

УДК 541.64:547(39+567)

ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СИСТЕМОЙ *орто*-БЕНЗОХИНОН–АМИН¹

© 2009 г. Н. Ю. Шушунова, С. А. Чесноков

Учреждение Российской академии наук

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 27.11.2008 г.

Принята в печать 02.04.2009 г.

Исследованы кинетические закономерности полимеризации ММА в массе в присутствии пространственно затрудненных *орто*-бензохинонов и третичных аминов N,N-диметиланилина и N,N-диметил-*изо*-пропаноламина. Облучение растворов хинонов и аминов в ММА видимым светом приводит к ингибированию термополимеризации ММА, при этом действие хинонов и аминов является синергическим. Эффект ингибирования усиливается с уменьшением пространственного экранирования заместителями карбонильных групп *орто*-бензохинона. Зависимость периода индукции от окислительно-восстановительных потенциалов хинонов проходит через максимум. Показано, что ингибирование осуществляется оксифеноксильными радикалами, образующимися при взаимодействии исходного хинона с продуктом его фотовосстановления в присутствии аминов — пирокатехином. Ингибирующий эффект зависит от соотношения концентраций хинона и пирокатехина и природы амина. При избытке хинона по отношению к пирокатехину наблюдается дополнительное ингибирование полимеризации и увеличение скорости расходования хинона в индукционном периоде.

ВВЕДЕНИЕ

Хиноны являются одними из наиболее известных и изученных ингибиторов радикальной полимеризации [1, 2]. В то же время они входят в состав большого числа фотополимеризующихся композиций как компоненты фотоинициирующих систем [3–6]. Принцип действия последних основан на реакции фотовосстановления хинонов в присутствии соединений доноров водорода. В качестве Н-доноров могут быть как сами мономер, так и специальные добавки, например амины [6]. Облучение растворов хинонов и Н-донорных соединений в мономере приводит к образованию алкильных радикалов, способных инициировать полимеризацию и оксифеноксильных радикалов — ингибиторов радикальной полимеризации. Такой дуализм в поведении реакционной пары хинон–Н-донор делает необходимым детальное изучение реакций как фотоиницирования, так и ингибирования радикальной полимеризации в присутствии хинонов. В настоящей работе рассмотрено влияние природы *орто*-бензохинона и третичного амина на полимеризацию ММА в обычных условиях термоиницирования

и при облучении системы. Для моделирования ингибирования полимеризации в режиме облучения мы изучали полимеризацию предварительно облученных растворов хинонов и аминов в ММА.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

3,6-Ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (БХ-1), 4,5-ди-метокси-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (БХ-2), 4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (БХ-3), 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (БХ-4), 4,5-ди-фтор-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (БХ-5), 3-*трет*-бутил-6-*изо*-пропилбензохинон-1,2 (БХ-6), 3-*трет*-бутил-6-метилбензохинон-1,2 (БХ-7); 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (БХ-8); 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин синтезировали по методикам [7]. N,N-Диметиланилин (ДМА) (“Реахим”) и N,N-диметил-*изо*-пропаноламин (ДМПА) (“Aldrich”) перегоняли при давлении 30 мм рт. ст. Концентрацию БХ-1 определяли спектрофотометрически по изменению интенсивности полосы поглощения $\lambda_{\max} = 598$ нм, $\varepsilon = 60$ л/моль см [8] по результатам трех экспериментов. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре “Perkin-Elmer Lambda-25”. ММА очищали от ингибитора промыванием мономера 10%-ным раствором NaOH до исчезновения окраски раствора. Затем мономер промывали водой до нейтральной реакции, сушили над CaCl₂ и перегоня-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-03-97055-р_поволжье_a, 08-03-12090 офиц 08-03-01045-a).

E-mail: sch@iomc.ras.ru (Шушунова Наталья Юрьевна).

Влияние природы и концентрации хинона и амина на скорость полимеризации ММА ν в “темновом” режиме ($[ДАК] = 1.14 \times 10^{-2}$ моль/л, 60°C).

Смесь	$[БХ] \times 10^3$, моль/л	$[Амин]$, моль/л	$\nu \times 10^4$, моль/л с
БХ-1–ДМА	4.25	0.08	2.8
	4.25	0.21	2.8
	4.25	0.425	2.8
	2.12	0.21	3.0
	3.19	0.21	3.0
	8.5	0.21	2.5
БХ-1–ДМПА	4.25	0.08	2.1
	4.25	0.21	2.1
	4.25	0.425	2.1
	2.12	0.21	2.6
	3.19	0.21	2.6
	8.5	0.21	1.8
БХ-2–ДМА	4.25	0.425	3.0
БХ-3–ДМА	4.25	0.425	3.0
БХ-4–ДМА	4.25	0.425	3.0
БХ-5–ДМА	4.25	0.425	2.7

