

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 9

УДК 541.64:547.672

РЕГУЛИРОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ АНТРАЦЕНА ПУТЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Рафиков С.Р., Леплянин Г.В., Варисова Э.Г.,
Налетова Г.Н., Казаков В.Н.*

На примере комплексов с переносом заряда между антраценом и ангидридами многоосновных ароматических кислот исследовано влияние комплексообразования на изменение ингибирующей активности антрацена при фотоинициированной и химически инициированной полимеризации метилметакрилата при облучении системы светом или без облучения. Найдено, что при химически инициированной полимеризации без облучения наиболее слабое ингибирующее влияние оказывает комплекс с переносом заряда, при фотополимеризации комплекс с переносом заряда выступает в роли достаточно сильного ингибитора. Методами УФ-спектроскопии и люминесцентного анализа показано, что механизм ингибиравания комплекса с переносом заряда при облучении системы светом включает сополимеризацию антрацена с потерей сопряжения центрального кольца.

Регулирование процессов радикальной полимеризации предполагает проведение с контролируемой скоростью не только процесса в целом, но и отдельных его стадий. Известно несколько способов регулирования скорости обрыва цепей на ингибиторе. Так, увеличение вязкости системы приводит к возрастанию относительной скорости обрыва слабыми ингибиторами [1]; облучение системы светом или γ -квантами увеличивает ингибирующую активность фото- [2] и радиационно-химических [3] ингибиторов; введение кислорода в полимеризующуюся систему в присутствии определенного класса слабых ингибиторов также приводит к резкому увеличению скорости обрыва цепей [4].

В данном сообщении на примере комплексов с переносом заряда (КПЗ) между антраценом и ангидридами многоосновных ароматических кислот рассмотрено влияние комплексообразования на изменение ингибирующей активности антрацена при фотоинициированной и химически инициированной полимеризации метилметакрилата (ММА) при облучении системы светом или без облучения.

ММА очищали от стабилизатора обычным методом [5], перегоняли в вакууме и до использования хранили в холодильнике при 0°. Для полимеризации использовали фракцию с т.кип. 42°/100 тор. Перекись бензоила (ПБ) и ДАК перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре, т.пл. ПБ 105°, ДАК 103°. Антрацен марки «сцинтиляционный» использовали без дополнительной очистки, т.возг. 216°. Ангидриды многоосновных ароматических кислот синтезировали и очищали по известным методикам. Пиромеллитовый диангидрид (ПДА) имел т.пл. 286°, фталевый ангидрид 130°, 3-хлорфталевый ангидрид 124°, 3-нитрофталевый ангидрид 163°. Чистота ПДА, по данным хроматографического анализа, была не ниже 99,99%. Комpleксы синтезировали введением одного из компонентов в твердом виде в раствор другого. Расчетное количество антрацена (донора) вносили в раствор, содержащий

жащий ангидрид многоосновной ароматической кислоты в ацетоне. После 2–3 час. выдержки при комнатной температуре реакционную массу охлаждали до 5° и выдерживали при этих условиях 12–14 час. Выделившиеся кристаллические комплексы промывали небольшим количеством холодного ацетона, эфиром и сушили без нагревания.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрически. Использовали дилатометры из молибденового стекла. Для облучения использовали полный спектр лампы ПРК-2М, находившейся на расстоянии 14 см от дилатометра и работавшей в стабилизированном режиме. Полимеризацию проводили в термостатах, температуру воды в которых поддерживали с точностью ±0,05°.

Расчет констант ингибиования k_z/k_p проводили в соответствии с уравнением [6]

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{\bar{P}_0} + \frac{k_z}{k_p} \frac{[Z]}{[M]}$$

из наклона прямой зависимости $1/\bar{P}$ от $[Z]/[M]$, где \bar{P} и \bar{P}_0 – средние степени полимеризации в ингибиированном и неингибиированном процессах, $[Z]$ и $[M]$ – концентрации ингибитора и мономера соответственно. Средние степени полимеризации рассчитывали из соотношения $\bar{P}=2,36 \cdot 10^3 [\eta]^{1,37}$.

Полимеры для этой цели получали с 5–7%-ным превращением, очищали трехкратным переосаждением из бензольных растворов в петролейный эфир и сушили в вакууме до постоянной массы. Вязкость бензольных растворов измеряли в вискозиметре типа Уббелоде [7] при $25 \pm 0,05^\circ$. УФ-спектры регистрировали на приборе «Specord UV VIS».

Спектры люминесценции снимали на установке, собранной на базе прибора СФ-4. Возбуждающий свет линии ртутной лампы осветителя ОИ-18 выделялся монохроматором ДМР-4. Интенсивность люминесценции регистрировали фотоумножителем ФЭУ-39 с записью на самопишущем приборе ЭППВ-60.

