 5. Зависимость индукционного периода полимеризации MMA на воздухе от концентрации С-41 при 60° и различном содержании серной кислоты: 1 — 2; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 30; 6 — 40 об.% [51]

Как было сказано ранее [86], фенолы и ароматические амины используются, как правило, в качестве антиоксидантов. В присутствии же серной кислоты превращение ароматических аминов в стабильные катион-радикалы придает им способность ингибиовать полимеризацию и в отсутствие кислорода. По окончании индукционного периода полимеризация в бескислородных условиях протекает со стационарной скоростью, которая уменьшается с ростом начальной концентрации ингибитора. Это связано с торможением реакции продуктами взаимодействия активных радикалов с катион-радикалами амина. Полученные кинетические данные находятся в соответствии с уравнением (15), о чем свидетельствует линейная зависимость отношения $(1-\varphi^2)/\varphi$ от концентрации ингибитора (рис. 6).

Совершенно иной характер имеет зависимость стационарной скорости полимеризации от концентрации ингибитора в присутствии кислорода воздуха. Вначале скорость растет, но достигнув максимального значения при $[X]_{\text{кр}}$ начинает снижаться. Увеличение содержания серной кислоты в растворе делает эти эффекты более значительными. Возрастание скорости процесса обусловлено накоплением продуктов ингибиции — гидропероксидов, скорость распада которых, в свою очередь, увеличивается с ростом содержания кислоты. Именно это и способствует более яркому проявлению экстремальной зависимости W от $[X]$ при большом содержании кислоты. Уменьшение стационарной скорости обусловлено расходом инициирующих полимеризацию пероксидов и гидропероксидов

за время индукционного периода, продолжительность которого в области $[X]_{kp}$ резко возрастает.

Если в реакциях ингибирования образуются продукты инициирующего характера, то это отражается на форме зависимости индукционного периода от концентрации ингибитора. Действительно, при довольно

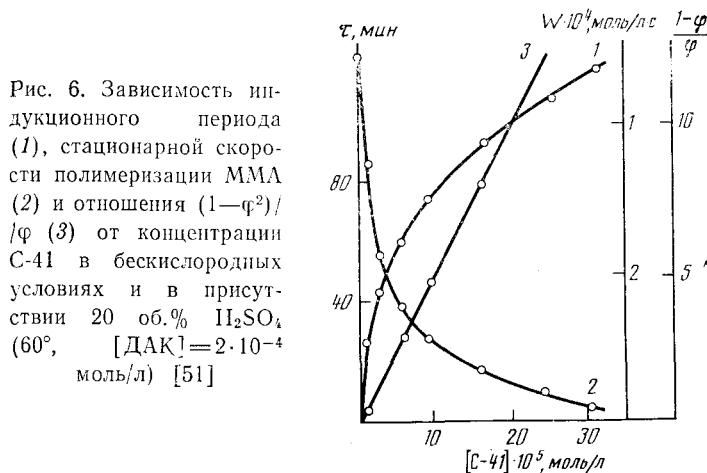


Рис. 6. Зависимость индукционного периода (1), стационарной скорости полимеризации MMA (2) и отношения $(1-\varphi^2)/\varphi$ (3) от концентрации С-41 в бескислородных условиях и в присутствии 20 об.-% H_2SO_4 (60°, $[\text{ДАК}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) [51]

больших концентрациях серной кислоты указанная зависимость отклоняется от линейной при $[X] < [X]_{kp}$. С ростом концентрации ингибитора индукционный период увеличивается во все меньшей степени и только по достижении $[X]_{kp}$ резко возрастает.

V. ОСОБЕННОСТИ ИНГИБИРОВАНИЯ ГЛУБОКОЙ И ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Изучение ингибирования в вязких средах позволяет значительно упростить кинетические схемы и в ряде случаев определить реакционную способность малореакционноспособных соединений в радикальных реакциях [17].

Основным эффектом, искажающим кинетическую картину полимеризации при относительно высоких конверсиях, является гель-эффект. Для управления этим эффектом (отодвигать момент его возникновения в область больших степеней превращения или полностью подавлять) можно воспользоваться введением в реакционную среду малоэффективного ингибитора.

