

УДК 541(64+545)

МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ СТАБИЛЬНЫМИ АЗОТОКИСНЫМИ РАДИКАЛАМИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА

Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В.,

Степухович А. Д.

Исследовано влияние стабильного радикала 4,4'-диметоксидифенилазотокси на полимеризацию стирола и метилметакрилата, инициированную перекисью бензоила. Показано, что азотокисный радикал и перекись бензоила реагируют между собой с образованием аминохинонов, ингибирующих полимеризацию. Рассмотрен механизм этого взаимодействия, найдены стехиометрические коэффициенты, константы скорости и энергии активации реакций ингибиования.

Ранее [1, 2] было показано, что эффективность ингибиования полимеризации стирола, метилметакрилата (ММА), бутилметакрилата стабильными азотокисными радикалами резко понижается при использовании в качестве инициатора перекиси бензоила (ПБ) по сравнению с ингибиением полимеризации, инициированной ДАК. В настоящей работе на примере 4,4'-диметоксидифенилазотокси (ДМФА) исследован механизм взаимодействия азотокисных радикалов с ПБ и влияние на полимеризацию виниловых мономеров продуктов этого взаимодействия.

Мономеры (стирол, MMA) и ПБ очищали, как описано в работах [1, 2]. ДМФА синтезирован и очищен в НИИхимполимер (Тамбов). Скорость полимеризации, протекающей в атмосфере гелия марки в. ч., определяли дилатометрическим методом [2]. Освобождение реакционных смесей от кислорода воздуха проводили с помощью высоковакуумной откачки ($\sim 1,5 \cdot 10^{-2}$ Па). Спектры ЭПР азотокисного радикала регистрировали на спектрометре ЭПР-2М, электронные и ИК-спектры на спектрофотометрах СФ-4А и «Specord IR-71» соответственно.

ДМФА и ПБ в мономерах сравнительно быстро реагируют между собой, образуя продукт нерадикальной природы. Об этом свидетельствует уменьшение или полное исчезновение (в зависимости от количества ПБ и времени) сигнала ЭПР радикала ДМФА и изменение окраски раствора реагентов от оранжевой до желто-оранжевой. Если растворы реагентов предварительно освобождены от кислорода и взаимодействие происходит в атмосфере гелия, то на 1 моль ПБ расходуется 2 моля ДМФА (рис. 1). В присутствии кислорода стехиометрия изменяется: на 1 моль ДМФА расходуется ~ 1 моль ПБ (рис. 1). Такое различие вызвало необходимость изучить влияние на полимеризацию продукта реакции ДМФА с ПБ, полученного в инертной атмосфере и на воздухе. Реакцию проводили непосредственно перед полимеризацией смешением растворов ПБ и ДМФА в мономере при $20\text{--}22^\circ$ и соотношении концентраций 10 : 1. В этих условиях реакция заканчивается за несколько минут, поэтому в дальнейшем полимеризация проходила уже в присутствии продукта реакции Р, а перекись, оставшаяся в растворе, служила инициатором. Продукт Р, как показано на примере 4,4'-диметоксидифенилазотокси [1], ингибирует полимеризацию. Для определения эффективности ингибиования можно взять в качестве исходной начальную концентрацию ДМФА. Зависимость индукционного периода τ от этой величины, изображенная на рис. 2, линейна, однако стехиометрический коэффициент ингибиования μ

значительно меньше 1 (штриховая прямая на рис. 2 построена по уравнению $\tau = [\text{ДМФА}]/W_{\text{и}}$, где $W_{\text{и}}$ — скорость инициирования, равная $2fk_{\text{раск}}[\text{ПБ}]$; $k_{\text{раск}}=1,2 \cdot 10^{14} \exp(-125,6/RT)$, $f=0,9$ [3]). Если проводить реакцию ПБ с ДМФА на воздухе, то ее продукт влияет на полимеризацию точно так же, как и полученный в инертной атмосфере. Следовательно, изменение стехиометрии взаимодействия перекиси с азотокисью не приводит к каким-либо новым эффектам при ингибиции полимеризации продуктами реакций ДМФА с ПБ.

