

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Горин, К. Н. Чарская, Э. И. Родина, Высокомолек. соед., А10, 405, 1968.
2. А. И. Марей, Е. А. Сидорович, Г. Е. Новикова, Э. И. Родина, Высокомолек. соед., А10, 542, 1968.
3. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 1772, 1960.
4. И. М. Эрлих, И. П. Анухтина, Л. Я. Рапопорт, Пласт. массы, 1965, № 5, 47.
5. И. М. Эрлих, Л. Я. Рапопорт, А. И. Корчагина, Пласт. массы, 1967, № 2, 28.

УДК 66.095.26

ОСОБЕННОСТИ ИНГИБИРОВАНИЯ ЦЕПНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КОНДЕНСИРОВАННЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Т. Я. Смирнова, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев

В настоящее время известно сравнительно небольшое количество исследований, посвященных изучению связи между строением поликонденсированных ароматических углеводородов и их способностью ингибировать полимеризацию винильных соединений.

Впервые этот вопрос изучали при исследовании термической полимеризации стирола [1, 2]. В дальнейшем Тюдеш с сотр. [3, 4] установили, что реакционная способность конденсированных ароматических углеводородов как ингибиторов химически инициированной полимеризации стирола быстро растет с уменьшением величины энергии локализации для наиболее реакционных атомов углерода (α -атомы нафталина, мезо-атомы антрацена). Батдасарьян с сотр. [5, 6] исследовали влияние ряда ароматических углеводородов на полимеризацию винилацетата и метилметакрилата (ММА). Ограничено количество работ, посвященных исследованию влияния этих соединений на полимеризацию MMA, связано с тем, что конденсированные ароматические углеводороды не оказывают влияния на химически инициированную полимеризацию этого мономера.

Ранее [7] нами было проведено сравнительное изучение влияния антрацена на химически инициированную и фотополимеризацию метилметакрилата и было показано, что ингибирующее действие этого соединения связано с его фотоактивацией, обусловленной, по-видимому, переходом в триплетное состояние.

Цель настоящей работы — выявление связи между строением конденсированных ароматических углеводородов и их способностью под действием света ингибировать полимеризацию MMA.

Экспериментальная часть

ММА очищали обычным способом [8] и перегоняли при 100 $мм$ рт. ст., отбирая фракцию с т. кип. 42°; n_D^{20} 1,412.

Нафталин марки «сублимированный» очищали трехкратной возгонкой, т. пл. 80,1°. Фенантрен марки ч. очищали возгонкой, т. пл. 100,5°.

Хризен «синтетический для научных работ» перекристаллизовывали дважды из спирта, т. пл. 254°.

Антрацен особой чистоты, применимый для сцинтиляционных счетчиков, использовали без очистки.

Дибензоил дважды перекристаллизовывали из CCl_4 и сушили до постоянного веса; т. пл. 95°.

Дициклогексилпероксидикарбонат перекристаллизовывали из метилового спирта и сушили до постоянного веса.

Кинетику полимеризации изучали при химическом и фотохимическом инициировании. Скорость полимеризации измеряли дилатометрическим методом в дилатометрах из молибденового стекла.

Результаты и их обсуждение

Исследование кинетики химически инициированной полимеризации MMA в присутствии конденсированных ароматических соединений проводили с использованием в качестве инициатора дициклогексилпероксидикарбоната. Типичные кинетические кривые для полимеризации в присутствии хризена представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, ход кинетиче-

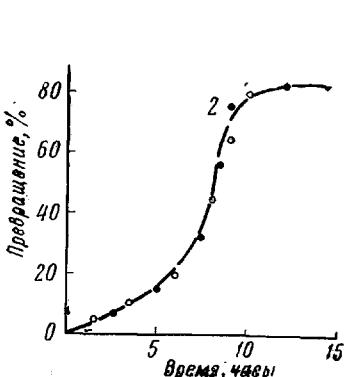


Рис. 1. Кинетика полимеризации MMA, инициированной дициклогексилпероксидикарбонатом ($1,63 \cdot 10^{-2}$ моль/л):
1 — без ингибитора; 2 — в присутствии хризена ($6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л):

1 — без ингибитора; 2 — нафталин ($3,65 \cdot 10^{-3}$);
3 — фенантрен ($3,26 \cdot 10^{-3}$); 4 — антрацен ($2,6 \cdot 10^{-3}$);
5 — хризен ($8,45 \cdot 10^{-3}$),