При полимеризации в высоковязких средах (при глубоких степенях превращения и в системах, содержащих полимер), квадратичный обрыв цепи становится диффузионно-контролируемым и константа K_o резко снижается. В этих случаях обрыв даже на слабом ингибиторе может стать определяющим и из получаемого выражения для приведенной скорости:

$$\varphi = \frac{W_X}{W} = \frac{(K_o W_n)^{0.5}}{K_X [X]}$$

следует, что с уменьшением K_o и W_n (или с увеличением глубины превращения) ингибирующий эффект растет. Учитя зависимость K_o и K_X от температуры, имеем:

$$\varphi = A \exp [(E_X - 0.5E_o)/RT], \text{ где } A = \frac{A_o W_n^{0.5}}{A_X [X]}$$

Обычно $E_X > E_o$ и величина φ должна уменьшаться с ростом температуры, что приводит к снижению гель-эффекта. При этом следует иметь в виду, что уменьшение φ может несколько компенсироваться понижением

эффективности ингибиования, связанным с увеличением K_x из-за уменьшения вязкости среды с ростом температуры. Однако это наблюдается только в том случае, когда при ингибиовании образуются достаточно инертные продукты.

Снижение гель-эффекта, а значит и всех последствий влияния глубокой полимеризации, можно добиться введением кислорода в реакционную систему при определенной конверсии. Вместе с тем, наиболее эффективное ингибиование гомополимеризации при больших конверсиях или в условиях гетерофазной реакции наблюдается при одновременном действии кислорода и слабого ингибитора. Расчеты соответствующих радикально-цепных схем для этих случаев приводят к соотношениям, из которых следует, что

$$\varphi = W_{O_2}/W = 10^{-3} - 10^{-2},$$
$$\varphi = W_{O_2X}/W_x = 10^{-6} - 10^{-5}.$$

Из сравнения этих данных видно, что кислород повышает активность слабого ингибитора. В присутствии кислорода усиление ингибирующего действия фенолов, аминов и нитропроизводных связано не только с образованием их окисленных форм (типа хинонов, хинониминов и т. п.), но и с повышенной реакционностью этих соединений в реакциях с перокси-радикалами по сравнению с реакциями с алкильными радикалами [116].

Определенный практический интерес представляет использование слабых ингибиторов совместно с малоактивным в отношении сополимеризации мономером. Если концентрация и реакционная способность одного мономера существенно ниже по сравнению с другим, то эффективность слабого ингибитора возрастает с глубиной превращения более резко, чем в отсутствие малоактивного мономера.

Метод слабого ингибиования был использован при доказательстве высокой активности некоторых мономеров в реакциях сополимеризации [117].

Особенности гетерофазной полимеризации связаны с низкой подвижностью макрорадикалов в твердой фазе и резким замедлением скорости их взаимного обрыва. В этих условиях реакции обрыва цепи на слабом ингибиторе могут быть существенными и на начальных стадиях превращения. Поэтому в некоторых случаях гетерофазная полимеризация является более удобной моделью исследования реакций слабого ингибитора, чем глубокая полимеризация. Эффективность слабых ингибиторов из классов ароматических аминов, нитропроизводных и фенолов резко возрастает при полимеризации акрилонитрила в массе по сравнению с реакцией в растворе диметилформамида [118].

Тот же эффект наблюдался при действии дифениламина, *m*-динитробензола и других ингибиторов на полимеризацию винилхлорида и метакриловой кислоты в массе, а также метилметакрилата в осадительной смеси метанол — вода [119—121]. Исследование гетерофазной полимеризации различных мономеров в осадительных средах позволило получить данные о реакционной способности большого числа ингибиторов [17].

Эффективность слабых ингибиторов возрастает при полимеризации в эмульсии и зависит от их растворимости в зоне реакции роста цепи, то-похимии элементарных актов, скорости генерирования свободных радикалов и числа полимерно-мономерных частиц [122, 123].

