

УДК 541.64:542.952

**ОСОБЕННОСТИ ИНГИБИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СИСТЕМОЙ ХЛОРАНИЛ — ТРИЭТИЛАМИН**

Иванов А. А., Романович Ю. К.

Кинетические закономерности полимеризации ММА в присутствии хлоранила и триэтиламина, в том числе наличие «критических» концентраций ингибиторов и инициатора, объясняются тем, что эффективный ингибитор образуется в результате превращения комплекса с переносом заряда между хлоранилом и триэтиламином в радикальную пару.

Ранее было показано [1, 2], что при ингибиции полимеризации MMA донорно-акцепторной системой хлоранил (ХА) — фентиазин наблюдаемые синергические эффекты обусловлены тем, что фентиазин предотвращает распад радикального комплекса $[R^{\cdot} \rightarrow XA]$ на исходные компоненты и сдвигает реакцию в сторону образования малоактивных ингибиторных радикалов, тем самым резко ускоряя реакцию ингибиции. При замене фентиазина сильным электронодонором — триэтиламином (ТЭА), не содержащим NH-группы, представлялось вероятным участие в ингибиции комплекса с переносом заряда (КПЗ) между ТЭА и ХА. Согласно Яссину [3], основной ингибирующей частицей в этом случае является анион-радикал ХА. В настоящей работе анализ кинетических закономерностей полимеризации MMA, ингибиованной системой ХА — ТЭА, позволяет сделать вывод об ином механизме ингибиции.

MMA очищали от ингибитора и дважды перегоняли в токе азота. Ацетонитрил (АН) очищали кипячением над P_2O_5 с последующей двукратной перегонкой в азоте. ХА очищали возгонкой под вакуумом, т. пл. 290–291°. ТЭА перегоняли в токе азота. Кинетику полимеризации изучали дилатометрически в присутствии инициатора — ДАК. При проведении реакции в растворе объемное соотношение MMA : АН составляло 1 : 1. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-10 в дегазированных и термостатированных запаянных кюветах.

Типичные кинетические кривые полимеризации MMA при 60° в присутствии смесей ТЭА и ХА, представленные на рис. 1, характеризуются наличием индукционных периодов $\tau_{\text{инд}}$, по окончании которых скорость полимеризации постепенно возрастает. В то же время ТЭА и ХА в отдельности не влияют на скорость процесса. На рис. 2 приведены зависимости $\tau_{\text{инд}}$ от концентрации одного из компонентов ингибирующей системы при неизменной концентрации другого. На этих зависимостях обнаруживаются участки резкого возрастания $\tau_{\text{инд}}$, напоминающие области критических концентраций антиоксидантов при термоокислении полимеров и углеводородов. Для радикальной полимеризации такие закономерности представляются необычными, если принять во внимание постоянство скорости образования радикалов роста.

Наиболее четко пороговые явления прослеживаются на рис. 3, где представлены зависимости $\tau_{\text{инд}}$ от концентрации ДАК и от величины $1/[ДАК]$ при фиксированных концентрациях ТЭА и ХА. Зависимости $\tau_{\text{инд}}$ от $[ДАК]$ спрямляются в координатах $\tau_{\text{инд}} = f(1/[ДАК])$, причем прямые линии отсекают на оси абсцисс отрезки, которые можно представить как $1/[ДАК]_{\text{кр}}$.

Если в первом случае (рис. 2) есть основания говорить о «критической» концентрации ингибитора, ниже которой полимеризационный процесс практически не удается тормозить, то во втором случае мы встре-