ли при давлении 55 мм рт. ст. Кинетику полимеризации изучали dilatометрическим методом. Инициатором служил ДАК (“Реахим”), который очищали перекристаллизацией из этанола. Полимеризацию проводили при 60°C в “темновом” режиме и в режиме “предварительного облучения”. Скорость инициирования определяли с использованием стабильных радикалов ТЕМПО. Величина скорости инициирования при концентрации инициатора 0.85×10^{-2} моль/л (60°C) равна 1.04×10^{-7} моль/л с. Для обеспечения “темнового” режима процессы приготовления растворов реагентов в ММА, их деаэрирование и последующее помещение в dilatометрические ампулы проводили в вакууме при красном свете с длиной волны более 650 нм, используя светофильтр КС-15. Процедура “предварительного облучения” заключалась в следующем. Dilatометрическую ампулу с готовым раствором реагентов в ММА перед полимеризацией в течение 1 мин облучали светом с длиной волны более 500 нм. Источником света служила лампа КГМ-24-150 со светофильтром ЖС-16. Освещенность в плоскости нахождения ампулы составляла 10 кЛк при облучении полным светом лампы. Термополимеризацию проводили при красном свете с использованием светофильтра КС-15.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены экспериментальные данные по зависимости скорости полимеризации ММА в “темновом” режиме от природы и концентрации бензохинонов и аминов. В условиях эксперимента скорость полимеризации ММА без хинона и амина равна 3.4 моль/л с. Во всех экспериментах индукционный период полимеризации отсутствует. Видно, что в избранных концентрационных диапазонах смеси БХ-1–БХ-5 с ДМА и ДМПА оказывают слабое влияние на скорость полимеризации ММА, которое увеличивается с ростом концентрации хинона.

Известно, что облучение видимым светом $\lambda < 650$ нм растворов хинонов и Н-донорных соединений приводит к образованию пирокатехинов и далее оксифеноксильных радикалов – ингибиторов радикальной полимеризации [8, 9]. В связи с этим влияние продуктов фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии аминов на полимеризацию ММА моделировали посредством “предварительного облучения” мономера, содержащего хинон и амин, светом с длиной волны более 500 нм с последующей полимеризацией в темновом режиме. В реакции фотовосстановления *орто*-бензохинонов “рабочими” являются полосы поглощения, соответствующие $S(\pi \rightarrow \pi^*)$ и $S(n \rightarrow \pi^*)$ электронным переходам карбонильных групп с максимумами в области 400 и 600 нм. С целью упрощения обработки результатов исследования реакцию под действием излучения, соответствующего $S(n \rightarrow \pi^*)$ -переходу. То, что полосы поглощения $S(n \rightarrow \pi^*)$ -перехода *орто*-бензохинонов БХ-1–БХ-5 лежат в одной спектральной области, позволяет использовать один источник полихроматического излучения, из светового потока которого выделяли излучение $\lambda \geq 500$ нм.

При проведении полимеризации с “предварительным облучением” наблюдается торможение реакции: на кинетических кривых полимеризации ММА в присутствии систем БХ-1 с ДМА и ДМПА имеется четко выраженный индукционный период (рис. 1 и 2). Ингибирующее действие обеих систем является синергическим, по отдельности хинон и амины на кинетику полимеризации не влияют (рис. 1, кривые 1, 5, 6 и совпадающая с ними кривая 1 на рис. 2). Повышение концентрации хинона в обоих случаях приводит к одинаковому результату: уменьшению начальной скорости полимеризации и увеличению индукционного периода. Также установлено, что для обеих систем наблюдается линейная зависимость периода индукции от продолжительности предварительного облучения реакционной смеси. При облучении ММА, содержащего БХ-1 с ДМПА, в течение 1, 2 и 3 мин период индукции полимеризации составляет 60, 115 и 175 мин соот-