В последние годы [124—127] предложен ряд методов тестирования слабых ингибиторов радикальной полимеризации, которые являются сильными ингибиторами окислительной полимеризации и деструкции полимеров. Один из методов основан на использовании модельной реакции гетерофазной радикальной полимеризации акрилонитрила. Легко показать, что для оценки кажущейся константы ингибиования K_x в реакции

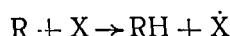


Таблица 3

Значения, ⁷кажущихся констант скорости реакции алкильных (K_X) и перекисных (K_{XO}) радикалов с ингибиторами, определенных при тестировании ($60^\circ C$)
[124, 126, 127]

Ингибитор	Структурная формула	$K_X \cdot 10^8; K_{XO} \cdot 10^{-4}$, л/моль·с
Гидрохинон		1,8; 21,4
α -Нафтол		1,6; 18,6
22—46		2,1; 39,8
Фенозан-1		0,7; 2,1
Фенозан-28		0,46; 1,7
Ионол		0,7; 2,2
β -Нафтол		0,8; 2,4
Неозон-Д		0,75; 6,7

Примечание: $R = C(CH_3)_3$

необходимо выполнение критерия

$$\frac{W_X}{W} = \frac{(K_o W_n)^{0,5}}{K_X [X]} = \varphi \ll 1.$$

Сопоставление данных по ингибираванию полимеризации акрилонитрила и ингибираванию окислительной полимеризации и окисления углеводородов позволило выявить корреляцию между константами ингибиравания в реакциях полимеризации (K_X) и окисления (K_{XO}) для ряда замещенных фенолов (табл. 3). Обнаруженная корреляция позволяет предсказывать реакционную способность антиоксидантов на основании тестирования их (на алкильных радикалах) с помощью модельной реакции гетерофазной полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. // М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 836.
2. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньюон П. // Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
3. Багдасарьян Х. С. // Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.

