

УДК 541.64 : 547 (558+39) : 546.226

ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛАКРИЛАТА
СИСТЕМОЙ ФЕНТИАЗИН — СЕРНАЯ КИСЛОТА

*Иванов А. А., Лысенко Г. М., Каданцева А. И.,
Жулина Н. Н., Шмелькова Т. Н., Берлин А. А.*

Установлено, что смеси фентиазина с концентрированной серной кислотой ингибируют полимеризацию метилакрилата вследствие образования катион-радикалов фентиазина.

Исследование радикальной полимеризации в присутствии сильных протонных кислот и электронодонорных соединений представляет несомненный интерес, тем более что кислоты принимают участие во многих процессах получения легко полимеризующихся соединений, в частности акриловых мономеров. Известно, что стабильные ион-радикалы могут ингибировать полимеризацию виниловых мономеров [1, 2]. Катион-радикалы ароматических веществ в свою очередь с достаточно высоким выходом образуются при взаимодействии этих соединений с концентрированной серной кислотой. Поэтому можно было предположить, что некоторые ароматические электронодоноры в присутствии концентрированной H_2SO_4 будут проявлять ингибирующее действие в радикальной полимеризации.

В литературе известно ускоряющее действие концентрированной H_2SO_4 на полимеризацию метилакрилата [3, 4], что связывается авторами с уменьшением эффективной константы скорости рекомбинации макрорадикалов. В то же время имеются указания и на ингибирующее действие концентрированной H_2SO_4 при полимеризации α -цианакрилатов в безводных средах [5].

В данной работе изучено влияние серной кислоты на полимеризацию метилакрилата (МА) в присутствии фентиазина (ФТ).

МА очищали от ингибитора и дважды перегоняли в атмосфере азота. В качестве ароматических электронодоноров применяли ФТ и олигомерные продукты ($M_n=600$) его окислительной дегидроконденсации (ОФТ). ФТ очищали возгонкой под вакуумом, т. пл. 180°. Полимеризацию дегазированного мономера проводили в дилатометрах при 60° в присутствии инициатора ДАК.

Согласно полученным данным, ФТ и ОФТ в отсутствие кислорода не ингибируют полимеризацию МА. Как видно из рис. 1, при одновременном наличии в системе концентрированной H_2SO_4 и ФТ появляются индукционные периоды, по окончании которых стационарные скорости процесса существенно ниже скорости неингибираванной полимеризации.

Ингибиование, очевидно, связано со взаимодействием между ФТ и кислотой, приводящим, как известно, к образованию катион-радикалов фентиазина (FT_k). Возникновение катион-радикалов ФТ (или ОФТ) в системе МА — ФТ — H_2SO_4 сопровождается появлением характерной розовой окраски раствора, которая по окончании индукционного периода становится бледно-желтой. Эти изменения отражаются в электронных спектрах поглощения (рис. 2) и в уменьшении интенсивности сигнала ЭПР вплоть до полного его исчезновения.

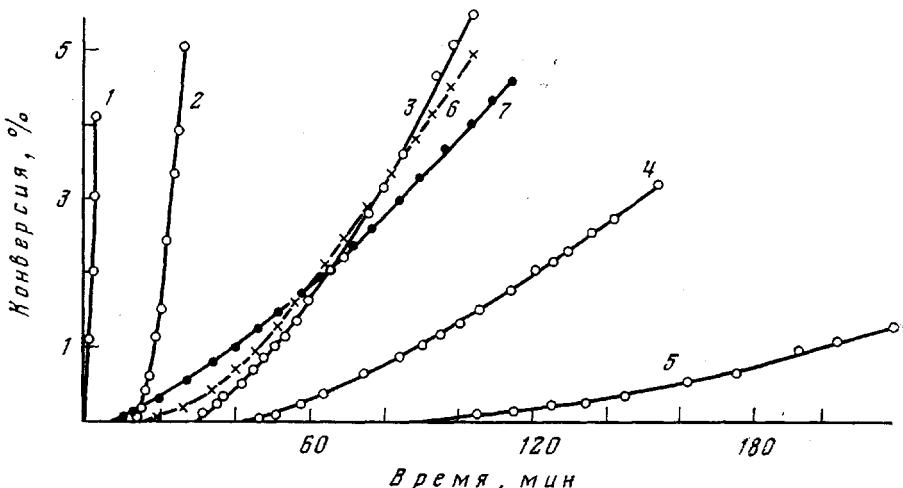


Рис. 1. Влияние концентрированной H_2SO_4 (0,2 моль/л) (1-6) и 0,17 моль/л диметилсульфата (7) на полимеризацию МА в присутствии ФТ (1-5, 7) и 0,4 · 10^{-3} моль/л ОФТ (6)

