

О ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ ИНГИБИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ХИНОНАМИ

Иванов А. А., Лысенко Г. М., Жулина И. Н.

До недавнего времени ингибиование полимеризации виниловых мономеров хинонами рассматривали как двухстадийный процесс, на первой стадии которого происходит образование семихинонного радикала, реагирующего затем со вторым активным радикалом или с аналогичным ингибиторным радикалом, либо участвующего в реакции регенерации цепи. Такой механизм предполагал присоединение активного радикала к молекуле хиона как лимитирующую стадию процесса ингибиования.

В последние годы появились работы Яссина с сотр. [1, 2], в которых предполагается более сложный механизм первой стадии ингибиования. Согласно Яссину, образование семихинонного радикала протекает в два этапа, с промежуточным образованием комплексов с переносом заряда между радикалом и молекулой хиона, причем непосредственным ингибирующим агентом считается образующийся на первом этапе анион-радикал семихиона. Лимитирующей стадией при этом принимают образование комплексов с переносом заряда. Предложенный механизм, однако, не согласуется с известными представлениями о высоких значениях констант скоростей реакций комплексообразования [3]. Кроме того, имеющиеся данные о важной роли стерического фактора в реакции ингибиования хлоранилом полимеризации акриловых мономеров [4] дают основания предполагать, что лимитирующей стадией реакции является превращение комплексов с переносом заряда в радикальный продукт присоединения, когда стерические препятствия проявляются в наибольшей степени.

В данной работе на примере полимеризации метилметакрилата (ММА), ингибиованной хлоранилом, получены данные, позволяющие сделать однозначный вывод о механизме ингибиования.

MMA очищали от перекисей и ингибитора по обычной методике и дважды перегоняли в токе азота. Хлорбензол очищали по стандартной методике [5] и перегоняли при пониженном давлении. Инициатор ДАК перекристаллизовывали из этанола, т. пл. 103°. Фентиазин очищали сублимацией, т. пл. 180°. Полимеризацию проводили в дилатометрах в бескислородных условиях при $60 \pm 0,02^\circ$ и объемном соотношении мономера к растворителю 1 : 1.

Согласно полученным данным, хлоранил практически не снижает скорости полимеризации MMA в хлорбензоле. Однако уже в присутствии незначительных добавок фентиазина скорость полимеризации заметно уменьшается по мере повышения концентрации хлоранила (рис. 1). Отметим, что фентиазин сам по себе не влияет на скорость полимеризации в отсутствие кислорода. Кинетические кривые рис. 1 характеризуются достаточно четко определяемыми периодами индукции, по окончании которых скорость реакции становится равной скорости неингибиированного процесса.

Первоначально предполагалось, что применение электронодонорно-акцепторной системы фентиазин — хлоранил приведет к появлению стабильных ион-радикальных состояний, хорошо известных для этой пары из литературных данных [6], и тем самым повысит радикальную реакционноспособность и ингибирующую активность системы. В том случае, если основной реакцией ингибиования станет взаимодействие активного радикала с комплексом переноса зарядов хлоранила с фентиазином, скорость реакции ингибиирования и, следовательно, скорость полимеризации должна зависеть от концентрации обоих компонентов, в идеальном случае — от произведения их концентраций, так как в состав комплекса входит по одной молекуле фентиазина и хлоранила.

Совершенно неожиданными, на первый взгляд, оказались результаты, свидетельствующие о независимости скорости ингибиции полимеризации в индукционном периоде от концентрации фентиазина при неизменной концентрации хлоранила, что видно из рис. 2. Это значит, что механизм Яссина [1, 2] неприменим к процессу ингибирования хинонами.

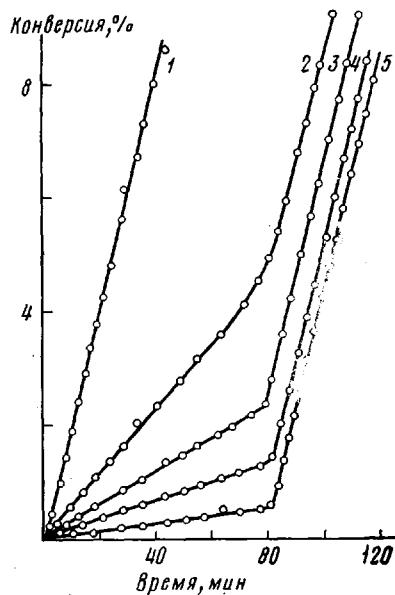


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA (концентрация ДАК $0,91 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в присутствии $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л фентиазина и при концентрации хлоранила 10^{-3} моль/л: 0 (1); 0,5 (2); 1 (3); 2 (4); 4 (5)