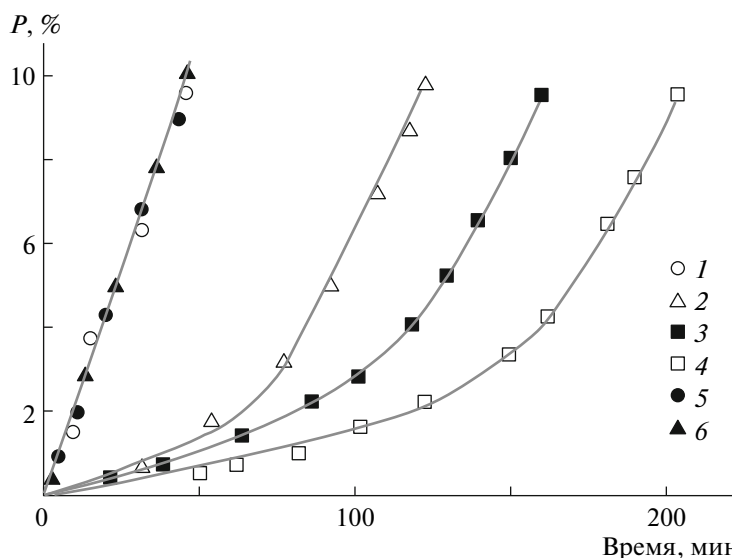


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1–ДМА. $[DMA] = 0.21$ моль/л, $[BX] \times 10^3 = 0$ (1), 4.25 (2), 6.38 (3), 8.5 моль/л (4); $[DMA] = 0$, $[BX-1] = 4.25 \times 10^{-3}$ моль/л (5); 6 – без добавок. Режим “предварительного облучения”, $[DAK] = 1.14 \times 10^{-2}$ моль/л, $60^\circ C$.

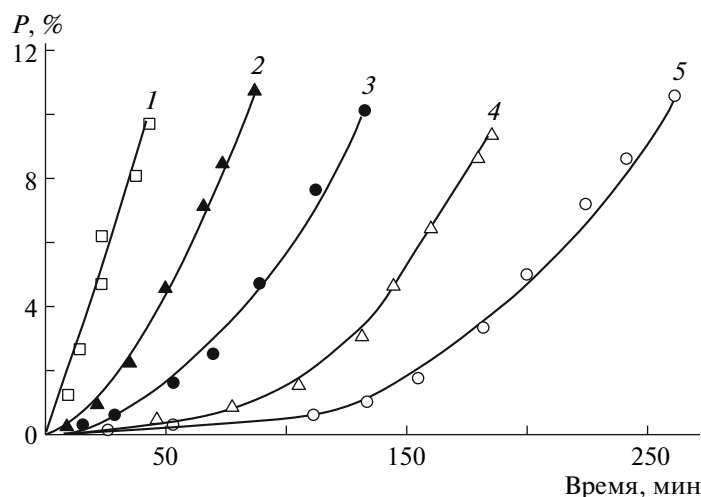
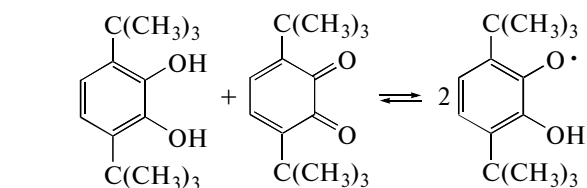
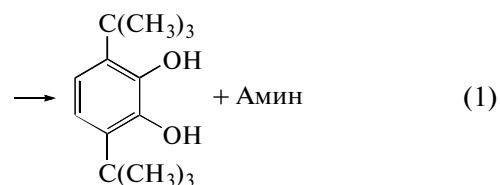
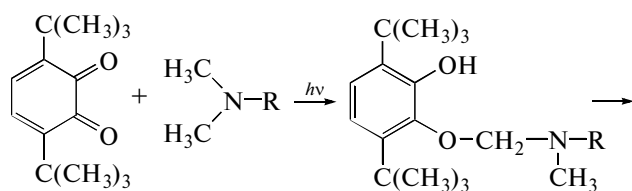


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1–ДМПА. $[ДМПА] = 0.21$ моль/л, $[BX] \times 10^3 = 0$ (1), 2.12 (2), 4.25 (3), 8.5 (4), 12.75 моль/л (5). Режим “предварительного облучения”, $[DAK] = 1.14 \times 10^{-2}$ моль/л, $60^\circ C$.

ответственно. Данный факт в совокупности с изложенным выше указывает на то, что ингибитор образуется во время облучения растворов хинона и амина в ММА в результате реакции фотовосстановления хинона [8]. Исходя из приведенных результатов и основываясь на данных работ [8–10], можно представить следующий механизм возникновения ингибирующих радикалов



Во время облучения реакционной смеси, содержащей хинон и амин, происходит фотовосста-

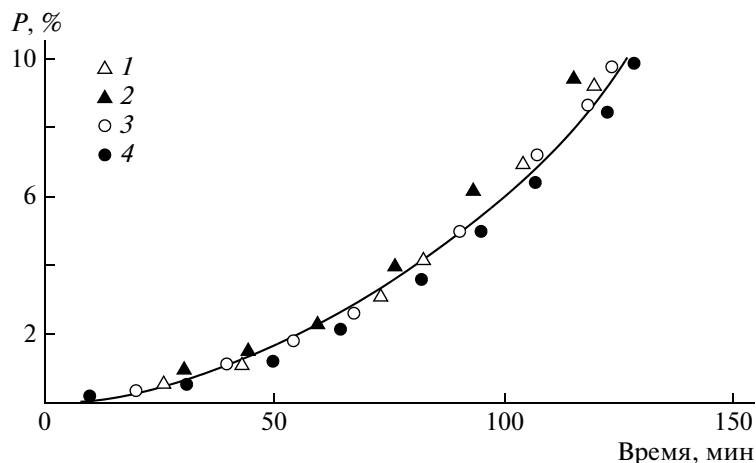


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1–ДМА. $[БХ-1] = 4.25 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДМА] = 0.08$ (1), 0.21 (2), 0.28 (3), 0.425 моль/л (4). Режим “предварительного облучения”, $[ДАК] = 1.14 \times 10^{-2}$ моль/л, 60°C .