В ИК-спектрах продуктов взаимодействия ДМФА с ПБ в стироле и MMA исчезает полоса, соответствующая скелетным колебаниям группы

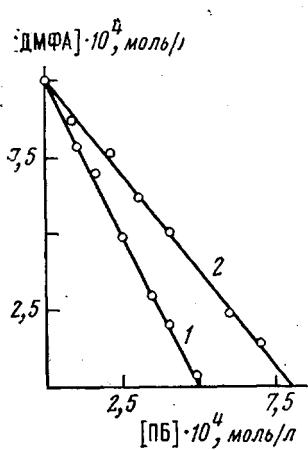


Рис. 1

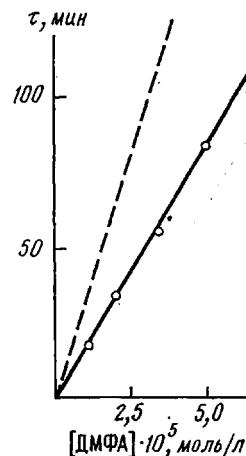


Рис. 2

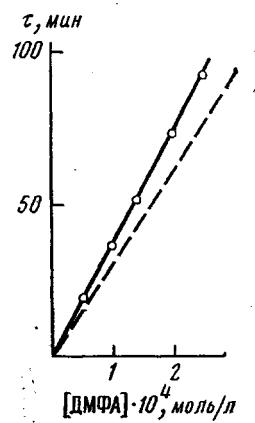


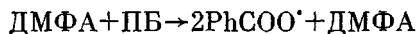
Рис. 3

Рис. 1. Определение стехиометрического коэффициента взаимодействия ДМФА и ПБ в MMA в атмосфере гелия (1) и в присутствии воздуха (2) при 22°

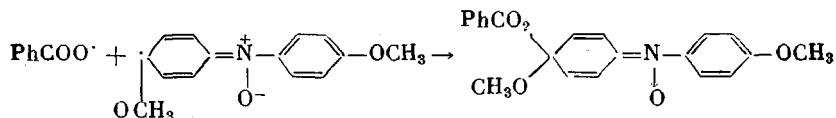
Рис. 2. Зависимость величины индукционного периода полимеризации стирола, инициированной ПБ ($[\text{ПБ}]_0 = 10^{-2}$ моль/л), от концентрации ДМФА при 60°

Рис. 3. Зависимость величины индукционного периода полимеризации стирола, инициированной ДАК ($[\text{ДАК}]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л), от концентрации ДМФА при 45° (штриховая прямая соответствует $\mu=1$)

$-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}$ ПБ (1000 см^{-1}). Реакция приводит к гибели неспаренного спина (исчезает полоса $\nu=1350 \text{ см}^{-1}$, принадлежащая колебаниям группы $\text{N}-\text{O}^-$ [4]). Таким образом, в присутствии ДМФА происходит быстрый распад ПБ. Механизм взаимодействия ДМФА с ПБ в инертной атмосфере можно представить в следующем виде. Вначале происходит атака перекисной связи молекулы ПБ азотокисью (возможно, с образованием промежуточного комплекса) и образование в результате разрыва связи $-\text{O}-\text{O}-$ двух бензоатных радикалов

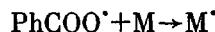


Эта стадия протекает без переноса электрона от азотокиси на несвязывающую орбиталь ПБ, так как перенос электрона привел бы к образованию катиона ДМФА, электронный спектр которого характеризуется интенсивной полосой при $\lambda=574 \text{ нм}$ [5]. Однако в спектре продукта Р эта полоса не наблюдается. Вторая стадия взаимодействия — присоединение бензоатного радикала к азотокиси с образованием N-окиси (Q)

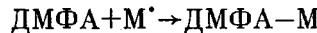


N-окиси типа Q имеют характерные полосы в УФ- ($\lambda_{\text{макс}}=380 \text{ нм}$) и ИК-спектрах ($\nu=1620-1630 \text{ см}^{-1}$) [6, 7]. Продукт Р имеет максимум поглощения в УФ-области близко 375 нм. В ИК-спектре продукта имеется полоса с $\nu=1620 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, спектральные данные под-

тверждают предложенный механизм. Так как концентрация стабильного радикала мала по сравнению с концентрацией мономера, то образующийся при распаде ПБ второй бензоатный радикал реагирует практически только с молекулой мономера с образованием активного радикала M^{\cdot}

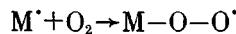


Затем происходит взаимодействие стабильного и полимерного радикалов. Стхиометрия этого взаимодействия, как показано в работе [8], отлична от 1 при полимеризации стирола и ММА, инициированной ДАК; в присутствии азотокиси наблюдается регенерация ингибиторов. Однако стхиометрический коэффициент ингибирования резко уменьшается при уменьшении температуры: при $60^{\circ} \mu=1,6$ [8], а при $45^{\circ} \mu=1,2$ (рис. 3). Реакция же ДМФА с ПБ идет сравнительно быстро уже при $20-25^{\circ}$ – температуре, при которой, как следует из вышесказанного, можно пре-небречь побочными процессами и считать, что азотокись реагирует с полимерным радикалом в соотношении 1 : 1



Таким образом, в результате указанных выше реакций на 1 молекулу ПБ должно тратиться 2 стабильных радикала, что и наблюдается на опыте.