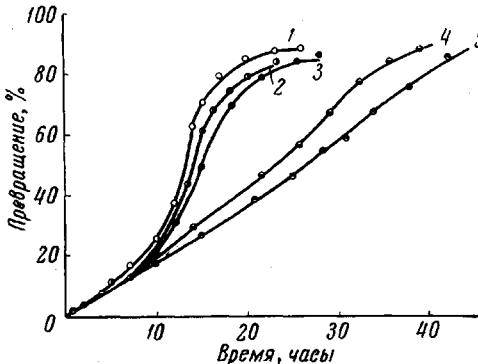


Рис. 2. Кривые фотополимеризации MMA, сенсибилизированной дibenзоилом ($2,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в присутствии ароматических углеводородов (моль/л):
1 — без ингибитора; 2 — нафталин ($3,65 \cdot 10^{-3}$);
3 — фенантрен ($3,26 \cdot 10^{-3}$); 4 — антрацен ($2,6 \cdot 10^{-3}$);
5 — хризен ($8,45 \cdot 10^{-3}$),

ских кривых одинаков. Это объясняется тем, что хризен, а также и другие конденсированные ароматические углеводороды, не оказывают ингибирующего действия на химически инициированную полимеризацию MMA. Полученные результаты имеют хорошую воспроизводимость.

При этой же температуре были проведены опыты по фотосенсибилизированной дibenзоилом полимеризации MMA (рис. 2). Как видно из рис. 2, ингибирующее действие конденсированных ароматических углеводородов, возбужденных под действием света, возрастает в ряду нафталин < фенантрен < антрацен < хризен. Снижение скорости полимеризации на начальных степенях превращения частично обусловлено незначительным уменьшением скорости инициирования из-за поглощения света конденсированными ароматическими углеводородами. «Приведение» полученных данных к одинаковой скорости инициирования заметно не меняет характера кинетических кривых.

Ранее [9] было показано, что кажущаяся активность слабых ингибиторов возрастает с увеличением степени превращения и вязкости среды, как и следует ожидать из выражения:

$$\frac{v}{v_{\text{инг}}} = \frac{k_z [Z]}{k_0^{1/2} v_{\text{инг}}^{1/2}}, \quad (1)$$

где v — скорость полимеризации в отсутствие ингибитора, $v_{\text{инг}}$ — скорость полимеризации в присутствии слабого ингибитора, k_z — константа взаимодействия ингибитора с макрорадикалом, $[Z]$ — концентрация ингибитора.

Из кинетических кривых видно, что ингибирующее действие конденсированных ароматических соединений, возбужденных под действием света, возрастает с увеличением степени превращения, что хорошо согласуется с уравнением (1) и свидетельствует о том, что в результате взаимодействия конденсированных ароматических углеводородов с макрорадикалами образуются радикалы, которые реагируют с мономером с очень низкой скоростью.

Основываясь на литературных данных [10, 11] и полученных нами результатах, можно полагать, что действие изученных конденсированных ароматических углеводородов наиболее вероятно связано с переходом их в триплетное состояние под действием света.

Количественная оценка активности конденсированных ароматических углеводородов, возбужденных по действию света, путем изучения кинетики пост-полимеризации затруднительна. Как видно из рис. 3, кривые пост-полимеризации ММА в присутствии антрацена не идут параллельно оси абсцисс. Последнее указывает на то, что в результате реакции радикалов с молекулой ингибитора не образуются неактивные продукты, как в слу-

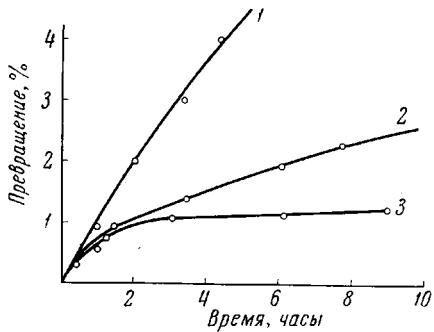


Рис. 3. Кривые пост-эффекта при полимеризации ММА, инициированной дibenзоилом, в присутствии антрацена и нитробензола (моль/л): 1 — без ингибитора; 2 — антрацен ($2,6 \cdot 10^{-3}$); 3 — нитробензол ($7,59 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