4. Гладышев Г. П.//Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1964.
5. Людеш Ф.//Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов. М.: Мир, 1966.
6. Гольдфейн М. Д.//Кинетика и механизм радикальной полимеризации виниловых мономеров. Саратов: Изд-во СГУ, 1986.
7. Bamford C. H., Jenkins A. D., Jonston R.//Proc. Roy. Soc. 1957. A. V. 239. P. 214.
8. Степухович А. Д., Кожевников Н. В., Леонтьева Л. Т.//Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16А. С. 1522.
9. Кожевников Н. В. Дис. ... канд. хим. наук Саратов: Изд-во СГУ, 1977.
10. Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А., Кожевников Н. В. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 17А. С. 1671.
11. Смирнов Б. Р., Карапетян З. А.//Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977. С. 10.
12. Смирнов Б. Р.//Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24А. С. 787.
13. Смирнов Б. Р.//Там же. 1982. Т. 24А. С. 877.
14. Kice J. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 6274.
15. Лазарева Е. В., Сидоров В. А.//Стабилизация мономеров. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1973.
16. Барабашина Р. А., Фомин В. А., Сивенков Е. А., Тутицына А. А.//Ингибирование полимеризации акриловых мономеров. М.: НИИТЭХИМ, 1981.
17. Гладышев Г. П., Полов В. А.//Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
18. Пат. 4010082 США//Изобр. за рубежом. 1977. Вып. 24. № 9. С. 44.
19. Пат. 3876686 США//Изобр. за рубежом. 1975. Вып. 18. № 13. С. 58.
20. Заявка 49-3514 Япония//Изобр. за рубежом. 1974. Вып. 15. № 14. С. 149.
21. Заявка 49-3974 Япония//Изобр. за рубежом. 1974. Вып. 15. № 15(II). С. 20.
22. Пат. 3857878 США//Изобр. за рубежом. 1975. Вып. 18. № 1. С. 18.
23. Пат. 3855281 США//Изобр. за рубежом. 1974. Вып. 15. № 24. С. 16.
24. Заявка 2244749 Франция//Изобр. за рубежом. 1975. Вып. 18. № 10. С. 63.
25. Пат. 3896162 США//Изобр. за рубежом. 1975. Вып. 18. № 17. С. 29.
26. Заявка 2028183 ФРГ//Изобр. за рубежом. 1975. Вып. 18. № 17. С. 130.
27. Заявка 50-1005 Япония//Изобр. за рубежом. 1975. Вып. 18. № 20. С. 76.
28. Заявка 1468118 ФРГ//Изобр. за рубежом. 1976. Вып. 24. № 14. С. 151.
29. Заявка 1425799 Англия//Изобр. за рубежом. 1976. Вып. 24. № 5. С. 10.
30. Пат. 3959358 США//Изобр. за рубежом. 1976. Вып. 24. № 18. С. 78.
31. Заявка 1477298 Англия//Изобр. за рубежом. 1978. Вып. 55. № 3. С. 13.
32. Magat M., Bovete R.//Compt. Rend. 1951. V. 232. P. 1657.
33. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Котон М. М.//Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. С. 1532.
34. Людеш Ф., Бережных Т., Турчани Б.//Высокомолекуляр. соединения. 1962. Т. 4. С. 1584.
35. Foldeshe B. T., Tudos F.//Magyar kem. folyoirat. 1964. V. 70. P. 500.
36. Смирнова Т. Я., Рафиков С. Р., Гладышев Г. П.//Высокомолекуляр. соединения. 1968. Т. 10Б. С. 562.
37. Simonyi M., Tudos F.//Kinetics and Mech. Polyreacts. V. 3. Prepr. Budapest, 1969. P. 119.
38. Иванов А. А., Воробьева Н. И., Лысенко Г. М., Калякина Г. В.//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. С. 1315.
39. Yassin A. A., Rizk N. A.//Polym. J. 1978. V. 10. N 1. P. 77.
40. Yassin A. A., Rizk N. A.//Eur. Polym. J. 1977. V. 13. P. 441.
41. Иванов А. А., Лысенко Т. М., Жулина И. Н.//Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22Б. С. 515.
42. Гладышев Г. П., Сечковская В. А.//Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1967. № 3. С. 89.
43. Леплянин Г. В., Рафиков С. Р., Фурлей И. И. и др.//Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. С. 905.
44. Людеш Ф., Кенде И., Бережных Т., Соловьевников О. О.//Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. С. 203.
45. Зубарев В. Е., Белевский В. Н., Бугаенко Л. Т.//Успехи химии. 1979. Т. 8. С. 1361.
46. Kende I., Sumegi L., Tudos F.//Kinetic and Mech. Polyreacts Prepr. Budapest. Akadém. Tiado. 1969. V. 3. P. 109.
47. Лякина С. П., Догадкин Б. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1973. Т. 15А. С. 2773.
48. Tanczos I., Foldes-Bereznich T., Tudos F.//Eur. Polym. J. 1983. V. 19. P. 225.
49. Кожевников Н. В.//А. с. 1175932 СССР//Б. И. 1985. № 32.
50. Розанцев Э. Г., Гольдфейн М. Д., Трубников А. В.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 1881.
51. Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Трубников А. В.//Кинетика и механизм процессов регулирования радикальной полимеризации виниловых мономеров. Деп. в ОНИИТЭХИМ. Черкассы: № 1007-хп. ВИНТИ, 1986. № 12. С. 151.
52. Bengough W. I., Fairservice W. H.//Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 1206.
53. Bengough W. I., Fairservice W. H.//Ibid. 1967. V. 63. P. 382.
54. Юрженко А. И., Иванчев С. С.//Коллоид. журн. 1960. Т. 22. № 1. С. 120.
55. Гольдфейн М. Д., Степухович А. Д.//Тез. докл. Междунар. Симп. по макромолекулярной химии. Будапешт. 1969. С. 34.
56. Гольдфейн М. Д. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Саратов: Изд-во СГУ, 1970.
57. Рафиков Э. А., Гольдфейн М. Д., Зюбин Б. А.//Тез. докл. XIV Всесоюз. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Иваново: 1981, Ч. 2. С. 446.