$[FT] \cdot 10^{-3}$ моль/л: 1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,6; 4 — 1,0; 5 — 1,5; 7 — 0,4. Концентрация ДАН $0,91 \cdot 10^{-2}$ моль/л

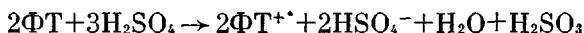
Если процесс прерывается в ходе индукционного периода τ_i и в дилатометр вводится кислород воздуха, то происходит постепенное углубление розовой окраски. После этого при погружении дилатометра в термостат полимеризация не идет до тех пор, пока вновь не исчезнет розовое окрашивание. Такие операции, проделанные несколько раз, дают суммарный индукционный период, соответствующий гибели по крайней мере трех активных радикалов на одной молекуле ФТ. Повторные индукционные периоды наблюдаются также после прерывания реакции незадолго до окончания τ_i и после длительного выдерживания полимеризационной системы при комнатной температуре в отсутствие кислорода. Однако в этом случае дополнительные эффекты ингибирования существенно ниже.

Было установлено, что в присутствии кислорода характер спектров

ЭПР, соответствующих катион-радикалам , не изменяет-

ся, происходит лишь увеличение их интенсивности. Имеющиеся в литературе данные о влиянии кислорода на ЭПР-спектры комплексов с переносом заряда третичных аминов с пиromеллитовым диангидридом [6] позволяют предположить, что роль O_2 и в нашем случае сводится к снижению концентрации анион-радикалов и вследствие этого к возрастанию катион-радикалов ФТ. Как видно из рис. 2, в присутствии кислорода интенсивность полосы FT_k при 520 нм [7], а также группы полос при 440–500 нм и полосы при 750 нм быстро возрастает в первые минуты полимеризации, при нагревании раствора, а затем уменьшается, очевидно, вследствие гибели катион-радикалов при их взаимодействии с радикалами роста. В отсутствие кислорода интенсивность полос комплексов с переносом заряда невелика, и только после введения в кювету воздуха наблюдается розовое окрашивание и соответствующее этому увеличение интенсивности полос в области 440–520 нм.

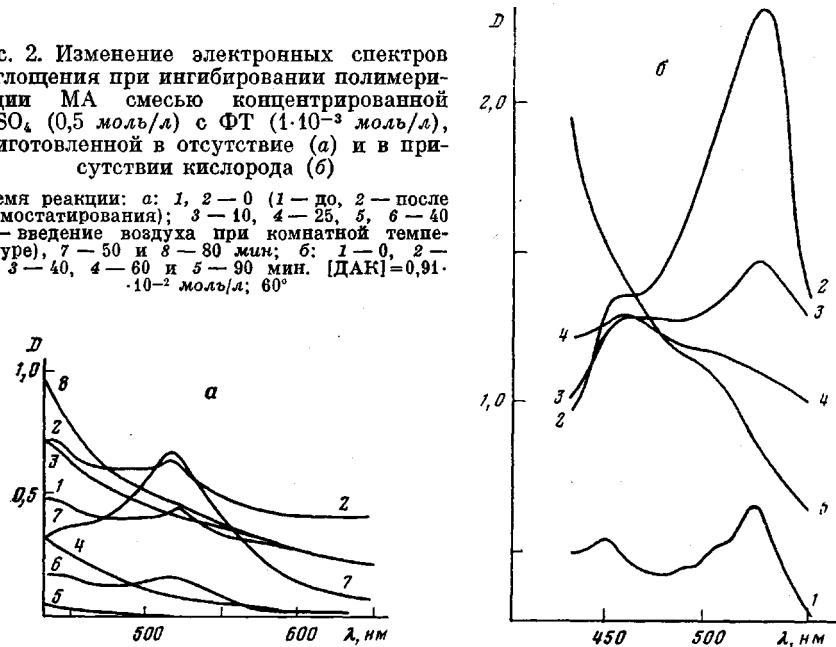
Полученные результаты, по-видимому, объясняются тем, что в отсутствие кислорода скорость образования ингибирующих центров FT_k меньше скорости инициирования. Катион-радикалы образуются, очевидно, по схеме [8]



