

УДК 541(641+515).547.562

## ТОРМОЖЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СМЕСЯМИ ХЛОРАНИЛ-ФЕНОЛ

© 1995 г. Л. И. Мазалецкая, Г. В. Карпухина

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 05.07.94 г.

Впервые установлено, что фенолы различного строения в смеси с акцептором электронов ( $Q$ ) – хлоранилом могут ингибировать радикальную полимеризацию метилметакрилата. Взятые в отдельности фенолы – 4-метоксиленол, 2,6-ди-*трем*-бутилфенол, 4,4'-тио-бис-(6-*трем*-бутил-3-метилфенол), гидрохинон, 3,6-ди-*трем*-бутилпирокатехин, а также хинон (хлоранил) не оказывают влияния на процесс. Бинарные смеси проявляют ингибирующее синергическое действие. Эффект торможения полимеризации связан с донорно-акцепторным взаимодействием компонентов бинарной смеси, спектральные проявления которого подробно изучены. Ингибирующее действие смесей рассматривается как результат реакции растущих радикалов или с донорно-акцепторными комплексами  $[PhOH \cdot Q]$  или с радикалами ингибиторов  $PhO^\cdot$  и  $QH^\cdot$ , возникающих при переносе атома Н от фенола к акцептору.

Известно, что процессы радикальной полимеризации, протекающие в отсутствие кислорода, нельзя затормозить добавками традиционных ингибиторов окисления – ароматических аминов и фенолов [1, 2]. В работе [3] показано, что в смесях с хинонами амины различного строения оказываются достаточно эффективными ингибиторами полимеризации MMA.

В настоящей работе аналогичный вопрос исследуется для фенолов разной структуры. Показано, что фенолы с известным акцептором электронов 2,3,5,6-тетрахлорхиноном – хлоранилом также могут быть использованы как ингибиторы радикальной полимеризации, протекающей в отсутствие кислорода.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радикальную полимеризацию MMA, инициированную ДАК, проводили в отсутствие кислорода при 60°C. Скорость инициирования  $w_i$  составляла  $2 \times 10^{-7}$  моль/л с. Эффективность тормозящего действия добавок оценивали по кинетическим кривым изменения степени конверсии  $\alpha$ , полученным дилатометрическим методом.

Электронные спектры поглощения исходных компонентов и их смесей регистрировали на спектрофотометре "Specord UV-VIS". Константы равновесия комплексообразования  $K_p$  и коэффициенты поглощения комплексов определяли по методу Бенеши–Гильдебранта.

MMA очищали последовательно 30%-ными водными растворами  $FeSO_4$  и KOH, затем отмывали водой до нейтральной реакции, сушили

$CaCl_2$  и перегоняли под вакуумом при 33°C. Фенолы и хлоранил очищали методом возгонки.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1, взятые по отдельности хлоранил и фенолы ( $PhOH$ ) различного строения – 4-метоксиленол (МОФ), 2,6-ди-*трем*-бутилфенол (ДТБФ), 4,4'-тио-бис-(6-*трем*-бутил-3-метилфенол) (БМЧ)<sup>1</sup>, гидрохинон, 3,6-ди-*трем*-бутилпирокатехин (3,6-ПК) не влияют на процесс полимеризации: кинетические кривые накопления полимера без введения и в присутствии добавок не различаются (кривая 1). Отсутствие эффекта торможения в бескислородных условиях при использовании фенолов известно [1, 2] и объясняется их низкой реакционной способностью по отношению к алкильным радикалам [4, 5]. Хлоранил неэффективен, так как константа скорости его реакции с растущими радикалами MMA ( $k = 120$  л/моль с при 44.1°C [6]) ниже константы скорости роста цепи. Смеси фенолов с хлоранилом (кривые 2 - 6) заметно тормозят полимеризацию MMA, проявляя эффект синергизма.

Для сравнения эффективности ингибирующего действия смесей в табл. 1 представлены значения  $w_0/w_{in}$ , где  $w_0$  и  $w_{in}$  – соответственно начальные скорости полимеризации в отсутствие и в присутствии ингибирующих добавок. Видно, что наиболее заметное торможение наблюдается для смесей, включающих фенолы с высоким значением константы скорости взаимодействия с пероксирадикалами  $k_7$ .

<sup>1</sup> Промышленное название.