58. Рафиков Э. А., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18А. С. 2424.
59. Виноградова В. Г., Майзус З. К.//Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 298.
60. Зверев А. И., Майзус З. К.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 11. С. 2437.
61. Bern A. I.//Tetrahedron. 1966. V. 22. P. 2653.
62. Виноградова В. Г., Майзус З. К., Эмануэль Н. М.//Докл. АН СССР. 1969. Т. 188. С. 616.
63. Ануфриенко В. Ф., Коган Т. М., Рухадзе Е. Г., Дунина В. В.//Теорет. и эксперим. химия. 1967. Т. 3. С. 370.
64. Иванов С. К., Юрицын В. С.//Нефтехимия. 1971. Т. 11. № 1. С. 99.
65. Гольдфейн М. Д., Трубников А. В., Айзенберг Л. В., Симонцева Н. В.//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 7. С. 91.
66. Ivanov S. K., Kateva I.//Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci. 1968. V. 21. N 7. P. 681.
67. Южакова О. А., Фурман В. М., Герасимов Г. Н., Абкин А. Д.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25Б. С. 454.
68. Макушка Р. Ю., Баёрас Г. И., Шулускус Ю. К. и др.//Там же. 1985. Т. 27А. С. 567.
69. Иванов А. А., Лысенко Т. М., Жулина И. Н.//Кинетика и катализ. 1985. Т. 24. С. 275.
70. Иванов А. А., Воробьева Н. И., Лысенко Т. М., Калякина Г. В.//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. С. 1315.
71. Иванов А. А., Лысенко Т. М., Каданцева А. И. и др. А. с. 734216 СССР//Б. И. 1980. № 18.
72. Иванов А. А., Каданцева А. И., Воробьева Н. И. и др. А. с. 737406 СССР//Б. И. 1980. № 20.
73. Иванов А. А., Романович Ю. К.//Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. С. 2272.
74. Иванов А. А.//Там же. 1986. Т. 28Б. С. 873.
75. Володарский Л. Б., Кутикова Г. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 5. С. 937.
76. Шевырев А. А., Беликова Г. С., Володарский Л. Б., Симонов В. И.//Кристаллография. 1979. Т. 24. С. 787.
77. Гольдфейн М. Д., Володарский Л. Б., Розанцев Э. Г. и др. А. с. 1147708 СССР//Б. И. 1985. № 12.
78. Гольдфейн М. Д., Володарский Л. Б., Кочеткова Е. Е.//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 4. С. 93.
79. Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А., Степухович А. Д., Скрипко Л. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16А. С. 672.
80. Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В. и др.//Там же. 1978. Т. 20А. С. 2448.
81. Тюдес Ф., Фюрст В., Азори М.//Химия и технология полимеров. 1960. № 1. С. 78.
82. Pryor W. A., Lastwell L. D.//Polymer Preprints 1970. V. 11. N 2. P. 73.
83. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М.//Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
84. Hiatt R. R., Bartlett P. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 84. P. 1189.
85. Курбатов В. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24А. С. 1347.
86. Левин П. И., Михайлов В. В.//Успехи химии. 1970. Т. 39. С. 1678.
87. Степухович А. Д., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В. и др. А. с. 743988 СССР//Б. И. 1980. № 24.
88. Степухович А. Д., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В. и др. А. с. 793997 СССР//Б. И. 1981. № 1.
89. Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Скрипко Л. А. и др. А. с. 895979 СССР//Б. И. 1982. № 1.
90. Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Рафиков Э. А., Скрипко Л. А. А. с. 981313 СССР//Б. И. 1982. № 46.
91. Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Трубников А. В. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25Б. С. 268.
92. Гольдфейн М. Д., Скрипко Л. А., Косырева Р. В., Конькова Л. В.//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. С. 1065.
93. Гольдфейн М. Д., Чумаевский Н. Б., Скрипко Л. А. А. с. 1065405 СССР//Б. И. 1984. № 1.
94. Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Трубников А. В., Чумаевский Н. Б.//Хим. пром-сть. 1987. № 6. С. 13.
95. Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Степухович А. Д.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. С. 2150.
96. Семенов Н. Н.//О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1968.
97. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К.//Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973.
98. Гладышев Г. П., Китаева Д. Х.//Докл. АН СССР. Сер. хим. 1973. Т. 271. С. 889.
99. Творогов Н. Н., Матвеева И. А., Тарасенко П. К. и др. А. с. 516700 СССР//Б. И. 1974. № 21.
100. Творогов Н. Н.//Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 17А. С. 1464.
101. Творогов Н. Н., Матвеева И. А., Володькин А. А. и др.//Там же. 1976. Т. 18А. С. 347.
102. Могилевич М. М.//Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977.
103. Творогов Н. Н.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. С. 248.
104. Курбатов В. А., Борейко Н. П., Лиакумович А. Г., Кирпичников П. А.//Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. С. 1428.