Положительный заряд на атоме серы в молекуле H_2SO_4 обеспечивает высокое электронное сродство неионизированной формы кислоты, а легкость перехода серы в различные валентные состояния способствует стабилизации образующихся при ее участии ФТ_к. При наличии кислорода скорость окислительных превращений значительно возрастает, так как O_2 может катализировать реакцию, превращаясь в анион-радикалы кислорода, которые затем восстанавливают H_2SO_4 в H_2SO_3 . Ингибирующие эффекты, вероятно, с наибольшей легкостью проявляются в тех случаях, когда

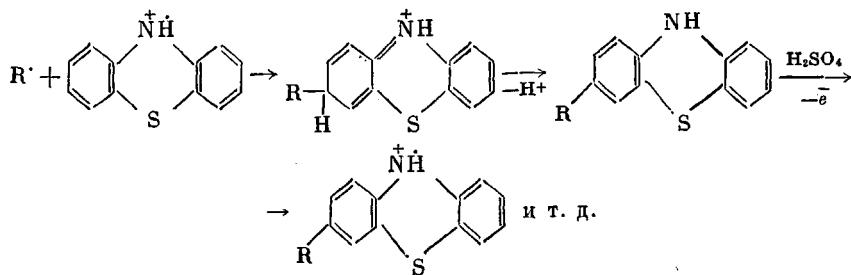
Рис. 2. Изменение электронных спектров поглощения при ингибиравании полимеризации МА смесью концентрированной H_2SO_4 (0,5 моль/л) с ФТ ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), приготовленной в отсутствие (а) и в присутствии кислорода (б)

Время реакции: а: 1, 2 — 0 (1 — до, 2 — после термостатирования); 3 — 10, 4 — 25, 5, 6 — 40 (6 — введение воздуха при комнатной температуре), 7 — 50 и 8 — 80 мин; б: 1 — 0, 2 — 15, 3 — 40, 4 — 60 и 5 — 90 мин. [ДАК] = 0,91 · 10^{-2} моль/л; 60°



имеется возможность протекания окислительных процессов с образованием стабильных продуктов превращения кислоты. Не удивительно поэтому, что при замене H_2SO_4 на хлористый водород, азотную или фосфорную кислоты синергизм полностью отсутствует, а при использовании толуолсульфокислоты наблюдаются весьма незначительные эффекты. Характерно, что синергизм имеет место и при замене атомов водорода в H_2SO_4 на метильные группы (рис. 3). Несмотря на то что в этом случае протонирование ФТ диметилсульфатом исключается, полимеризация сильно тормозится, хотя индукционные периоды существенно меньше, чем при использовании H_2SO_4 .

С практической точки зрения представляет интерес повышенный стехиометрический коэффициент ингибиравания ФТ в присутствии H_2SO_4 . Объяснение этого эффекта можно найти, исходя из предположения об участии молекул (и соответственно катион-радикалов) замещенного ФТ в реакциях ингибиравания по схеме



Согласно этой схеме, процесс ингибирования в принципе не ограничивается образованием монозамещенного ФТ.

Зависимость эффективности ингибирующего действия смеси ФТ с H_2SO_4 от количества введенной в систему кислоты при постоянной исходной концентрации ФТ имеет экстремальный характер (рис. 3). По-видимому, это связано с двойственностью поведения кислоты в полимеризационном процессе: большой избыток кислоты, участвуя в катализе полимеризации, начинает накладываться на эффекты торможения и перекрывать их.