КПЗ играют важную роль в процессах радикальной полимеризации: при образовании КПЗ увеличивается скорость распада ряда инициаторов [8], неполимеризующиеся отдельно сомономеры вовлекаются в совместную полимеризацию [9], изменяется активность мономеров при полимеризации в растворителях, обладающих комплексообразующими свойствами [10], и т. д. Как правило, в литературе подробно рассматриваются примеры, в которых образование КПЗ способствует увеличению скорости основного (распад инициатора, рост цепи) процесса. В случае ингибиторов комплексообразование может приводить как к увеличению, так и уменьшению ингибирующей активности.

Антрацен и другие конденсированные ароматические углеводороды оказывают заметное ингибирующее влияние на полимеризацию винильных мономеров [11, 12], усиливающееся под действием света [13]. Связывание антрацена в комплекс с ангидридами ароматических многоосновных кислот приводит к существенному изменению ингибирующей активности. Из таблицы видно, что константы ингибиования комплексами полимеризации, проводимой без облучения системы светом, меньше, а полимеризации, проводимой под облучением, больше, чем индивидуальным антраценом или ангидридом. Наибольшее влияние структура ангидридной компоненты комплекса оказывает на изменение фотоингибирующих свойств. Влияние комплексов одинаково как при введении их в мономер в заранее приготовленном виде, так и при раздельном введении отдельных компонентов.

Изменение ингибирующей активности прослеживается при изучении кинетики полимеризации. Из рис. 1, а видно, что наиболее слабое ингибирующее влияние оказывает КПЗ. При фотополимеризации (рис. 1, б) КПЗ выступает в роли достаточно сильного ингибитора, тогда как ПДА проявляет свойства замедлителя, а антрацен с небольшой скоростью инициирует фотополимеризацию. (Аналогичные зависимости получены и при использовании других ангидридов.)

При полимеризации (в присутствии изучаемых КПЗ) мономеров, выступающих в роли конкурирующих комплексообразователей, изменения ин-

Константы ингибирования (передачи цепи) комплексами с переносом заряда между антраценом и ангидридами ароматических кислот при полимеризации ММА, инициированной $1,93 \cdot 10^{-3}$ моль/л ПБ при 60°

Соединение	k_z/k_p		Фотоингибирующий эффект k_z (под обл.) / k_z (без обл.)
	без облучения	под облучением	
Антрацен (Ант)	0,18	0,50	2,8
ПДА	0,14	0,36	2,5
Комплекс ПДА·Ант	0,10	0,70	7,0
o-Фталевый ангидрид (ФА)	~0	0,14	—
Комплекс ФА·Ант	0,07	1,00	14,0
3-Хлорфталевый ангидрид (ХФА)	~0	0,17	—
Комплекс ХФА·Ант	0,07	0,70	10,0
3-Нитрофталевый ангидрид (НФА)	0,07	0,80	11,4
Комплекс НФА·Ант	0,07	1,60	22,8

Примечание. Значения k_z/k_p под облучением и k_z (под обл.) / k_z (без обл.) справедливы для данной интенсивности облучения и носят относительный характер.

гибирующей активности антрацена не наблюдается. Так, при полимеризации стирола k_z/k_p для антрацена и его комплекса Ант·ПДА имеют одно и то же значение (k_z/k_p (без обл.) = 0,4, k_z/k_p (под обл.) = 0,8, 60° , [ПБ]

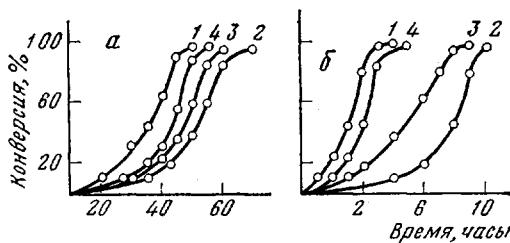


Рис. 1. Кинетические кривые инициированной ДАК ($2,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (а) и фотополимеризации ММА (б) в присутствии $5,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л: 2 – антрацен, 3 – ПДА, 4 – комплекс ПДА·Ант; 1 – отсутствие ингибитора