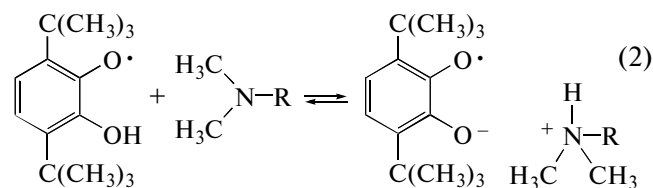
новление хинона до фенолэфира, который далее количественно превращается в пирокатехин. При этом из амина образуется несколько азотсодержащих соединений, структура которых не установлена [11]. Реакция диспропорционирования между молекулами пирокатехина и непрореагировавшего хинона приводит к образованию двух 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксильных радикалов. Реакция равновесна, константа равновесия в ММА, по данным [9, 10], составляет 2×10^{-6} . Таким образом, облученный раствор хинона и амина в ММА содержит оксифеноксильные радикалы, которые при дальнейшей темновой полимеризации ММА легко взаимодействуют с радикалами роста, ингибируя полимеризацию. В выбранном интервале концентраций БХ-1 ($\leq 8.5 \times 10^{-3}$ моль/л) повышение в исходном растворе содержания хинона при облучении раствора приводит к росту концентрации пирокатехина и соответственно концентрации ингибиторных оксифеноксильных радикалов. Следствием этого должно быть уменьшение начальной скорости “темновой” полимеризации ММА и увеличение периода индукции, что и наблюдается экспериментально (рис. 1 и 2).

Природа и концентрация амина также определяют скорость фотовосстановления хинона [8, 11] и концентрацию пирокатехина в растворе ММА после окончания облучения.

Кинетические кривые полимеризации (режим “предварительного облучения”) ММА в присутствии смесей БХ-1 с ДМА и ДМПА в зависимости от концентрации аминов представлены на рис. 3 и 4. Видно, что повышение концентрации ДМА от 0.08 до 0.45 моль/л не влияет на кинетику полимеризации. В противоположность этому при аналогичном изменении концентрации ДМПА

возрастает период индукции полимеризации, при этом начальная скорость реакции не меняется (рис. 4).

Наблюдаемое различие может быть связано с тем, что оксифеноксильные радикалы, находящиеся в равновесии с хиноном и пирокатехином, сами могут взаимодействовать с амином, образуя семихиноляты аммония [12, 13]:



Это приводит к тому, что с увеличением основности амина равновесие данной реакции смещается вправо. Так, при переходе от 4-метилпиридина к триэтиламину константа равновесия реакции растет более чем на два порядка.

Для подтверждения данного предположения исследована “темновая” полимеризация ММА, изначально содержавшего пирокатехин, а также БХ-1 и амины. На рис. 5 показаны кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смесей БХ-1–пирокатехин и БХ-1–пирокатехин–амин. Молярное соотношение между хиноном и пирокатехином (10:1) соответствует тому, которое возникает в ходе предварительной засветки раствора БХ-1 и ДМПА в ММА в dilatометрической ампуле в течение 1 мин (изменение концентрации хинона при облучении раствора устанавливали спектрофотометрически, как описано в экспериментальной части). Видно, что добавление пирокатехина к хинону приводит к торможению полимеризации ММА (ср. кривые 5 и 1 на рис. 1 и 5). Прибавление ДМА к смеси хинон–пирокатехин независимо от его концентрации не оказывает