Естественно, что в сильно полярных средах возможна частичная ионизация H_2SO_4 ; в результате будет протекать протонизация молекул ФТ, что приведет к потере ими электронодонорных свойств. Действительно,

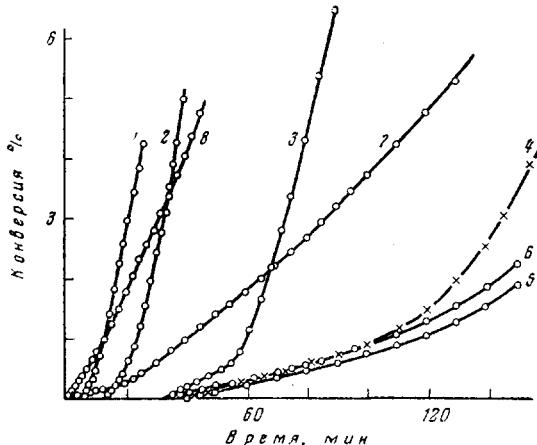


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации МА в хлорбензоле (50 об. %) в присутствии $0,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л ФТ и $0,91 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДАК
Содержание H_2SO_4 , моль/л: 1 — 1,0; 2 — 0,6; 3 — 0,2;
4 — 0,15; 5 — 0,10; 6 — 0,05; 7 — 0,02; 8 — 0,002

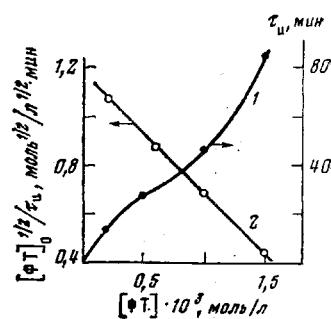


Рис. 4. Зависимость τ_m (1) и $[\text{FT}]_0^{1/2}/\tau_m$ (2) от исходной концентрации ФТ при $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,2$ моль/л

добавление воды или ДМФ в систему приводит к полному исчезновению ингибирующих свойств системы. Параллельно с этим наблюдается обесцвечивание раствора и исчезновение сигнала ЭПР.

Описанные выше данные позволяют провести кинетический анализ процесса и предложить более детальный его механизм. С учетом высокой радикальной реакционноспособности стабильных ион-радикалов вполне логичной представляется гибель активных радикалов в реакции с FT_k . Принимая равновесный характер образования комплексов с переносом заряда между H_2SO_4 и ФТ, можно допустить, что основная часть комплексов в неполярном мономере (МА) находится в виде связанных ион-радикальных пар, не обладающих высокой радикальной реакционноспособностью. Тогда концентрация свободных FT_k — активных центров ингибирования — выражается соотношением

$$K_1 [\text{FT}_k] [\text{An}] = [\text{FT}_a],$$

где $[\text{FT}_k]$, $[\text{FT}_a]$, $[\text{An}]$ — соответственно концентрация свободных и связанных с противоионами катион-радикалов, а также свободных противоионов; K_1 — константа равновесия.

Поскольку $[\text{FT}_k] = [\text{An}]$, то

$$[\text{FT}_k] = K_1^{-1} [\text{FT}_a]^{1/2}$$

В то же время при условии равновесия

$$[\text{FT}_a] = K_2 [\text{H}_2\text{SO}_4] [\text{FT}],$$

где $[\Phi T]$ – концентрация свободных молекул ФТ, K_2 – константа равновесия.

При $[\Phi T] \gg [\Phi T_a]$ и $[H_2SO_4] \gg [\Phi T]$ получим

$$[\Phi T_a] \approx K_2 [H_2SO_4] [\Phi T].$$

$$[\Phi T_a] \approx K_1^{-\frac{1}{2}} K_2^{\frac{1}{2}} [H_2SO_4]^{\frac{1}{2}} [\Phi T]_0^{\frac{1}{2}},$$

где $[\Phi T]_0$ – исходная концентрация ФТ.

Скорость изменения концентрации ΦT_k (при условии, что основной реакцией расхода ΦT_k является взаимодействие с активными радикалами) равна

$$d[\Phi T_k]/dt = k_1 [\Phi T_a] - k_{in} [\Phi T_k] [R^\cdot],$$

где k_1 – константа диссоциации ΦT_a на свободные ΦT_k и Аи; k_{in} – константа ингибирования.