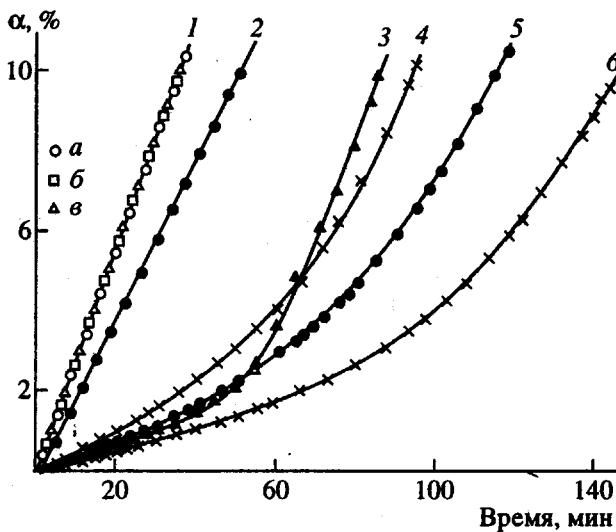


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА без добавок (1 $a$ ), в присутствии  $2 \times 10^{-3}$  моль/л хлоранила (1 $b$ ) или  $5 \times 10^{-4}$  моль/л PhOH (1 $a$ ) и их смесей при различных PhOH (2 - 6); 2 - ДТБФ, 3 - 3,6-ПК, 4 - гидрохинон, 5 - МОФ, 6 - БМЧ. Температура 60°C,  $w_i = 2.4 \times 10^{-7}$  моль/л с.

Поскольку сами фенолы не влияют на процесс полимеризации, тормозящее действие смесей обусловлено, по-видимому, образованием в результате взаимодействия исходных компонентов частиц, активно обрывающих растущие полимерные цепи.

Из литературы известно, что при взаимодействии сильного электроноакцептора хлоранила с молекулами различных электронодоноров происходит образование донорно-акцепторных комплексов. Из электронодонорных молекул, относящихся к классу ингибиторов свободнорадикальных реакций, наиболее подробно изучены амины [10 - 13]. Данные о системах хлоранил-фенол немногочисленны [13, 14]. Так, в работе [13] по появлению новых полос поглощения при  $\lambda_{\max} = 520$  и 430 нм зафиксировано образование комплексов с переносом заряда в системах хлоранил- $\alpha$ - или  $\beta$ -нафтолов соответственно; косвенно с использованием метода ЭПР по регистрации радикальных пар - продуктов межмолекулярного фотовосстановления установлено наличие донорно-акцепторного взаимодействия в смесях хлоранил-ионол [14].

Взаимодействие хлоранила и фенолов различного строения изучали в растворах хлороформа и ионена-1 при комнатной температуре. Установлено изменение спектров поглощения растворов смесей по сравнению с отдельными компонентами. На рис. 2 представлены спектры поглощения растворов хлоранила в хлороформе (кривая 1) и его смесей с фенолами, использованными при торможении полимеризации - ДТБФ (кривая 2),

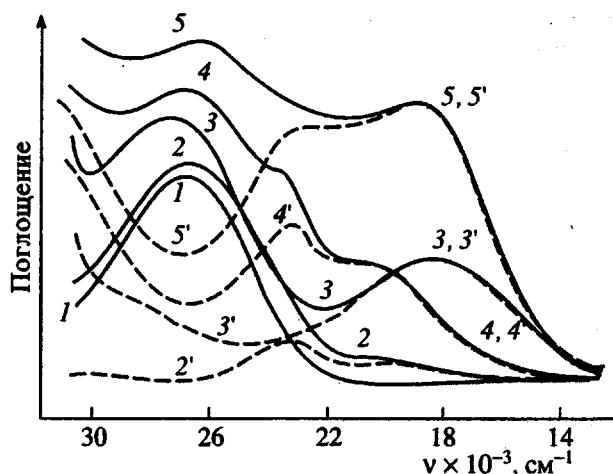


Рис. 2. Спектры поглощения растворов хлоранила (1) и его смесей (2 - 5, 2' - 5') с фенолами различного строения, снятые относительно растворителя (1 - 5) и раствора хлоранила (2' - 5'). Фенолы ДТБФ (2, 2'), МОФ (3, 3'), ТБФ (4, 4'), ТМФ (5, 5'). Растворитель хлороформ, 22°C,  $l = 1$  см,  $[\text{хлоранил}]_0 = 2 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{PhOH}]_0 = 0.3$  моль/л.