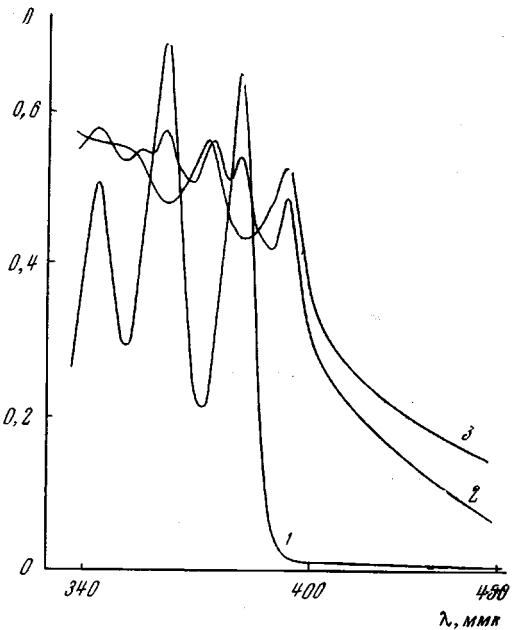


Рис. 4. УФ-спектры продуктов полимеризации ММА и антрацена:

1 — антрацен (концентрация $0,86 \cdot 10^{-4}$ моль/л, растворитель — бензол); 2 — полимер, переосажденный 4 раза (концентрация антрацена 0,024%); 3 — полимер, переосажденный 12 раз (концентрация антрацена 0,015%)

чае ингибирования нитробензолом и другими соединениями [9], а, по всей вероятности, идет незначительная сополимеризация конденсированных ароматических соединений с мономером. Это обусловливает то, что пост-полимеризация при глубоких конверсиях характеризуется практической постоянной скоростью из-за отсутствия реакции обрыва цепи.

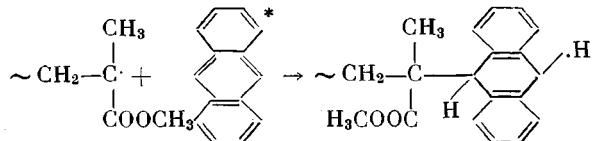
Для доказательства протекания реакции сополимеризации в изученных условиях была проведена полимеризация ММА в присутствии антрацена (при различных соотношениях) при 60° под действием света лампы ПРК-2 в хлороформе. УФ-спектры полученного продукта (рис. 4) после четырехкратного переосаждения имел 6 пиков, 3 из которых соответствовали максимумам поглощения чистого антрацена. Дополнительное восьмикратное переосаждение приводит к исчезновению пиков, характерных для чистого антрацена. Для спектра продукта сополимеризации ММА и антрацена характерен багохромный сдвиг в сторону длинноволновой области спектра. Этот сдвиг наблюдается в случае замещения антрацена в положении 9, 10 [12].

Количественная оценка реакционной способности возбужденных под действием света конденсированных ароматических соединений с использованием известных методов [5, 12] затруднительна. Некоторые результаты проведенных исследований приведены в таблице.

Ингибированная полимеризация метилметакрилата при 40°
 (Концентрация дибензоила 0,246·10⁻² моль/л)

Ингибитор	Исходная концентрация ароматического соединения, ×10 ² моль/л	v, моль/л·сек	P
Без ингибитора	—	6,77	6940
Фенантрен	3,04	5,73	4000
Антрацен	0,27	4,68	4460
Хризен	1,64	3,05	1460

Взаимодействие полимерных радикалов с антраценом, по-видимому, протекает по механизму присоединения к ароматическому кольцу в положении 9, 10:



Выходы

1. Исследовано влияние ряда ароматических углеводородов на полимеризацию метилметакрилата.
2. Показано, что антрацен под действием света способен вступать в реакцию сополимеризации с метилметакрилатом.
3. Сделано предположение, что ингибирующее действие ароматических углеводородов связано с переходом их в триплетное состояние.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
10 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Magat, R. Bonnem, Compt. Rend., 232, 1657, 1951.
2. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. М. Котон, Ж. физ. химии, 31, 1532, 1957.
3. Ф. Тюдеш, Т. Бережных, Б. Турчани, Высокомолек. соед., 4, 1584, 1962.
4. B. T. Földeshé, F. Tüdös, Magyar kém. folyóirat, 70, 500, 1964.
5. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 2663, 1958.
6. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 34, 1110, 1960.
7. Т. Я. Смирнова, Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 170, 118, 1966.
8. Р. Корли, Сб. Мономеры, Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 135.
9. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Н. В. Чурбакова, Докл. АН СССР, 165, 133, 1965.
10. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, изд-во «Мир», 1967.
11. V. S. Andersen, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A251, 26, 1959.
12. R. C. Jones, J. Amer. Chem. Soc., 67, 2127, 1945.
13. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2324, 1943.