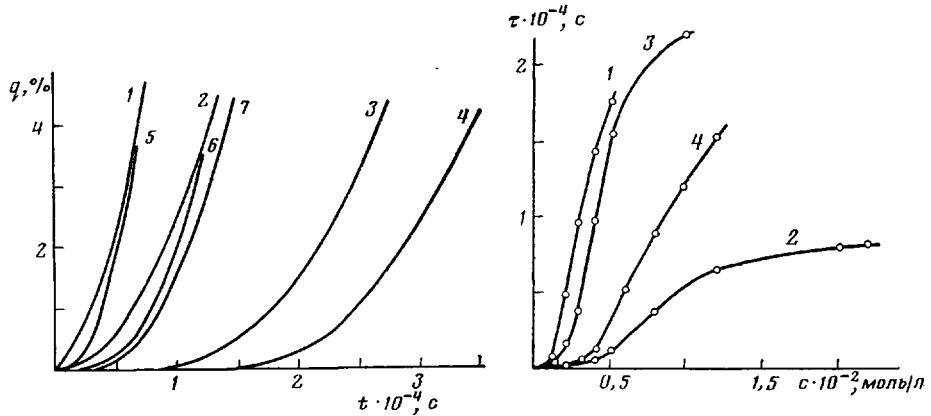


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации ММА в мас-
се (1–4) и в АН (5–7) при 60°. [ДАК]=0,92·10⁻² моль/л; [ХА]·10³=4 (1–4, 6), 2 (5)
и 5 моль/л (7); [ТЭА]·10³=1,5 (1), 3 (2), 5 (3, 7), 10 (4), 2 (5) и 4 моль/л (6)

Рис. 2. Зависимость индукционного периода от концентраций ХА (1, 2) и ТЭА (3, 4).
[ДАК]=1,22·10⁻² (1, 2) и 0,92 моль/л (3, 4); [ТЭА]·10³=8 (1) и 2 моль/л (2); [ХА]·
·10³=4 (3) и 2 моль/л (4)

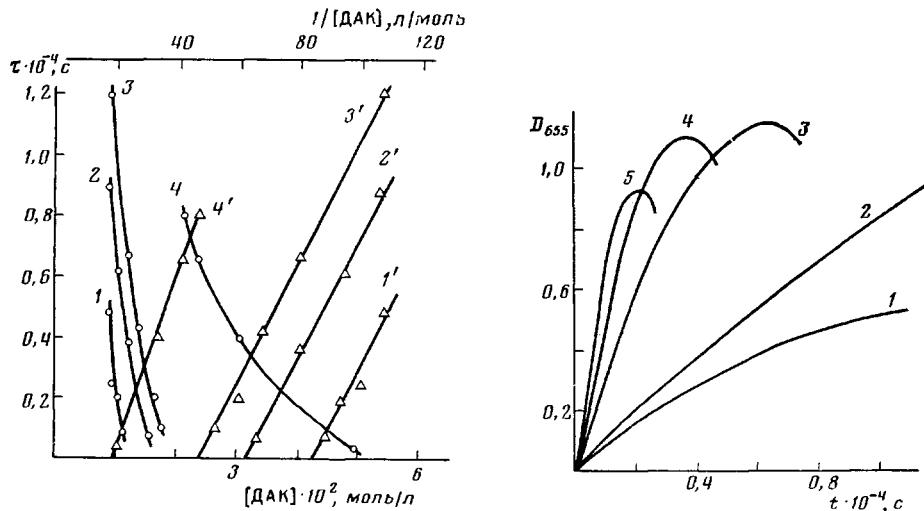


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость индукционного периода от [ДАК] (1–4) и 1/[ДАК] (1'–4').
[ТЭА]·10³=3 (1, 1'), 8 (2, 2'), 10 (3, 3') и 4 моль/л (4)

Рис. 4. Изменение D_{655} при 60° в ходе полимеризации. [ДАК]·10²=0 (1, 2); 0,92
(3); 1,53 (4) и 2,45 моль/л (5); [ТЭА]·10³=0,5 (1) и 2 моль/л (2–5); [ХА]·10³=8
(1) и 2 моль/л (2–5)

чаемся с «критической» концентрацией инициатора или, точнее, с «кри-
тической» скоростью инициирования, которой соответствует $\tau_{\text{инд}}=0$ при
даных концентрациях донора и акцептора.

Примечательно, что тангенс угла наклона прямых рис. 3 при замене
концентрации ДАК на величину скорости инициирования w_n (с учетом
значений константы распада ДАК при 60° $1,12 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [4] и эффектив-
ности инициирования 0,6) коррелирует с концентрацией ТЭА в тех слу-
чаях, когда его исходное содержание в системе меньше, чем концен-
трация ХА, и когда он, по-видимому, расходуется раньше (таблица). Приме-
нительно к ХА тангенс угла наклона соответствует более высокой его
концентрации. Отсюда уравнение прямых, изображенных на рис. 3, можно

записать следующим образом:

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{[\text{TЭА}]}{1,2k_d} \left(\frac{1}{[\text{ДАК}]} - \frac{1}{[\text{ДАК}]_{\text{кр}}} \right)$$

или

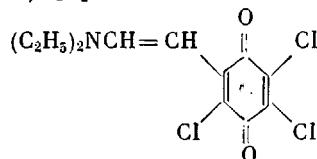
$$\tau_{\text{инд}} = \frac{a[\text{ХА}]}{1,2k_d} \left(\frac{1}{[\text{ДАК}]} - \frac{1}{[\text{ДАК}]_{\text{кр}}} \right),$$

где $1 < a < 2$.