МОФ (кривая 3), 4-*трем*-бутилфенолом (ТБФ) [15] (кривая 4), а также для общности рассмотрения 2,4,6-триметилфенолом (ТМФ) (кривая 5). В случае МОФ наблюдается появление четкой полосы переноса заряда при  $\nu_{\max} = 18100$  см<sup>-1</sup>. Для других исследованных фенолов характер спектральных изменений более сложный. Новые полосы поглощения при этом находятся в более коротковолновой области, что приводит к наложению спектров образующихся комплексов и непрореагировавшего хлоранила. Для выделения спектра образующегося комплекса снимали дифференциальные спектры поглощения смесей хлоранил-фенол (кривые 2' - 5') относительно раствора хлоранила. Такая процедура правомочна, так как концентрация связанного в комплекс

Таблица 1. Эффективность торможения радикальной полимеризации ММА ( $w_0/w_{\text{ин}}$ ) при действии смесей фенолов с хлоранилом. (Концентрация добавок -  $[\text{PhOH}]_0 = 5 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{хлоранил}]_0 = 2 \times 10^{-3}$  моль/л,  $w_i = 2.4 \times 10^{-7}$  моль/л с, 60°C)

Фенол	$w_0/w_{\text{ин}}$	$k_7 \times 10^{-4}$ , л/моль с
ДТБФ	1.5	0.95 [7]
Гидрохинон	5.4	40.0 [8]
МОФ	7.4	25.0 [9]
3,6-ПК	8.9	300.0 [8]
БМЧ	10.7	-
В отсутствие фенола	1.0	-

Таблица 2. Характеристики комплексов хлоранила с фенолами ( $T = 22^\circ\text{C}$ )

Фенол	Растворитель	$\nu \times 10^{-3}, \text{см}^{-1}$
МОФ	Хлороформ	18.1
	Нонен-1	18.3
ТМФ	Хлороформ	18.4 ( $\nu_1$ ), 22.4 ( $\nu_2^*$ )
БМЧ	Хлороформ	Плечо 21.5-15.5**
ТБФ	Хлороформ	23.1*, плечо 21.5-20.0
	Нонен-1	Плечо 20.8-18.8
ДТБФ	Хлороформ	23.3*, плечо 21.5-18.5
	Нонен-1	Плечо 23.2-18.8

\* Получено из дифференциального спектра.

\*\*  $D = 0.08$  при  $[\text{PhOH}] = 0.1$  моль/л,  $[\text{хлоранил}] = 2 \times 10^{-3}$  моль/л ( $l = 1$  см).

хлоранила весьма незначительна из-за низких значений констант равновесия комплексообразования. Характеристики комплексов, полученные из их спектров поглощения, в том числе и дифференциальных, приведены в табл. 2.

Для МОФ и ТМФ (из дифференциальных спектров) были вычислены значения констант равновесия комплексообразования в хлороформе, равные соответственно 0.74 и 1.5 л/моль. Измерения проводили при фиксированной концентрации хлоранила, равной  $2 \times 10^{-3}$  моль/л,

концентрацию фенолов изменяли в интервале 0.05 - 0.3 моль/л.

О правильности использования уравнения Бенеши-Гильдебранта свидетельствовало совпадение значений  $K_p$  для ТМФ, вычисленных при различных  $V$  в области поглощения комплекса.

Полученные значения констант равновесия комплексообразования фенолов с хлоранилом в хлороформе близки к известным из литературы аналогичным константам, измеренным в том же растворителе для смесей хлоранила с различными аминами [11], при этом полосы переноса заряда для комплексов аминов находятся в более длинноволновой области – 630 - 800 нм. Значения  $K_p$  изменяются в зависимости от строения амина от 0.634 л/моль для дифениламина до 2.5 л/моль для ди-*n*-(метоксифенил)амина.