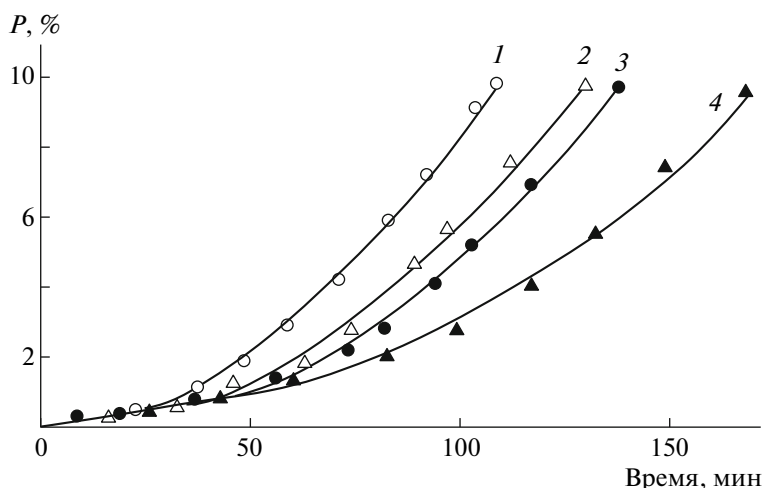


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1–ДМПА. $[БХ-1] = 4.25 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДМПА] = 0.08$ (1), 0.21 (2), 0.28 (3), 0.425 моль/л (4). Режим “предварительного облучения”, $[ДАК] = 1.14 \times 10^{-2}$ моль/л, 60°C .

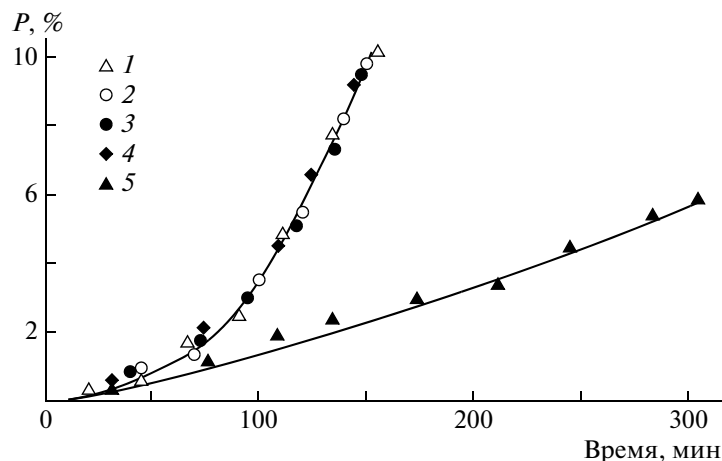


Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смесей: БХ-1–пирокатехин (1), БХ-1–пирокатехин–ДМА (2, 3) и БХ-1–пирокатехин–ДМПА (4, 5). $[БХ-1] = 0.4 \times 10^{-2}$ моль/л, $[пирокатехин] = 0.04 \times 10^{-2}$ моль/л, $[ДМА] = 0.21$ (2) и 0.425 моль/л (3), $[ДМПА] = 0.21$ (4), 0.425 моль/л (5). “Темновой” режим, $[ДАК] = 1.14 \times 10^{-2}$ моль/л, 60°C .

дополнительного воздействия на кинетику полимеризации ММА (рис. 5, кривые 2 и 3). В то же время эффект ингибирования полимеризации ММА смесью БХ-1, пирокатехина и ДМПА определяется концентрацией амина. С увеличением концентрации ДМПА от 0.08 моль/л до 0.425 моль/л ингибирующий эффект резко усиливается (кривые 3 и 5 соответственно). Иными словами, облучение растворов БХ-1 и амина в мономере способствует накоплению в системе пирокатехина и установлению двух последовательных равновесных реакций: первая – генерация сильного ингибитора полимеризации оксифеноксильного радикала, вторая – взаимодействие радикала с амином с образованием семихинолята

аммония (схемы (1) и (2)). Наличие последнего равновесия должно приводить к смещению первого в сторону образования оксифеноксильных радикалов. Тогда, в первом приближении, с увеличением основности амина концентрация ингибиторных оксифеноксильных радикалов в полимеризующей системе должна повышаться и соответственно должен возрастать эффект ингибирования полимеризации ММА, что и наблюдается экспериментально.

Интересно, что без амина соотношение между БХ-1 и пирокатехином (при соблюдении условия неизменности произведения их концентраций) влияет на ингибирование полимеризации ММА. На рис. 6 представлены кинетические кривые по-