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации MMA (концентрация ДАК $1,82 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в присутствии $2,11 \cdot 10^{-3}$ моль/л хлоранила и при концентрации фентиазина 10^{-3} моль/л: 0 (1); 0,135 (2); 0,2 (3); 0,25 (4); 0,4 (5); 0,5 (6); 0,8 (7); 1,37 (8)

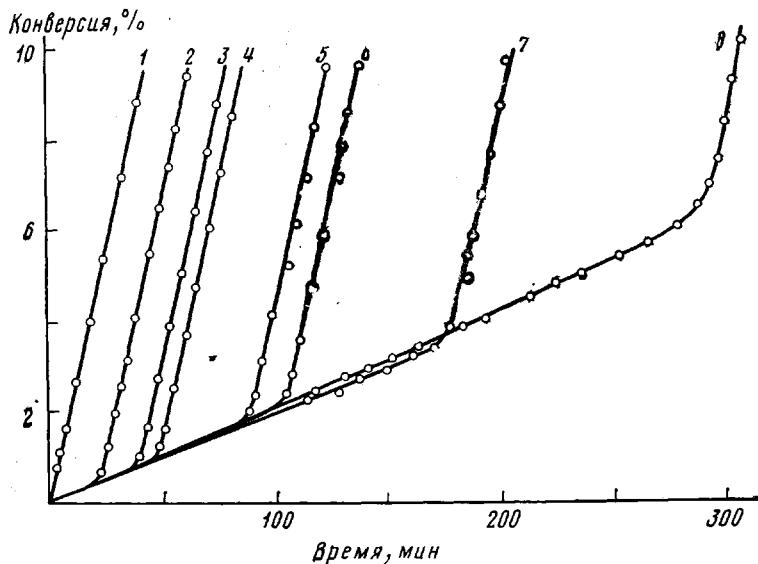


Рис. 2

Наблюдающиеся экспериментальные результаты могут иметь место лишь в том случае, когда лимитирующей стадией процесса ингибирования является взаимодействие активных радикалов не с комплексами переноса зарядов между хлоранилом и фентиазином, а со свободными молекулами хлоранила. Здесь возможны два принципиально различных механизма ингибирования.

1. В результате взаимодействия с хлоранилом радикалы роста превращаются в ингибиторные радикалы хлоранила, быстро реагирующие с электронодонорными молекулами фентиазина с образованием радикалов, не участвующих в регенерации цепи.

2. Радикалы роста обратимо образуют с молекулами хлоранила комплексы с переносом зарядов, медленно превращающиеся в продукты при соединения, и роль фентиазина состоит в катализе второй стадии реакции.

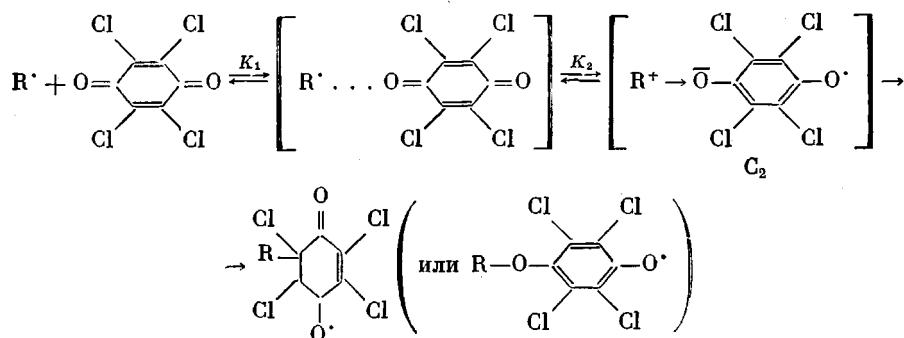
В первом случае фентиазин влияет, очевидно, не на скорость лимитирующей стадии процесса ингибирования, а на скорость вторичных реакций радикалов хлоранила. При этом не имеет значения механизм взаимодействия активных радикалов с хлоранилом. Во втором случае, напротив, электронодонорное соединение непосредственно участвует в лимитирующей стадии реакции, превращая ее в быструю стадию. Кинетически оба механизма неразличимы, в обоих случаях скорость ингибированной полимеризации будет зависеть лишь от концентрации хлоранила. Однако косвенные результаты позволяют сделать однозначный выбор в пользу одного из механизмов. Дело в том, что первый из них предполагает высокую константу скорости реакции радикалов R^\cdot с хлоранилом и роль фентиазина сводится к подавлению побочной реакции расхода радикалов хлоранила, а именно — регенерации цепи, которая в отсутствие фентиазина должна была бы стать доминирующей среди вторичных реакций ингибиторных радикалов. Тогда по скорости полимеризации в присутствии фентиазина и хлоранила, когда исключается регенерация цепи, можно оценить величину константы ингибирования:

$$k_i \approx k_p [M] v_i / 2[XA]v,$$

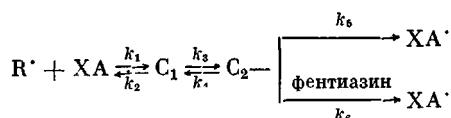
где v — скорость полимеризации, v_i — скорость инициирования.