Учитывая, что

$$d[R^\cdot]/dt = \omega_i - k_{in} [\Phi T_k] [R^\cdot] = 0,$$

где ω_i – скорость инициирования, получим

$$d[\Phi T_k]/dt \approx k_1 K_2 [H_2SO_4] [\Phi T]_0 - \omega_i$$

После интегрирования

$$[\Phi T_k]_0 / \tau_{in} = \omega_i - k_1 K_2 [H_2SO_4] [\Phi T]_0$$

или

$$[\Phi T]_0^{\frac{1}{2}} / \tau_{in} = \omega_i K_1^{\frac{1}{2}} / K_2^{\frac{1}{2}} [H_2SO_4]^{\frac{1}{2}} - k_1 K_1^{\frac{1}{2}} K_2^{\frac{1}{2}} [H_2SO_4]^{\frac{1}{2}} [\Phi T]_0. \quad (1)$$

Как видно из рис. 4, полученное уравнение находится в хорошем соответствии с экспериментальными результатами, что свидетельствует о правомерности предлагаемой схемы.

К концу индукционного периода ΦT_k и ΦT_a , по-видимому, практически полностью расходуются, после чего начинается полимеризация, скорость которой тем ниже, чем больше исходная концентрация ФТ (рис. 5). Торможение полимеризации на этих участках может быть обусловлено либо ингибирующим действием продуктов превращения ΦT_k в ходе индукционного периода, либо незначительными стационарными концентрациями вновь образующихся ΦT_k . Во втором случае скорость расхода ΦT_k будет равна скорости образования комплексов с переносом заряда, т. е. $k_2 [H_2SO_4] [\Phi T]$. Отсюда

$$k_2 [H_2SO_4] ([\Phi T]_0 - \omega_i \tau_{in}) = k_{in} [\Phi T_k] [R^\cdot]$$

Используя уравнение стационарности по концентрации радикалов R^\cdot

$$d[R^\cdot]/dt = \omega_i - k_{in} [\Phi T_k] [R^\cdot] - k_p [R^\cdot]^2 = 0 \quad (2)$$

получим

$$[\Phi T]_0 - \omega_i \tau_{in} = \frac{1}{k_2 [H_2SO_4]} \left(\omega_i - \frac{k_p}{k_p^2 [M]^2} w^2 \right), \quad (3)$$

где w – скорость полимеризации.

Проверка уравнения (3) показала, что при любых значениях ω_i оно не описывает экспериментальных данных. Если ингибирующее действие после окончания индукционного периода оказывают продукты превращения ΦT_k , то их начальная концентрация выражается как $\omega_i \tau_{in}$. Тогда пренебрегая квадратичным обрывом радикалов и заменив $[R^\cdot]$ на $w/k_p [M]$, из уравнения (2) получим

$$1/w \tau_{in} = k_{in} / k_p [M]$$

Оказалось, однако, что экспериментальные данные хорошо спрямляются в координатах $1/w = f(\tau_{in})$, а в координатах $1/w \tau_{in} = f(\tau_{in})$ (рис. 5),

чему соответствует уравнение стационарности

$$d[R^{\cdot}]/dt = \omega_i - k_{ia} [R^{\cdot}] \omega_i^2 \tau_a^2 = 0 \quad (4)$$

Соответствие уравнения (4) полученным результатам дает основание предположить достаточно высокую ингибирующую активность димерных ассоциатов продуктов превращения ФТ_a. Возможно, что эти продукты — алкил- или сульфопроизводные ФТ, склонные к образованию комплексов с переносом заряда и ассоциации.