Полифункциональные фенолы 3,6-ПК и его изомер 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин (3,5-ПК) уже при комнатной температуре взаимодействуют с хлоранилом с отрывом атома водорода от молекулы пирокатехина. В спектрах поглощения наблюдается появление новой полосы (рис. 3, кривые 1 - 7), ее интенсивность увеличивается во времени, при этом максимум поглощения сдвигается в длинноволновую область. Для объяснения причины такого изменения спектра снимали дифференциальные спектры поглощения смеси 3,5-ПК-хлоранил (рис. 3, кривые 1' - 5') относительно раствора хлоранила (штриховая линия). Поскольку сам 3,5-ПК не поглощает в изучаемом диапазоне длин волн, кривые 1' - 5' (рис. 3) являются, по-видимому, результатом поглощения нового соединения – продукта взаимодействия пирокатехина с хлоранилом. Показано, что во времени положение максимума в таком дифференциальном спектре не изменяется, а лишь наблюдается рост интенсивности поглощения. Так как концентрация продукта увеличивается в ходе опыта, а максимум его поглощения ( $\nu = 24100 \text{ см}^{-1}$ ) находится при большей длине волны по сравнению с хлоранилом ( $\nu = 26800 \text{ см}^{-1}$ ), наложением спектров этого продукта и хлоранила и объясняется наблюдаемый сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область для смеси 3,5-ПК-хлоранил (рис. 3, кривые 1 - 7) во времени. В пределе максимум поглощения смеси стремится к  $\nu_{\max}$  продукта.

Было сделано предположение, что таким продуктом является соответствующий пирокатехин *o*-бензохинон. С целью доказательства этого предположения была проведена реконструкция спектра (рис. 4). Были приготовлены растворы  $2 \times 10^{-3}$  моль/л хлоранила (рис. 4, кривая 1), 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона (3,5-ДТБХ) (кривая 2') в такой же концентрации, в которой он образуется в фиксированный момент времени в опыте (кривая 2) и смесь этих двух хинонов (кривая 3').

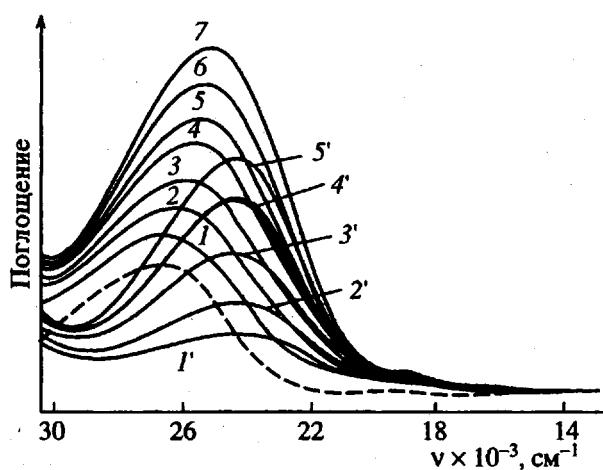
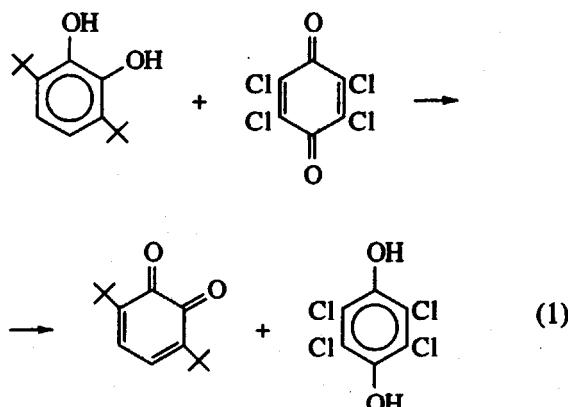


Рис. 3. Спектры поглощения хлоранила (штриховая линия) и его смесей с 3,5-ПК, снятые относительно растворителя (1 - 7) и дифференциальные – относительно раствора хлоранила (1' - 5') в различные моменты времени после смешения компонентов. Время: 1 (1), 4 (2), 7 (3), 10 (4), 12 (5), 15 (6), 18 мин (7); 3 (1'), 5 (2'), 9 (3'), 13 (4'), 16 мин (5'). Растворитель хлороформ,  $l = 0.5$  см,  $[\text{хлоранил}]_0 = 2 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[3,5\text{-ПК}]_0 = 0.2$  моль/л.