Эти результаты дают основания считать, что при обрыве одной кинетической цепи расходуется одна молекула ТЭА и от 0,5 до 1 молекулы ХА в отличие от описанного ранее случая ингибирования полимеризации системой ХА — фентиазин, где расходу одной молекулы фентиазина соответствовал расход двух молекул ХА [2].

Для понимания причин наблюдаемых пороговых явлений следует принять во внимание близкую к прямой пропорциональность зависимости «критических» концентраций ДАК от произведения $[\text{ХА}] \cdot [\text{TЭА}]$ (таблица). Это свидетельствует о том, что в реакцию ингибирования в данной системе вступает не один из компонентов, а некоторый продукт их взаимодействия. Логично предположить, в соответствии с представлениями Яссина [3], что лимитирующей стадией ингибирования является взаимодействие активного радикала с анион-радикальным компонентом КПЗ, образующегося при взаимодействии ХА и ТЭА. Однако эта точка зрения встречает серьезные возражения, ибо в таком случае быстрое достижение равновесия комплексообразования не сопровождалось бы «критическими» явлениями. Вероятно, эффективный ингибитор представляет собой продукт дальнейших превращений КПЗ и образуется достаточно медленно, вследствие чего удается зафиксировать «критическую» скорость инициирования, равную скорости образования ингибитора.

Дополнительную информацию о природе происходящих явлений дает рассмотрение электронных спектров поглощения полимеризационной системы, содержащей смесь ХА с ТЭА. Как видно из рис. 4, в растворе как в отсутствие, так и в присутствии ДАК постепенно накапливается окрашенный продукт взаимодействия ТЭА с ХА, имеющий максимум поглощения при 655 нм. Предполагается, что это N,N-диэтиламиновинилтрихлор-*n*-бензохинон (ДАВХ) [5]



Так как начальная скорость образования ДАВХ значительно возрастает под влиянием активных радикалов, причем скорость линейно связана со скоростью инициирования (рис. 6), можно сделать вывод о том, что полоса 655 нм в действительности соответствует не КПЗ, как считают авторы работы [3], а стабильному продукту реакции ХА с ТЭА (по-видимому, ДАВХ), молекулы которого сильно поляризованы. Необходимо отметить, что данные, представленные на рис. 5, получены при

«Критические» концентрации ДАК при полимеризации ММА при 60°

$[\text{ХА}] \cdot 10^3$	$[\text{TЭА}] \cdot 10^3$	$[\text{ДАК}]_{\text{кр}} \cdot 10^3$	$[\text{ХА}] \cdot [\text{TЭА}] \cdot 10^5,$ моль ² /л ²	Тангенс угла наклона $(\Delta\tau_{\text{инд}}/\Delta w_{\text{д}}) \cdot 10^3,$ моль/л
моль/л				
4	3	1,21	1,2	2,88
2	8	1,62	1,6	2,70
2	10	2,10	2,0	2,76
12	4	5,15	4,8	4,10

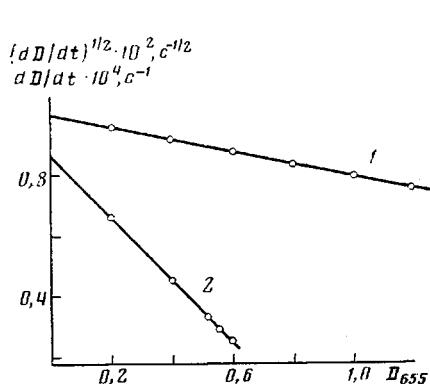


Рис. 5

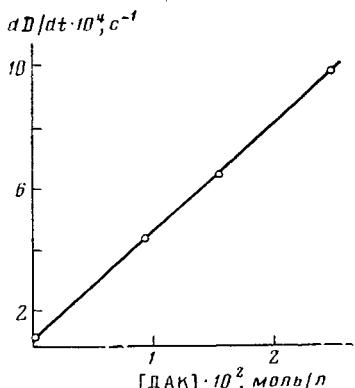


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $(dD/dt)^{1/2}$ (1) и dD/dt (2) от D в отсутствие ДАК. $[ХА] \cdot 10^3 = 2$ (1) и 0,5 моль/л (2); $[ТЭА] \cdot 10^3 = 2$ (1) и 8 моль/л (2)

Рис. 6. Влияние концентрации ДАК на начальную скорость изменения D_{655} при $[ТЭА]_0 = [ХА]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$[ДАК] > [ДАК]_{кр}$, т. е. в условиях, исключающих появление периода индукции.