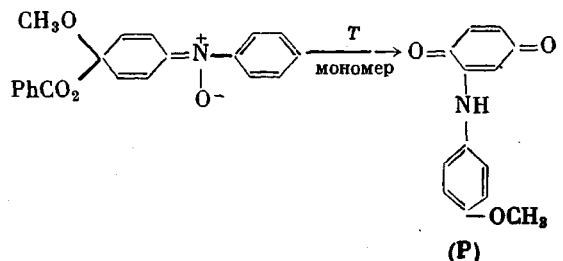
Если взаимодействие ДМФА с ПБ происходит на воздухе, то механизм усложняется. Первая и вторая стадии протекают так же, как и в инертной атмосфере. Второй бензоатный радикал, реагируя с мономером, образует радикал M^{\cdot} , который взаимодействует с азотокисью и с кислородом. Так как концентрация ДМФА в условиях эксперимента $\sim 10^{-4}$ моль/л, а концентрация растворенного в мономерах кислорода $\sim 10^{-2}$ моль/л [9], то реакция ДМФА с радикалом M^{\cdot} подавляется и следующей стадией должна быть реакция с кислородом



Образующийся перекисный радикал реагирует с ДМФА с образованием 1,4-бензоинон-*n*-метоксифенилин-N-окиси (S) [10]. Кроме этого продукта, однако, образуется и гидроксиламин, который реагирует с перекисным радикалом и регенерирует азотокись [11]. Регенерация, возможно, происходит и за счет реакции гидроксиламина с ПБ, аналогичной реакции ПБ с Ph_2NOH [12]. Вследствие протекания реакций регенерации в присутствии воздуха ДМФА расходуется медленнее, чем в инертной атмосфере, что приводит к изменению стхиометрии взаимодействия с ПБ.

Таким образом, основным продуктом реакции ДМФА с ПБ является N-окись (кетонитрон) Q. Однако это вещество не способно ингибировать радикальную полимеризацию, так как кетонитроны не реагируют со свободными радикалами [13]. Это свидетельствует о сложности и многоступенчатости механизма реакции. N-Окиси, сходные по строению с Q, образуются при спонтанном распаде различных нитроксильных радикалов в растворителях [14]. Они нестабильны и в дальнейшем превращаются в аминохиноны, что может быть характерно и для продукта Q. Действительно, при проведении реакции ДМФА с ПБ в стироле интенсивность поглощения полосы $\lambda=375$ нм, соответствующей N-окиси, с течением времени проходит максимум, а затем медленно уменьшается (рис. 4). С другой стороны, увеличивается интенсивность поглощения раствора реагентов при $\lambda=480$ нм (рис. 4), что соответствует появлению аминохинона [14]. В ММА при невысоких температурах превращение происходит медленно, однако уже при 60° его можно наблюдать. В ИК-спектре продуктов реакции ДМФА с ПБ в стироле и в ММА после выдержки при 25° в течение суток появляется полоса с $\nu=1660$ см⁻¹, что также свидетельствует [14] об образовании аминохинона.

Из вышеизложенного следует, что схему взаимодействия ДМФА с ПБ в мономерах необходимо дополнить реакцией образования *n*-метоксифенил-*n*-хинониламина (P)



Способность N-окисей к превращению зависит от их строения. N-Окись S, например, стабильна и не превращается в аминохинон [14], следовательно, она не способна ингибировать полимеризацию. Это и обуславливает равенство индукционных периодов, вызванных продуктами реакции ПБ с ДМФА на воздухе и в атмосфере гелия.