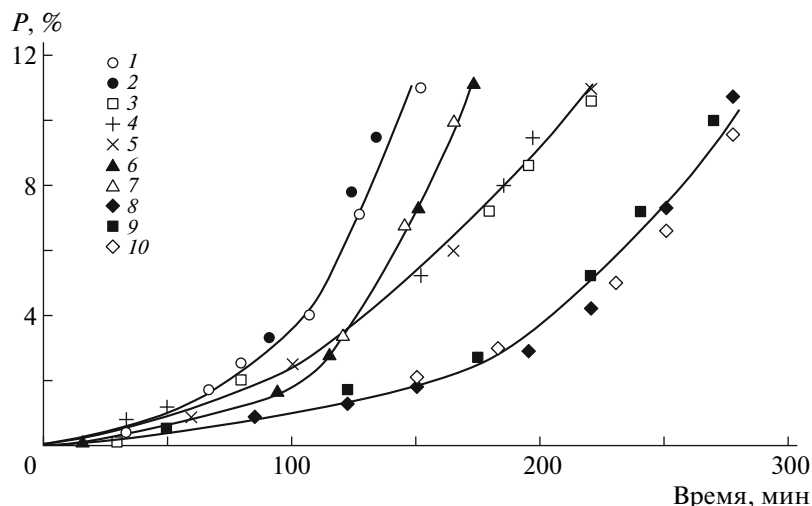


Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1–пирокатехин состава: 10 : 1 (1, 6), 1 : 10 (2, 7), 2 : 1 (3, 8), 1 : 2 (4, 9) и 1 : 1 (5, 10); $[БХ-1] \times 10^2 = 0.4$ (1, 6), 0.04 (2, 7), 0.18 (3, 8), 0.09 (4, 9) и 0.127 моль/л (5, 10). “Темновой” режим (1–5), световой режим (6–10), $[ДАК] = 1.14 \times 10^{-2}$ моль/л, 60°C .

лимеризации ММА в присутствии БХ-1 и пирокатехина при изменении мольных отношений между ними от 1 : 10 до 10 : 1 ($[БХ-1] \times [\text{пирокатехин}] = \text{const}$). Видно, что экспериментальные точки кинетических зависимостей для двух композиций с соотношением $[БХ-1] : [\text{пирокатехин}]$, равным 1 : 10 и 10 : 1, ложатся на одну кривую. Точки зависимостей для соотношений хинон : пирокатехин = 1 : 2, 1 : 1 и 2 : 1 также образуют одну кривую, характеризующуюся меньшей начальной скоростью реакции и большим периодом индукции. При проведении кинетических экспериментов при естественном рассеянном свете наблюдается аналогичная картина, с той разницей, что период индукции полимеризации ММА увеличивается. Таким образом, при полимеризации ММА в присутствии БХ-1 и пирокатехина существуют две области соотношений концентраций БХ-1 и пирокатехина, в пределах которых кинетические кривые для конкретных отношений между компонентами ингибирующей смеси совпадают. При значительном избытке одного из компонентов эффект ингибирования полимеризации ММА слабее, чем при эквимольном или близком к нему соотношении хинон : пирокатехин. Такое несоответствие эксперимента и следствия, ожидаемого из схемы (1), можно объяснить следующим. При соотношении компонентов смеси БХ-1 – пирокатехин, равном 10 : 1 и 1 : 10, концентрация компонента, находящегося в недостатке (0.075×10^{-2} моль/л) более чем в 3 раза ниже концентрации компонентов в смеси состава 1 : 1 (0.24×10^{-2} моль/л). Поэтому, несмотря на то, что начальная концентрация оксифеноксильного радикала в растворах ММА одинакова, в первом случае (при малой концентрации хинона или пи-

рокатехина) истощение ингибитора происходит раньше, чем во втором, что и приводит к наблюдаемому различию продолжительности ингибирования. Как следует из представленных выше результатов, действие видимого света усиливает торможение полимеризации, что, очевидно, связано с увеличением концентрации оксифеноксильных радикалов в результате реакции фотопереноса водорода от пирокатехина к хинону [8].

Влияние ДМПА на полимеризацию ММА в “темновом” режиме исследовали в присутствии смеси БХ-1–пирокатехин трех составов, относящихся к одной (1 : 10, 10 : 1) и другой (1 : 1) областям соотношений концентраций хинона и пирокатехина (рис. 7 и 8). Видно, что добавление ДМПА не влияет на полимеризацию, ингибированную смесью БХ-1–пирокатехин при соотношении концентрации компонентов 1 : 10 (рис. 7), 1 : 1 (рис. 8, кривые 3, 4 и 7, 8), и приводит к увеличению торможения полимеризации при БХ-1 : пирокатехин = 10 : 1. С уменьшением концентрации инициатора полимеризации эффект усиления ингибирования при добавлении амина проявляется более отчетливо (рис. 8, кривые 1, 2, $[ДАК] = 1.71 \times 10^{-2}$ моль/л и кривые 5, 6, $[ДАК] = 0.86 \times 10^{-2}$ моль/л).