в указанных выше концентрациях. Действительно, спектр 3,5-ДТБХ полностью совпал с дифференциальным спектром смеси (кривая 2), т.е. со спектром продукта. При смешении заданных концентраций 3,5-ДТБХ и хлоранила наблюдали практически полное совпадение спектра этой искусственной смеси (кривая 3') со спектром исходной смеси 3,5-ПК и хлоранила (кривая 3) в фиксированный момент времени. Таким образом, из полученных результатов следует, что регистрируемый спектр поглощения смеси пирокатехин-хлоранил предстает собой наложение спектров хлоранила и образующегося в ходе взаимодействия продукта превращения пирокатехина – соответствующего ему хинона. Аналогичные результаты были получены для смеси 3,6-ПК с хлоранилом.

Образующийся хинон является результатом взаимодействия пирокатехина с хлоранилом, протекающего с отрывом атома Н от молекулы пирокатехина



Превращения хлоранила в этой реакции не изучали. Можно предполагать, что продуктом реакции является тетрахлоргидрохинон.

Кинетику реакции изучали по накоплению 3,6-ДТБХ (рис. 5). Концентрация хлоранила составляла  $4 \times 10^{-3}$  моль/л, концентрация 3,6-ПК изменялась в пределах  $(1.25 - 5) \times 10^{-4}$  моль/л.

Из начальных скоростей накопления хинона в предположении бимолекулярного взаимодействия рассчитывали значение брутто-константы скорости реакции (1) (табл. 3),  $k' = (3.0 \pm 1.0) \times 10^{-2}$  л/моль с. Так соотношение  $[хлоранил]_0 : [3,6-ПК]_0$  в опытах было близко или более 10, взаимодействие можно было рассматривать как реакцию псевдо-первого порядка. Рассчитанные из полулогарифмических анаморфоз (рис. 5, прямая 2) кривых накопления хинона значения константы скорости реакции  $k'' = (2.8 \pm 0.8) \times 10^{-2}$  л/моль с близки к значениям, рассчитанным из начальных скоростей реакции. Следовательно, реакция формально протекает согласно схеме (1), однако механизм ее более сложный. Реакция осуществляется, по-видимому, по аналогии с изученной ранее в системе

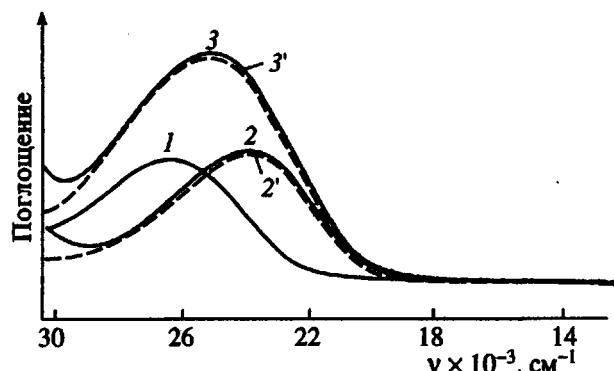


Рис. 4. Снятые относительно растворителя спектры поглощения хлоранила (1), 3,5-ДТБХ (2, 2'), смесей хлоранила с 3,5-ПК (3) и 3,5-ДТБХ (3'), а также дифференциальные спектры – относительно раствора хлоранила смесей хлоранила с 3,5-ПК (2) и с 3,5-ДТБХ (2'). Растворитель хлороформ,  $l = 0.5$  см,  $[хлоранил]_0 = 2 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[3,5-ПК]_0 = 0.2$  моль/л.

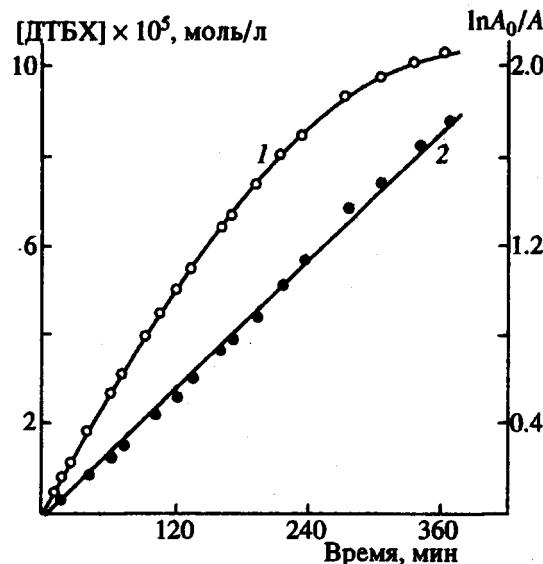
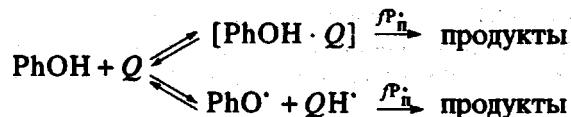