Обычно хиноны способны только замедлять полимеризацию ММА; в наших же экспериментах предполагаемый ингибитор — аминохинон Р

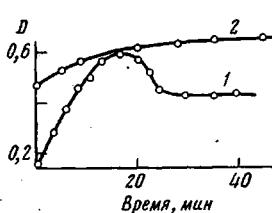


Рис. 4

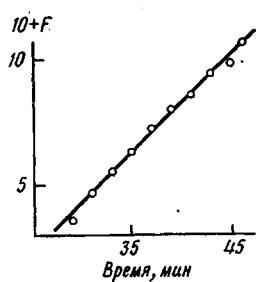


Рис. 5

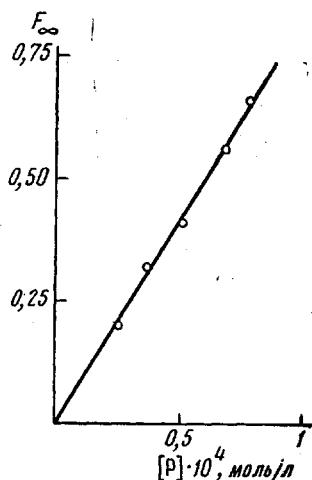


Рис. 6

Рис. 4. Кинетика изменения оптической плотности раствора ПБ и ДМФА в стироле в атмосфере гелия при $\lambda=375$ (1) и 480 нм (2) при 22°

Рис. 5. Определение константы скорости реакции ингибиования полимеризации MMA аминохиноном при 75°

Рис. 6. Определение константы скорости реакции вторичного ингибирования полимеризации MMA аминохиноном при 60°

вызывает четко фиксируемые периоды индукции при полимеризации этого мономера. Аминохинон Р содержит электронодонорную аминогруппу, сопряженную с ароматическим кольцом. Это должно приводить, согласно работе [15], к резкому усилению его ингибирующей способности при полимеризации MMA.

NH-Группа аминохинона кроме каталитического действия может принимать участие и во взаимодействии с полимерными радикалами. В течение индукционного периода, однако, реакция отрыва аминного водорода подавляется, по-видимому, взаимодействием полимерных радикалов с аминохиноном по атому кислорода, так как в инертной атмосфере амины неэффективны как ингибиторы и выступают в качестве замедлителей. После окончания τ аминогруппа начинает вносить вклад в кинетику процесса, приводя к вторичному ингибированию полимеризации, которое мы наблюдали для ММА и метилакрилата [2].

Концентрация аминохинона составляет, согласно предложенному механизму, половину начальной концентрации ДМФА. Это дает возможность вычислить стехиометрические коэффициенты ингибирования полимериза-

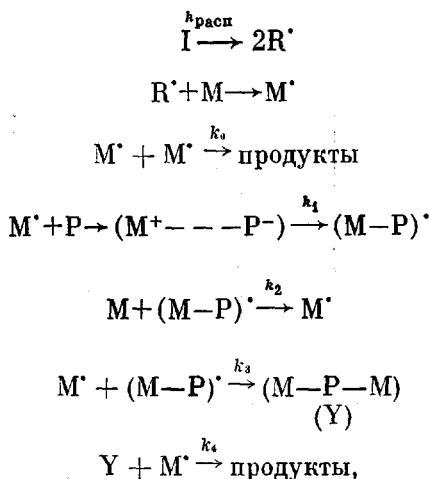
ции стирола и MMA (табл. 1). Значения μ оказались намного меньше 2 (теоретически максимально возможной величины при отсутствии регенерации ингибитора) и практически не зависящими от температуры. Эти результаты свидетельствуют о протекании реакции регенерации цепи, характерной для многих хинонов [3].

Таблица 1

Стехиометрические коэффициенты ингибирования
полимеризации стирола и MMA продуктом реакции
ДМФА с ПБ

Мономер	Стехиометрический коэффициент при T°		
	50	60	75
Стирол	1,1	1,1	1,2
MMA	1,2	1,2	1,25

С учетом вышесказанного схема радикально-цепной полимеризации виниловых мономеров в присутствии продуктов реакции азотокислых радикалов с ПБ может быть представлена следующим образом:



где I — инициатор, M — мономер, M^\cdot — полимерный радикал, $(M^+ - - - P^-)$ — комплекс с переносом заряда между растущим радикалом и хиноном [15], Y — замедлитель.

Обработка этой схемы приводит к уравнению, полученному нами ранее при анализе ингибированной полимеризации, сопровождающейся вторичным ингибированием [8]

$$F = -\frac{1}{\varphi_t} + (1-\varphi_\infty^2) \ln \varphi_t - \ln(1-\varphi_t) + \varphi^2 \ln \left(\varphi_t + \frac{1}{\varphi_\infty^2} \right) = \frac{k_1}{k_p} \frac{W_\infty}{[M]} t + \text{const},$$