Расчеты приводят к значению $k_i \approx 9000 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$. В то же время имеются данные о том, что в этих условиях величина k_i в действительности составляет лишь $120 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ [7] и резко возрастает в полярных средах [4]. Следовательно, рассмотренный механизм может быть с достаточным основанием исключен из дальнейшего анализа.

Таким образом, экспериментальные результаты позволяют предположить следующий механизм ингибирования:



или схематически



В отсутствие фентиазина наблюдаемую скорость ингибирования можно представить как $k_i[R^\cdot][XA]=k_i[C_2]$.

При соблюдении условий стационарности

$$d[C_2]/dt = k_3[C_1] - (k_4+k_5)[C_2] = 0; \quad [C_2] = k_3[C_1]/(k_4+k_5);$$

$$\begin{aligned} d[C_1]/dt &= k_1[R^*][XA] + k_4[C_2] - (k_2 + k_3)[C_1] = 0; \\ [C_2] &= \frac{(k_2 + k_3)[C_1] - k_1[R^*][XA]}{k_4} \end{aligned}$$

Откуда

$$\begin{aligned} [C_1] &= k_1[R^*][XA]/k_4 \left(\frac{k_2 + k_3}{k_4} - \frac{k_3}{k_4 + k_5} \right) \\ k_{ii} &= \frac{k_1 k_3 k_5}{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5} \end{aligned}$$

Если $k_i \gg k_5$, что соответствует полученным результатам, то $k_{ii} = K_1 K_2 k_5$, где $K_1 = k_1/k_2$, $K_2 = k_3/k_4$.

В присутствии фентиазина, когда $k_6[\Phi T] \gg k_4$, скорость ингибирования равна

$$k_{ii}'[R^*][XA] = k_3[C_1]$$

Из уравнения стационарности по концентрации комплекса C_1

$$d[C_1]/dt = k_1[R^*][XA] - (k_2 + k_3)[C_1] = 0$$

получим $[C_1] = k_1[R^*][XA]/(k_2 + k_3)$, откуда $k_{ii}' = k_1 k_3 / (k_2 + k_3)$.

В зависимости от соотношения между k_2 и k_3 могут иметь место два крайних случая: $k_2 \gg k_3$, тогда $k_{ii}' = K_1 k_3$ и $k_2 \ll k_3$, тогда $k_{ii}' = k_1$.

Прямая реакция образования комплексов протекает обычно с очень высокой константой скорости, не сравнимой с наблюдаемой величиной k_{ii}' . Поэтому в данном случае наиболее приемлемым выражением для константы ингибирования будет $k_{ii}' = K_1 k_3$. Определив k_{ii}' из уравнения

$$k_{ii}' = \frac{k_p[M]v_{ii}}{2[XA]v}$$

и принимая $k_{ii} = 120$ л/моль·с [7], можно найти $k_i/k_5 = k_{ii}'/k_{ii}$. В нашем случае эта величина достигает 70.

Таким образом, лимитирующей стадией реакции взаимодействия радикалов ММА с молекулами хлоранила является не образование комплексов с переносом зарядов между ними, а превращение комплексов с переносом зарядов в продукт присоединения — ингибиторный радикал. Эту медленную стадию реакции можно резко, почти на 2 порядка, ускорить добавками некоторых электронодонорных соединений.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5.VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Yassin, A. M. El-Reedy, *Europ. Polymer J.*, 9, 657, 1973.
2. A. A. Yassin, N. A. Rizk, *Europ. Polymer J.*, 13, 441, 1977.
3. C. Breward, I. M. Lehn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 4987, 1970.
4. А. А. Иванов, Г. М. Лысенко, И. Н. Жилина, А. А. Берлин, Тезисы докладов на II Всесоюзной конференции по химии физикохимии олигомеров, Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1979, стр. 70.
5. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, *Органические растворители*, Изд-во иностр. лит., 1958.
6. M. Barigand, I. Orszagh, I. I. Tonder, *Bull. Soc. Chim. France*, 1973, № 1, 48, 1973, № 1, 51.
7. I. L. Kice, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 6274, 1954; *J. Polymer Sci.*, 19, 123, 1956.