Рис. 5. Кинетическая кривая накопления 3,6-ДТБХ (1) в реакции 3,6-ПК с хлоранилом и ее полулогарифмическая анаморфоза (2). Растворитель хлороформ,  $[3,6-ПК]_0 = 1.25 \times 10^{-2}$  моль/л,  $[хлоранил]_0 = 4 \times 10^{-3}$  моль/л,  $22^\circ\text{C}$ .

ме 3,6-ПК–3,6-ДТБХ, через промежуточное образование оксиленоксильных радикалов [16, 17].

Таким образом, приведенные данные показывают, что при взаимодействии фенолов с хлоранилом образуются комплексы и промежуточные радикалы ингибиторов, которые, по-видимому, являются ответственными за торможение процесса полимеризации



**Таблица 3.** Значение константы скорости реакции 3,6-ПК с хлоранилом (хлороформ, 22°C, [хлоранил]<sub>0</sub> =  $4 \times 10^{-3}$  моль/л)

$[3,6\text{-ПК}]_0 \times 10^4$ , моль/л	$w_0 \times 10^8$ , моль/л с	$k' \times 10^2$	$k'' \times 10^2$
		л/моль с	
1.25	1.0	2.0	2.0
2.5	3.4	3.4	3.1
3.75	3.9	2.6	2.4
5.0	8.0	4.0	3.7

Примечание.  $k'$  рассчитывали из начальных скоростей  $w_0$ ,  $k''$  – из полулогарифмических анаморфоз.

**Таблица 4.** Кинетические характеристики ингибирующего действия комплексов фенолов с хлоранилом в реакции полимеризации ММА при 60°C ([хлоранил]<sub>0</sub> =  $2 \times 10^{-3}$  моль/л, [PhOH]<sub>0</sub> =  $5 \times 10^{-4}$  моль/л)

Фенол	$f$	$\tau$ , мин	$(fk'_7K_p) \times 10^7$ л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> с
ДТБФ	–	–	0.24
Гидрохинон	≥1.9	≥67	1.55
МОФ	>3.2	>112	2.16
3,6-ПК	1.6	55	–
БМЧ	≥4.0	≥140	3.16

Значения стехиометрических коэффициентов ингибиования  $f$  оценивали из кривых рис. 1. Поскольку (за исключением кривой 3) за время проведения опытов ингибиование не заканчивалось, оказалось возможным определить только нижнюю границу величины  $f$ . Значения  $f$  и периоды торможения  $\tau$ , использованные при их расчете и определенные по методу [18], приведены в табл. 4. Соотношение компонентов в опытах при определении  $f$  [хлоранил]<sub>0</sub> : [PhOH]<sub>0</sub> = 4. При расчете  $f$  принимали, что концентрация ответственных за ингибиование частиц определяется концентрацией взятого в недостатке фенола. Значения  $f$  оказались близки к значениям стехиометрических коэффициентов фенолов в реакциях окисления ( $f = 2$ ), механизм действия которых сопровождается отрывом атома Н от гидроксильной группы.

Полученные значения  $f$  позволяют предположить, что в процессе полимеризации в смеси с хлоранилом происходит активация фенола и его расходование с отрывом подвижного атома Н от группы OH. В согласии с таким представлением находится факт увеличения эффективности торможения полимеризации с ростом  $k'_7$  фенолов (табл. 1).

Наибольшее из наблюдавшихся значений  $f$  для БМЧ (≥4) обусловлено, по-видимому, наличием в этом соединении двух групп OH, на каждой из которых гибнет по два радикала. Механизм действия МОФ, для которого  $f > 3$ , вероятно, более сложен и включает ингибирование продуктами превращения МОФ.

В случае 3,6-ПК снижение  $f$  до 1.6 связано с уменьшением концентрации фенола (~ $1 \times 10^{-4}$  моль/л) в результате его реакции с хлоранилом, протекающей при комнатной температуре до начала опыта. Действительно, такое количество расходуется согласно полученной выше константе скорости реакции 3,6-ПК с хлоранилом ( $k = 3 \times 10^{-2}$  л/моль с), за время, равное 50 мин, что соизмеримо со временем подготовки эксперимента.