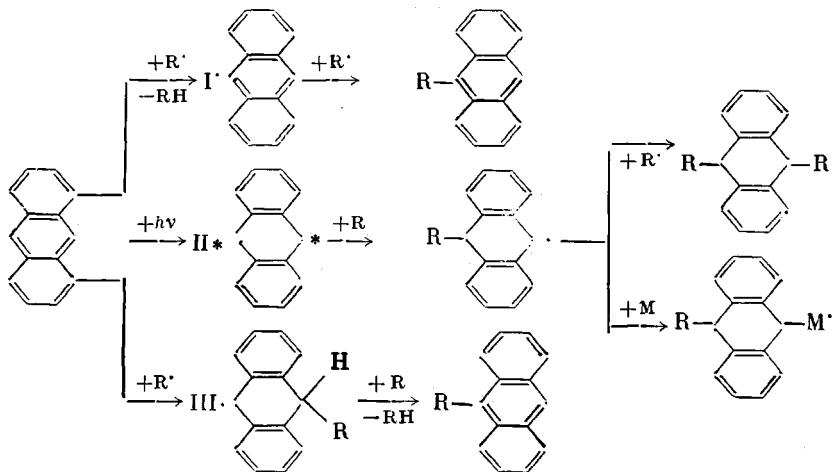
$1,93 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Это объясняется разрушением комплекса Ант·ПДА под влиянием стирола с высвобождением антрацена.

Различия в механизмах ингибирования индивидуальным антраценом и его КПЗ выясняли при исследовании УФ- и люминесцентных спектров антрацена до и после полимеризации системы.

Механизм ингибирования антраценом трактуется различными авторами по-разному. Ануфриева с сотр. [11] полагают, что полимерный радикал отрывается мезоатом водорода, а образующийся антраценильный радикал присоединяется к следующему макрорадикалу. Сицицына и Багдасарьян [12] считают, что сначала происходит присоединение растущего радикала к антрацену в положение 9 (или 10), а затем отрыв атома водорода из этого положения другим макрорадикалом. И в том, и в другом случае антраценовые группировки в полимере сохраняются.

При проведении химически инициированной полимеризации под действием света ингибирование осуществляется по механизму сополимеризации с образованием структур 9,10-дизамещенного дигидроантрацена, т. е. с потерей сопряжения центрального кольца антрацена. Усиление ингибирующего влияния и механизм сополимеризации объясняются фотовозбуждением антрацена и переходом его в триплетное состояние [13, 14]. Этим же объясняются и слабые фотоинициирующие свойства антрацена. Таким образом, общая схема (с учетом трактовок различных авторов) всех про-

цессов с участием антрацена может быть представлена следующим образом:



Эта схема хорошо согласуется с результатами исследования УФ-спектров полимеров, полученных в присутствии антрацена (рис. 2). При проведении полимеризации без облучения системы светом в спектрах наблюдается небольшой сдвиг характерных полос поглощения в длинноволновую область, что обусловлено появлением в системе замещенных антраценов. При проведении полимеризации под облучением системы светом полосы поглощения, характерные для антрацена в УФ-спектрах полимеров, не обнаруживаются, что свидетельствует о практически полном превращении антрацена в замещенные 9,10-дигидропроизводные.

УФ-спектр комплекса Ант·ПДА содержит полосы поглощения, характерные для антрацена, сдвинутые в длинноволновую область, и полосы поглощения ПДА. В УФ-спектрах образцов ПММА, полученных в присутствии комплекса, наблюдается исчезновение полос, характерных для ПДА, а полосы поглощения антрацена сдвигаются в коротковолновую область по сравнению со спектром мономерной смеси. Это можно объяснить тем, что в ингибиции участвует ангидридная компонента комплекса, а в результате реакций ингибиции в системе образуется индивидуальный антрацен. При проведении полимеризации под облучением системы светом УФ-спектр полимера полос поглощения, характерных как для антрацена, так и для ПДА, не содержит, что опять-таки свидетельствует о практически полном превращении антрацена в дигидроантрацен. Спектры люминесценции антраценовых фрагментов ПММА, полученных в присутствии антрацена без и при облучении системы светом, а также в присутствии комплекса Ант·ПДА при облучении системы светом, сдвинуты в длинноволновую область по сравнению со спектром люминесценции антрацена, введенного в ПММА, что характерно для замещенных антраценов. Несомненно, при облучении системы светом ингибирование осуществляется и по реакциям I и II (схема), чем и объясняется наличие спектра замещенных антраценов в ПММА, полученных при облучении. Спектр люминесценции антраценовых фрагментов в ПММА, полученного в присутствии комплекса без облучения системы светом, сдвинут по сравнению со спектром растворенного антрацена в коротковолновую область (рис. 3). Это, вероятно, объясняется различным структурным окружением молекул антрацена, вводимых в ПММА в виде примеси и генерируемых в системе при разложении КПЗ Ант·ПДА. Следовательно, взаимодействие растущий макрорадикал-комплекс Ант·ПДА протекает по ангидридной компоненте и приводит к выделению индивидуального антрацена. При облучении системы светом в

этом взаимодействии участвуют как ангидридная, так и антраценовая компоненты.