Лимитирующей стадией образования ДАВХ, вероятнее всего, является перенос протона от катион-радикала ТЭА к анион-радикалу ХА в КПЗ с образованием радикальной пары, рекомбинация которой стерически затруднена. Взаимодействие радикальной пары со второй молекулой ХА приводит в конечном итоге к образованию ДАВХ. Если побочные реакции не оказывают существенного влияния на скорость образования ДАВХ, то изменение оптической плотности D при $\lambda=655$ нм можно описать следующим уравнением:

$$\frac{dD}{dt} = \varepsilon k \left([ТЭА]_0 - \frac{D}{\varepsilon} \right) \left([ХА]_0 - \frac{D}{\varepsilon} \right), \quad (1)$$

где ε — коэффициент экстинкции при 655 нм, k — эффективная константа скорости образования ДАВХ.

При $[ТЭА]_0 = [ХА]_0$ уравнение (1) примет вид

$$\left(\frac{dD}{dt} \right)^{1/2} = \varepsilon^{1/2} k^{1/2} [ТЭА]_0 - \frac{k^{1/2}}{\varepsilon^{1/2}} D \quad (2)$$

При $[ТЭА]_0 \gg [ХА]_0$ получим

$$\frac{dD}{dt} = k \varepsilon [ТЭА]_0 [ХА]_0 - k [ТЭА]_0 D \quad (3)$$

Кинетические кривые для обоих случаев хорошо спрямляются в координатах уравнений (2) и (3) (рис. 5). Расчеты ε и k в обоих случаях дают близкие результаты, средние значения ε и k равны соответственно $1,9 \cdot 10^3$ л/моль·см и $1,3 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с. В интервале 20–60° была определена эффективная энергия активации, соответствующая образованию ДАВХ, равная 15 кДж/моль (3,9 ккал/моль).

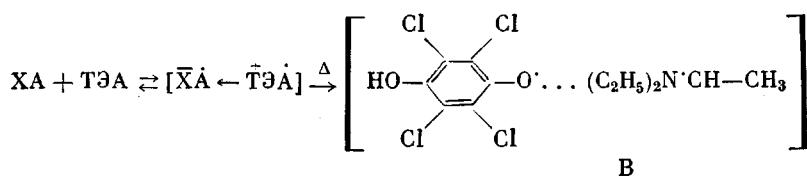
Нетрудно убедиться, что при использовании полученного значения k скорость образования ДАВХ практически совпадает со значением «критической» скорости инициирования для заданных концентраций ХА и ТЭА. Такое совпадение не может быть случайным. Оно указывает на то, что в индукционном периоде активные радикалы гибнут при взаимодействии с радикальной парой ($ТЭА^{\cdot}ХА^{\cdot}$) и с семихионными радикалами. С другой стороны, эффективный ингибитор, образующийся при взаимодействии ХА с ТЭА, в отсутствие инициатора количественно превращается в ДАВХ.

Экстремальный характер временных зависимостей D свидетельствует о расходе ДАВХ в реакции с активными радикалами, т. е. ДАВХ обла-