Значения  $f$  для ингибирующих частиц, образующихся в смеси хлоранила с фенолами, как показывает сравнение, оказались такими же, как в случае ранее изученных бинарных смесей 3,6-ДТБХ-3,6-ПК [16] и хлоранил-амин [3]. Это позволяет для объяснения механизма действия смесей фенол-хлоранил привлекать высказанные ранее представления о механизме ингибирования процесса полимеризации, названными выше системами.

В первом случае ингибирование осуществляется 3,6-ди-*трем*-бутил-2-оксифеноксильными радикалами, образующимися в результате переноса водорода от фенола к хинону [17]. В случае смесей аминов наряду с ингибированием радикалами, образующимися в реакции отрыва хиноном атома Н от молекулы амина, предполагается ингибирование донорно-акцепторными комплексами [3].

По аналогии полагаем, что торможение полимеризации исследуемыми смесями фенолов с хлоранилом осуществляется посредством радикалов ингибиторов и комплексов. Эти направления могут протекать параллельно, что основывается на данных работы [19] по фотовосстановлению хинонов фенолами, изученному методом ЭПР в замороженных растворах. Механизм переноса водорода с образованием радикалов, ингибирующих полимеризацию, подтвержден для смеси 3,6-ПК-хлоранил, для которой в модельной реакции зафиксировано образование 3,6-ДТБХ. Кинетическое рассмотрение подобного механизма выполнено в работе [16] для системы 3,6-ПК-3,6-ДТБХ, где получен массив констант скорости элементарных реакций, полностью описывающий экспериментальные данные. Для рассматриваемой системы 3,6-ПК-хлоранил такой расчет затруднен ввиду того, что в ней образуются два сорта оксифеноксильных радикалов. Это приводит к значительному усложнению механизма процесса. Сравнение ингибирующего действия смесей показывает, что смесь 3,6-ПК с хлоранилом несколько

более эффективна, чем с 3,6-ДТБХ. Так, значения  $w_0/w_{\text{ин}}$  при одинаковых начальных концентрациях компонентов – [3,6-ПК] =  $4 \times 10^{-4}$  моль/л и [хлоранил] = [3,6-ДТБХ] =  $2 \times 10^{-3}$  моль/л составляют для смесей, содержащих хлоранил и 3,6-ДТБХ соответственно 8.9 и 5.2. Большой эффект снижения начальной скорости полимеризации при использовании смеси, включающей хлоранил, по-видимому, связан с большим значением сродства к электрону этого хиона.

Наличие хорошо выраженных новых полос поглощения в электронных спектрах смесей фенолов с хлоранилом позволяет рассматривать механизм ингибирования образующимися донорно-акцепторными комплексами с переносом заряда. О возможности акцептирования растущих радикалов частицами, входящими в состав комплекса, свидетельствуют данные по торможению процесса радикальной полимеризации анион- [20] и катион-радикалами [21].

Оценку реакционной способности комплекса по отношению к растущим радикалам MMA (табл. 4) проводили с использованием данных табл. 1 по уравнению [15]

$$\frac{w_0}{w_{\text{ин}}} - \frac{w_{\text{ин}}}{w_0} = \frac{fk'_7 K_p}{\sqrt{k_4 w_i}} [\text{хлоранил}]_0 [\text{PhOH}]_0,$$

где  $k'_7$  и  $k_4$  – соответственно константы скорости ингибирования и квадратичной рекомбинации радикалов  $P_n^{\cdot}$ . Понятно, что такая оценка правомочна лишь в том случае, если бы ингибирование целиком осуществлялось за счет комплекса. При расчете использовали значение  $k_4 = 3.7 \times 10^7$  л/моль с [22]. Вычисленные значения параметров  $fk'_7 K_p$  близки к полученным ранее для аналогичной смеси 4-трем-бутилфенола [15] и смесей хлоранила с аминами [3].