Уменьшение ингибирующего влияния на полимеризацию, проводимую без облучения как антрацена, так и ангидрида, в результате образования КПЗ, вероятно, обусловлено уменьшением акцепторных свойств, а значительное увеличение ингибирующей активности при проведении полимеризации под облучением системы светом либо увеличением поглощения света,

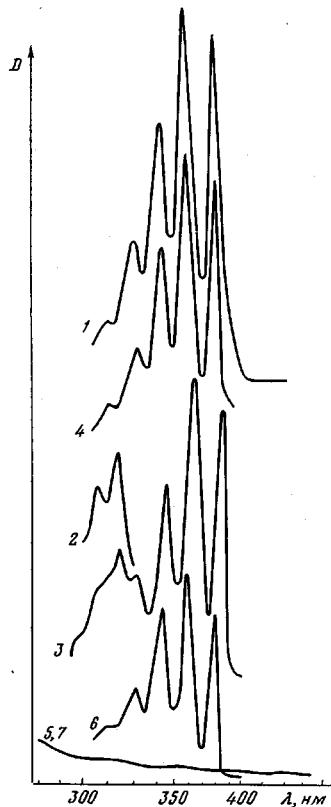


Рис. 2

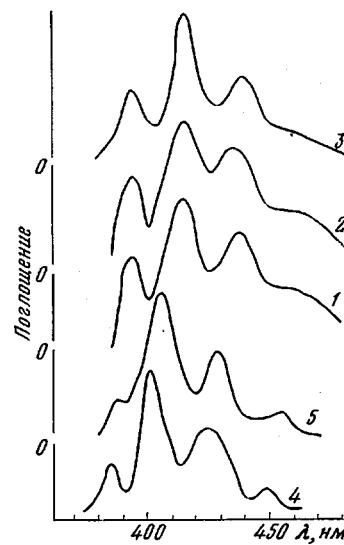


Рис. 3

Рис. 2. УФ-спектры растворов в ММА: 1 – антрацена ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), 2 – ПДА ($0,16 \cdot 10^{-3}$ моль/л), 3 – комплекса ПДА·Ант ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и ПММА, полученного в присутствии: 4, 5 – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л антрацена, 6, 7 – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л комплекса ПДА·Ант, 4, 6 – без облучения системы светом, 5, 7 – под облучением системы

Рис. 3. Спектры люминесценции образцов ПММА, полученных полимеризацией в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л антрацена (1 – под облучением системы светом, 2 – без облучения) и комплекса ПДА·Ант (3 – под облучением, 4 – без облучения), 5 – спектр антрацена в ПММА (за 100%-ную интенсивность принимали интенсивность самого большого максимума)

либо большей легкостью перехода связанныго в комплекс антрацена в тройное состояние.

Таким образом, используя способность антрацена образовывать КПЗ с ангидридами многоосновных ароматических кислот, можно достаточно эффективно регулировать его ингибирующие и фотоингибирующие свойства при полимеризации и тем самым целенаправленно воздействовать на процесс в целом. Несомненно, что и другие конденсированные ароматические углеводороды должны вести себя аналогичным образом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Н. В. Чурбакова, Докл. АН СССР, 165, 133, 1965.
2. Г. П. Гладышев, Г. В. Леплянин, Высокомолек. соед., A9, 2438, 1967.
3. Г. В. Леплянин, В. Н. Салимгареева, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., A18, 2199, 1976.
4. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974, стр. 77.
5. Сб. Мономеры, под ред. В. В. Коршака, т. 1, 2, Изд-во иностр. лит., 1951.
6. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2342, 1943.
7. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., I, 1558, 1959.
8. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов, «Наука», 1972.
9. N. Gaylord, M. Stokka, A. Takahashi, S. Maiti, J. Macromolec. Sci., A5, 867, 1971.
10. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1305, 1971.
11. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, С. М. Котон, Ж. физ. химии, 31, 1532, 1957.
12. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 34, 1110, 1960.
13. Т. Я. Смирнова, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 170, 118, 1966.
14. Э. Г. Варисова, Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, Сб. Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений, Уфа, 1975, стр. 94.

THE CONTROL OF ANTHRACENE INHIBITING ACTIVITY BY COMPLEX FORMATION IN RADICAL POLYMERIZATION

Rafikov S. R., Leplyanin G. V., Varisova E. G., Naletova G. P.,
Kazakova V. P.

Summary

Using as an example the complexes with charge transfer between anthracene and anhydrides of multicarboxylic aromatic acids, the effect of complexing on the variation of anthracene inhibiting activity has been studied at the photoirradiation of the system or without it. It has been found that at chemically initiated polymerization without irradiation the weakest inhibiting action exerts the complex with charge transfer; at photopolymerization the complex with charge transfer is a rather strong inhibitor. It is shown by the methods of UV spectroscopy and luminescent analysis that the mechanism of complex inhibition with charge transfer at the system photoirradiation includes anthracene copolymerization with a loss of central ring conjugation.