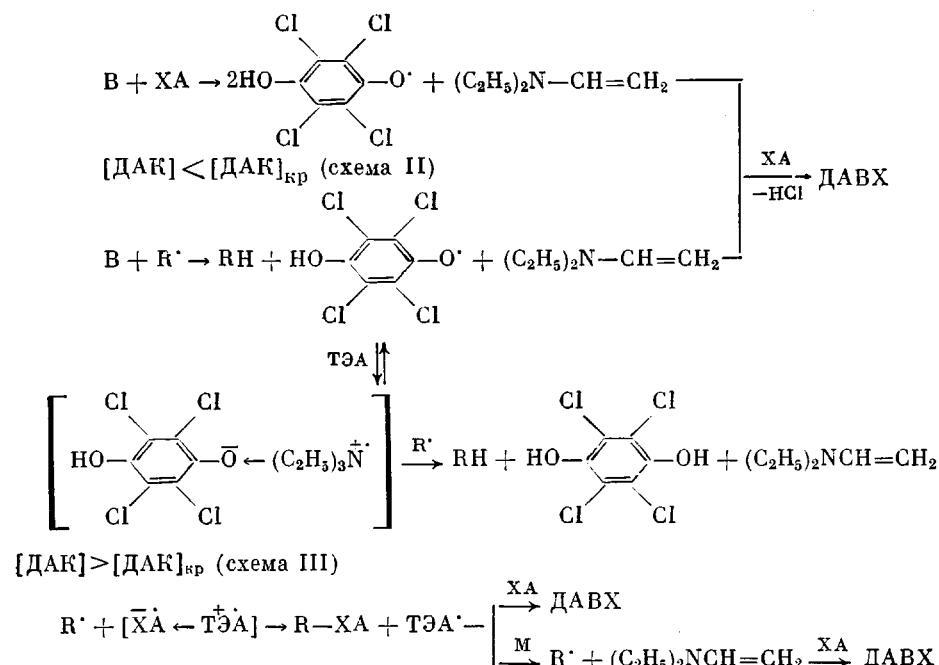
дает повышенной радикальной реакционноспособностью, хотя и не является сильным ингибитором. Время достижения максимума и его величина уменьшаются при возрастании скорости инициирования.

Таким образом, с одной стороны, активные радикалы ускоряют реакцию образования ДАВХ, и это дает основание полагать, что и в отсутствие ДАК она также протекает с участием радикальных состояний. С другой стороны, эффективный ингибитор образуется независимо от наличия в системе ДАК, и скорость этой реакции совпадает со скоростью лимитирующей стадии образования ДАВХ в отсутствие ДАК.

Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о том, что за реакцию ингибирования ответственны ингибиторные радикалы, образующиеся в результате переноса протона в КПЗ от катион-радикала ТЭА к аниону семихинона. В отсутствие радикалов роста процесс развивается по схеме I. Ингибирование осуществляется посредством быстрого взаимодействия активного радикала с радикалом ТЭА, находящимся в радикальной паре (схема II). Увеличение скорости образования ДАВХ в присутствии ДАК обусловлено, по-видимому, реакцией R[·] с КПЗ. В результате освобождается радикал ТЭА[·], способный регенерировать цепь (схема III).



Без инициатора (схема I)



Согласно приведенным схемам, ТЭА в результате реакций ингибирования не вступает в полимерную цепь, а XA, взаимодействуя с радикалами роста, приобретает бензоидную структуру. Оба эти факта находятся в полном соответствии с наблюдавшимся ранее [3] отсутствием азота и хиноидных структур в полимерных продуктах реакции в ходе индукционного периода. Согласно схеме II, во время $\tau_{\text{инд}}$ гибель одного радикала роста сопровождается расходом одной молекулы ТЭА и $>0,5$ молекул XA, что согласуется с экспериментальными данными.

Увеличение полярности среды должно ускорить реакцию образования радикальной пары и соответственно понизить «критическую» концентрацию ингибитора. В то же время ускоряются и побочные реакции, в част-

ности образование ДАВХ, что ограничивает предельные значения $\tau_{\text{инд}}$. Эти закономерности действительно проявляются при проведении полимеризации в среде АН, что видно из кинетических кривых 5—7 (рис. 1).

Таким образом, при ингибиции полимеризации донорно-акцепторными системами, образующими прочные КПЗ, взаимодействие с ними радикалов роста может сопровождаться освобождением ингибиторных радикалов, способных регенерировать цепь. В этом случае ингибиция осуществляется в результате реакции радикалов роста с радикальной парой — продуктом превращения КПЗ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А. А., Лысенко Г. М., Жулина И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 515.
2. Иванов А. А., Лысенко Г. М., Жулина И. Н. Кинетика и катализ, 1985, т. 26, № 2, с. 275.
3. Yassin A. A., Rizk N. A. Polymer, 1978, v. 19, № 1, p. 57.
4. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 51.
5. Косовер Э. М. Новые проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1969, с. 70.

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

Поступила в редакцию
19.III.1985

FEATURES OF INHIBITION OF POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE WITH CHLORANYL — TRIETHYLAMINE SYSTEM

Ivanov A. A., Romanovich Yu. K.

Summary

Kinetic regularities of polymerization of MMA in the presence of chloranyl and triethylamine including the existence of «critical» concentrations of inhibitors and an initiator are explained by formation of the effective inhibitor as a result of transformation of the charge-transfer complex between chloranyl and triethylamine into the radical pair.