В целом, если сравнивать эффективность действия различных бинарных смесей фенол–хлоранил с действием аналогичных смесей, содержащих амины [3], а также смеси одного из фенолов 3,6-ПК с 3,6-ДТБХ, то можно видеть, что смеси, содержащие различные электронодонорные молекулы, находятся в одном ряду по своей способности ингибировать процесс радикальной полимеризации MMA. Так, согласно табл. 1, для смесей хлоранила с фенолами значения  $w_0/w_{\text{ин}}$  составляют 1.5 - 10.7; в тех же условиях для смесей хлоранила с аминами  $w_0/w_{\text{ин}} = 2 - 7.7$  [3], для смеси 3,6-ПК–3,6-ДТБХ  $w_0/w_{\text{ин}} = 7$  [16]. Изменение эффективности в приведенных интервалах обуслов-

лено различием в значениях  $k$ , фенолов и аминов, входящих в бинарные смеси с хлоранилом.

Таким образом, известные ингибиторы окисления и окислительной полимеризации – фенолы, так же как и амины [3], оказываются способными тормозить процесс радикальной полимеризации, протекающей в отсутствие кислорода, в случае их использования в смесях с акцептором электронов – хлоранилом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. С. 198.
2. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982.
3. Мазалецкая Л.И., Карпухина Г.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 4. С. 673.
4. Белова Л.И., Карпухина Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 8. С. 1740.
5. Simonyi M., Fitos I., Kardos J., Kovács I., Lukovis I. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1977. V. 73. № 9. P. 1286.
6. Kice J.I. // Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 6274.
7. Карпухина Г.В., Майзус З.К., Матиенко Л.И. // Нефтехимия. 1966. Т. 6. № 4. С. 603.
8. Азатян Н.А., Карпухина Г.В., Белостоцкая И.С., Комиссарова Н.Л. // Нефтехимия. 1973. Т. 13. № 3. С. 435.
9. Азатян Н.А., Золотова Т.В., Карпухина Г.В., Майзус З.К. // Нефтехимия. 1971. Т. 11. № 4. С. 568.
10. Foster R. Organic Charge-transfer Complexes. London; New York: Acad. Press, 1969.
11. Кошкин Л.В., Ржевская Н.Н., Назарова И.А., Родионова Н.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. № 6. С. 686.
12. Nogami T., Yoshihara K., Nagakura S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1972. V. 45. № 1. P. 122.
13. Nesporous D., Salvini J., Viallet P. // Compt. Rend. Ser. C. 1967. V. 264. № 11. P. 941.
14. Лазарев Г.Г., Сердобов М.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 4. С. 944.
15. Мазалецкая Л.И., Карпухина Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 8. С. 1741.
16. Мазалецкая Л.И., Карпухина Г.В. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. В. 2. С. 308.
17. Мазалецкая Л.И., Карпухина Г.В., Лазарев Г.Г., Прокофьев А.И., Комиссарова Н.Л., Белостоцкая И.С., Ериков В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 9. С. 1189.
18. Цепалов В.Ф., Харитонова А.А., Гладышев Г.П., Эмануэль Н.М. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. В. 5. С. 1977.

19. Лазарев Г.Г., Лебедев Я.С., Прокофьев А.И., Рахимов Р.Р. // Хим. физика. 1982. № 6. С. 809.
20. Кожевников Н.В., Степухович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 872.
21. Иванов А.А., Лысенко Г.М., Каданцева А.И., Жулина И.Н., Шмелькова Т.Н., Берлин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 689.
22. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. С. 384.

## Inhibition of Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Chloranil-Phenol Mixtures

L. I. Mazaletskaya and G. V. Karpukhina

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract** – It was found that phenols of different structure in a mixture with chloranil as an electron acceptor ( $Q$ ) may inhibit radical polymerization of methyl methacrylate. None of the tested phenols [4-methoxyphenol, 2,6-di-*tert*-butylphenol, 4,4'-thio-bis-(6-*tert*-butyl-3-methylphenol), hydroquinone, 3,6-di-*tert*-butylpyrocatechol] or the quinone (chloranil) affected the process when used separately. However, binary mixtures showed a synergistic inhibiting effect. The inhibition is related to the donor-acceptor interactions between the components of a binary mixture; these interactions were studied in detail using spectroscopic methods. The inhibiting effect of the mixtures was associated with the reaction between the growing radicals and donor-acceptor complexes  $[PhOH \cdot Q]$  or with the inhibitor radicals  $PhO^\cdot$  and  $QH^\cdot$ , which appear when hydrogen atom is transferred from phenol to the acceptor.