Результаты спектрофотометрического исследования динамики расходования хинона в течение периода индукции при полимеризации ММА в присутствии системы БХ-1–пирокатехин состава 1 : 1 и 10 : 1 без ДМПА и с ним представлены на рис. 9. Во всех четырех случаях концентрация хинона в полимеризующейся среде уменьшается пропорционально времени реакции. При соотношении БХ-1–пирокатехин, равном 1 : 1, скорость расходования хинона не изменяется при добавле-

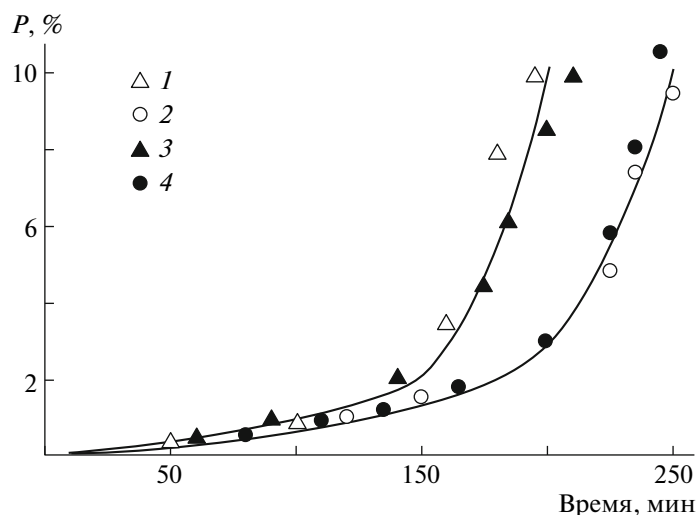


Рис. 7. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1–пирокатехин состава 1 : 10 без ДМПА (1, 2) и с добавкой ДМПА (3, 4). $[БХ-1] = 0.075 \times 10^{-2}$ моль/л, $[пирокатехин] = 0.79 \times 10^{-2}$ моль/л, $[ДМПА] = 0.425$ моль/л, $[ДАК] \times 10^2 = 1.14$ (2, 4) и 1.71 моль/л (1, 3). 60°C , “темновой” режим.

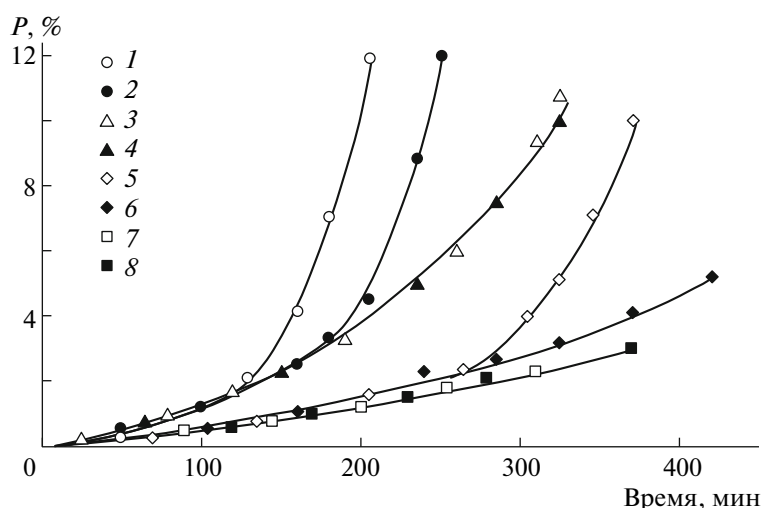


Рис. 8. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1 – пирокатехин состава 10 : 1 (1, 2, 5, 6) и 1 : 1 (3, 4, 7, 8) без амина (1, 3, 5, 7), с добавкой ДМПА (2, 4, 7, 8). $[БХ-1] = 0.75 \times 10^{-2}$ моль/л (1, 2, 5, 6); $[БХ-1] = 0.24 \times 10^{-2}$ моль/л (3, 4, 7, 8); $[ДМПА] = 0.425$ моль/л. $[ДАК] = 1.71 \times 10^{-2}$ (1–4) и 0.86×10^{-2} моль/л (5–8). 60°C , “темновой” режим.

нии амина (прямые 1 и 2). Однако при полимеризации ММА в присутствии системы БХ–пирокатехин состава 10 : 1 добавление ДМПА способствует увеличению скорости расхода хинона (прямая 4). В соответствии со схемой (1) в реакции ингибирования полимеризации хинон и пирокатехин должны расходоваться эквимольно. При $[БХ-1] : [пирокатехин] = 10 : 1$ без ДМПА торможение полимеризации завершается тогда, когда расход хинона приблизительно равен начальной концентрации пирокатехина. Это следует из сравнения кривых 5 рис. 8 и 3 рис. 9: к за-

вершению индукционного периода на 285 минуте расход хинона равен 0.7×10^{-3} моль/л, начальная концентрация пирокатехина составляет 0.74×10^{-2} моль/л. Однако в присутствии ДМПА хинон расходуется быстрее и на 285 минуте индукционного периода его концентрация уменьшается на 1.1×10^{-2} моль/л, что превышает начальную концентрацию пирокатехина (рис. 9, прямая 4). Иными словами, при избытке БХ-1 в присутствии ДМПА эффективность ингибирования полимеризации по хинону уменьшается. При этом ингибирование полимеризации продолжа-