где $\varphi_t = W_t/W_\infty$; $\varphi_\infty = W_\infty/W$; W_t — скорость полимеризации в момент t ; W_∞ — стационарная скорость реакции; W — скорость неингибированной реакции; k_p — константа скорости роста цепи; $[M]$ — концентрация мономера. Полученное уравнение позволяет определить k_1 по наклону прямой, выраждающей зависимость F от времени (рис. 5). Заметим, что при полимеризации MMA k_1 больше, чем при ингибировании полимеризации стирола (табл. 2); в случае же обычных хинонов наблюдается обратная зависимость. Это показывает, какое большое влияние на скорость образования промежуточного радикала $(P-M)^\cdot$ оказывает катализитическое дейст-

вие NH-группы в молекуле аминохинона. Для систем хинон — электронодонор k_1 резко возрастает в полярных средах [16]. Так как диэлектрическая проницаемость MMA в ~2,5 раза больше, чем стирола, то увеличение k_1 закономерно.

Из данных табл. 2 можно оценить энергию активации реакции ингибиования, которая оказалась равной 23 ± 3 кДж/моль для обоих мономеров.

Таблица 2

Константы скорости реакций ингибиования
полимеризации стирола и MMA аминохиноном

Мономер	$k_1 \cdot 10^{-4}$ (л/моль·с) при T°		
	50	60	75
Стирол	2,5	3	4,5
MMA	9	12	16

Для оценки величины вторичного ингибиования мы воспользовались уравнением, описывающим кинетику полимеризации в присутствии замедлителя [3]

$$F_\infty = \frac{1 - \varphi_\infty^2}{\varphi_\infty} = \frac{k_1}{k_p} \frac{W[Y]_0}{W_n[M]}$$

где $[Y]_0$ — концентрация замедлителя. Так как в конце индукционного периода весь ингибитор превратится в замедлитель, то $[Y]_0 = [P]_0$, а линейная зависимость F_∞ от $[P]_0$ (рис. 6) свидетельствует о применимости в данном случае этого уравнения. При 60° , например, отношение k_1/k_p для стирола оказалось равным 40, а для MMA 8, что приводит к примерно одинаковым значениям k_p и свидетельствует о незначительном замедляющем влиянии аминогруппы в молекуле аминохинона.

В заключение благодарим Л. А. Скрипко за предоставление стабильного радикала, использованного в данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

- Гольдфайн М. Д., Рафиков Э. А., Степухович А. Д., Скрипко Л. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 672.
- Трубников А. В., Гольдфайн М. Д., Кожевников Н. В., Рафиков Э. А., Степухович А. Д., Томашук В. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2248.
- Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1966.
- Волкогуб М. Н., Розанцев Э. Г., Скрипко Л. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 1, с. 179.
- Serve D. Electrochim. Acta, 1975, v. 20, № 6—7, p. 469.
- Pedersen C. I. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 18, p. 5014.
- Calder A., Forrester A. R. J. Chem. Soc. C, 1969, № 10, p. 1459.
- Гольдфайн М. Д., Рафиков Э. А., Кожевников Н. В., Степухович А. Д., Трубников А. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1671.
- Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977, с. 164.
- Шапиро А. Б., Осинова А. В., Скрипко Л. А., Разумовский С. Д., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 5, с. 1086.
- Thomas J. R., Tolman C. A. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 15, p. 2930.
- Chalfout G. R., Perkins M. I. J. Chem. Soc. B, 1971, № 2, p. 245.
- Iwamura M., Inamoto N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, № 3, p. 856.
- Forrester A. R., Hepburn S. P. J. Chem. Soc. C, 1974, № 19, p. 2208.
- Иванов А. А., Лысенко Г. П., Жулина И. Н. Высокомолек. соед. Б. 1980, т. 22, № 7, с. 515.
- Иванов А. А., Лысенко Г. М., Жулина И. Н., Берлин А. А. В кн.: II Всес. конф. по химии и физикохимии олигомеров (Алма-Ата, 1979) Черноголовка, 1979, с. 70.

MECHANISM OF INHIBITION BY STABLE NITROGEN-OXIDE
RADICALS OF POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS INITIATED
BY BENZOYL PEROXIDE

Trubnikov A. V., Gol'dfein M. D., Kozhevnikov N. V.,

Stepukhovich A. D.

S u m m a r y

The influence of the stable 4,4'-dimethoxydiphenyl nitrogen-oxide radical on polymerization of styrene and methyl methacrylate initiated by benzoyl peroxide has been studied. The nitrogen-oxide radicals and benzoyl peroxide are shown to react with each other with the formation of aminoquinones inhibiting the polymerization. The mechanism of this interaction is discussed. The stoichiometric coefficients, rate constants and activation energies of inhibition are found.