105. Курбатов В. А., Борейко Н. П., Лиакумович А. Г.///Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26А. № 3. С. 541.
106. Творогов Н. Н.///Там же. 1975. Т. 17А. С. 1461.
107. Гервиц Л. Л., Золотова Н. В., Денисов Е. Т.///Там же. 1976. Т. 18Б. С. 524.
108. Курбатов В. А., Иванова А. Н., Фурман Г. А., Денисов Е. Т.///Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 1316.
109. Бенгегрова Н. А., Георгиева В. Р., Зубов В. П., Кабанов В. А.///Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12Б. С. 46.
110. Нечаев П. П., Зубов В. П., Кабанов В. А.///Там же. 1967. Т. 9Б. С. 7.
111. Абу-эль-Хаир Б. М., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А.///Там же. 1975. Т. 17А. С. 831.
112. Кожевников Н. В., Трубников А. В., Степухович А. Д., Ларина Н. М.///Там же. 1984. Т. 26А. С. 687.
113. Rizzardo E., Solomon D. H.///J. Macromol. Sci. 1980. V. 14A. N 1. P. 33.
114. Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Трубников А. В. и др.///Тез. докл. VIII Всесоюз. научно-технической конф. «Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов». Черкассы: Изд-во ОНИИТЭХИМ, 1986. С. 66.
115. Иванов А. А., Лысенко Т. М., Каданцева А. И. и др.///Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23А. С. 689.
116. Гладышев Г. П., Попов В. А., Китаева Д. Х., Пеньков Е. И.///Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. С. 898.
117. Каражбаева Р. Г., Гладышев Г. П., Рафиков С. Р.///Изв. АН КазССР. 1967. № 3. С. 54.
118. Попов В. А., Гладышев Г. П.///Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 273.
119. Попов В. А., Гладышев Г. П.///Высокомолекуляр. соединения. 1973. Т. 15Б. С. 102.
120. Попов В. А., Гладышев Г. П., Пеньков Е. И.///Там же. 1974. Т 16А. С. 2196.
121. Попов В. А., Шварев Е. П., Зверева Ю. А. и др.///Там же. 1975 Т. 17А. С. 1226.
122. Попов В. А., Гладышев Г. П.///Пласт. массы. 1972. № 5. С. 10.
123. Гладышев Г. П., Попов В. А., Пеньков Е. И.///Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16А. С. 1945.
124. Гладышев Г. П., Китаева Д. Х., Гладышева Е. Г.///О применении модельных реакций радикальной полимеризации в кинетическом анализе сложных композиций. Препринт докл. Уфа: Изд-во Баш. Ф. АН СССР, 1983.
125. Туреханов Т. М., Ибрашева Ж. Х., Ирискина Л. Б.///Первый Всесоюз. симп. по макроскопической кинетике и химической газодинамике. Тез. докл. Черноголовка, 1984. Т. 1. Ч. 1. С. 131.
126. Туреханов Т. М., Ибрашева Ж. Х., Ирискина Л. Б.///Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26Б. С. 386.
127. Туреханов Т. М., Ибрашева Ж. Х., Ирискина Л. Б.///Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1986. № 5. С. 49.

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского,
Институт химической физики АН СССР, Москва