Как было показано выше, по мере повышения концентрации H₂SO₄ при постоянной концентрации ФТ эффективность ингибирования проходит через максимум, что связано с двойственным поведением кислоты: как ингибирующим, так и катализитическим действием. Если принять во внимание

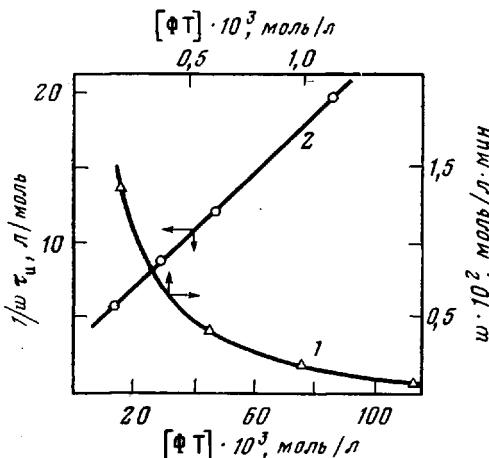


Рис. 5. Влияние концентрации ФТ на начальную скорость полимеризации МА по окончании τ_m (1) и зависимость 1/Wτ_m от τ_m (2) при [H₂SO₄] = 0,2 моль/л

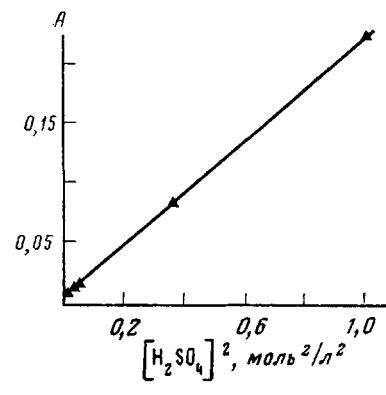


Рис. 6. Зависимость $A = [H_2SO_4]^{9/2}/\tau_m$ (в моль^{1/2}·л^{1/2}·мин) от $[H_2SO_4]^2$ при исходной концентрации ФТ 0,4 моль/л в смеси МА — хлорбензол

возможность влияния H₂SO₄ на реакцию инициирования, то уравнение (1), связывающее величину τ_m с концентрациями компонентов ингибирующей смеси, при постоянной концентрации ФТ можно представить следующим образом:

$$[H_2SO_4]^{9/2}/\tau_m = k_3(\omega_{i0} + k_a[H_2SO_4]^n[M]) - k_4[H_2SO_4],$$

где ω_{i0} — скорость инициирования в отсутствие H₂SO₄; k_a — константа инициирования под влиянием кислоты; $k_3 = (K_1/K_2[\Phi T]_0)^{9/2}$; $k_4 = k_1(K_1K_2[\Phi T]_0)^{1/2}$.

Если $k_3k_4[H_2SO_4]^n[M] \gg [H_2SO_4]$, то

$$[H_2SO_4]^{9/2}/\tau_m = k_3\omega_{i0} + k_a k_3 [M][H_2SO_4]^n \quad (5)$$

Проверка уравнения (5) позволила установить, что оно находится в хорошем соответствии с экспериментальными результатами при $n=2$, что видно из рис. 6. Это указывает на сложный механизм влияния H₂SO₄ на скорость инициирования. Возможно, что в реакции принимают участие ассоциаты молекул кислоты.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о двойственном влиянии серной кислоты на полимеризацию МА в присутствии ФТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, В. М. Кожевников, Л. Т. Леонтьева, Высокомолек. соед., A16, 1522, 1974.
 2. В. М. Кожевников, А. Д. Степухович, Высокомолек. соед., A18, 872, 1976.
 3. П. П. Нечаев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., B9, 7, 1967.
 4. Б. М. Абу-эль-Хаир, М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A17, 831, 1975.
 5. Кобаяси Тосиро, Ито Кэндзи, Кондо Киситиро, Япон. пат. № 8291, 1971.
 6. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 164, 1293, 1965.
 7. M. Barigand, I. Orszagh, I. I. Tonder, Bull. Soc. Chim. France, 1973, № 1, 51.
 8. Ф. Герсон, Спектроскопия ЭПР высокого разрешения «Мир», 1973.
-

THE INHIBITION OF THE POLYMERIZATION OF METHYLACRYLATE BY THE SYSTEM: PHENTHIAZINE—SULFURIC ACID

Ivanov A. A., Lysenko G. M., Kadantseva A. I., Zhulina I. N.,
Shmel'kova T. N., Berlin A. A.

Summary

The inhibition of the polymerization of methylacrylate by mixtures of phenthiazine with sulfuric acid as a result of the formation of phenthiazine cation-radicals has been found.