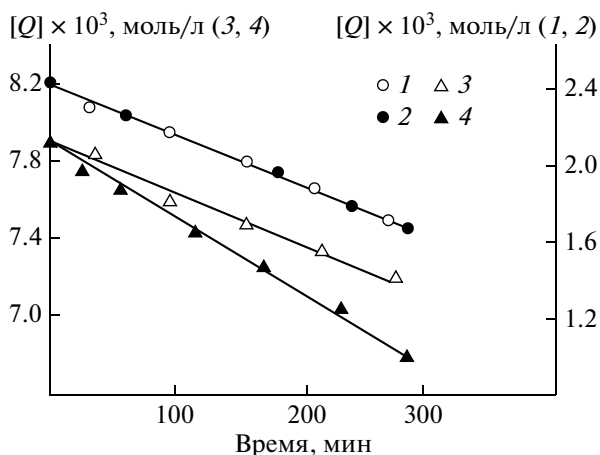
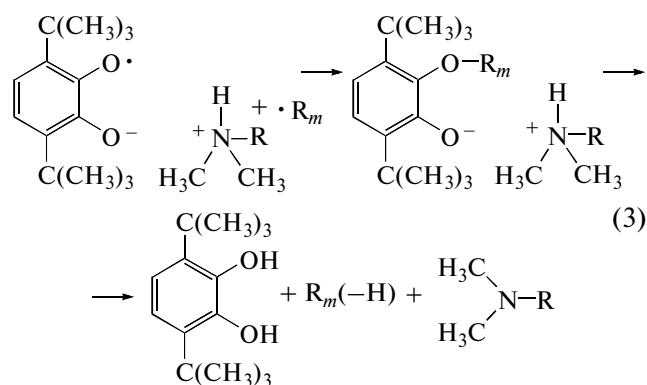


Рис. 9. Изменение концентрации БХ-1 во времени в процессе полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1–пирокатехин в соотношении 1 : 1 (1 и 2) и 10 : 1 (3 и 4) без ДМПА (1, 3) и с добавкой ДМПА (2, 4). $[БХ-1] \times 10^2 = 0.24$ (1, 2) и 0.79 моль/л (3, 4). $[ДМИ-ПА] = 0.425$ моль/л; $[ДАК] = 0.86 \times 10^{-2}$ моль/л; скорость инициирования равна 1.04×10^{-7} моль/л с. 60°C , “темновой” режим.

ется при полном исчерпании первоначально добавленного пирокатехина, что можно объяснить только дополнительной регенерацией пирокатехина в реакции обрыва полимерной цепи.

Таким образом, влияние ДМПА на ингибирующую способность смеси БХ-1–пирокатехин носит избирательный характер: ингибирующая способность смеси увеличивается исключительно в присутствии большого избытка БХ-1. Объяснение данного эффекта может быть следующим. Сам по себе БХ-1 не взаимодействует с радикалами ПММА (R_m^\bullet), что авторы работы [9] связывают с большими стерическими препятствиями, обусловленными объемными *трет*-бутильными заместителями. В отличие от БХ-1 его оксифеноксильный радикал, несмотря на экранирующие заместители, активен в реакции с R_m^\bullet . Присоединение макрорадикала к оксифеноксильному радикалу возможно как по атому кислорода карбонильной группы с образованием фенолэфира, так и в положение 4 бензольного кольца. Кроме того, возможна реакция диспропорционирования макрорадикала R_m^\bullet и оксифеноксильного радикала с образованием пирокатехина и $R_m(-H)$ [14]. Авторами [11] было показано, что при фотовосстановлении БХ-1 в присутствии диметиланилинов основным продуктом реакции является фенолэфир, который образуется в результате рекомбинации первичных радикальных продуктов фотовосстановления, а именно, оксифеноксильного и аминильного радикалов. Отсюда можно предположить, что основным направ-

лением реакции макрорадикала с оксифеноксильным радикалом в среде чистого ММА и в присутствии ДМА является реакция присоединения макрорадикала R_m^\bullet к атому кислорода оксифеноксила с образованием стабильного фенолэфира [11]. В присутствии ДМПА механизм обрыва цепи полимеризации, по-видимому, меняется. Как уже отмечалось, ДМПА с оксифеноксильным радикалом образуют семихинолят аммония. Наличие катиона аммония дополнительно экранирует реакционный центр на атоме кислорода в семихиноне по сравнению с оксифеноксидом. Это может препятствовать рекомбинации радикалов семихинона и R_m^\bullet и увеличивать вероятность реакции диспропорционирования радикалов с образованием “дополнительного” пирокатехина:



В условиях большого избытка БХ-1 (соотношение $[БХ-1] : [\text{пирокатехин}] = 10 : 1$) дополнительное образование пирокатехина приводит к росту концентрации оксифеноксильного радикала и, как следствие, к увеличению времени ингибирования полимеризации (рис. 5, кривая 5; рис. 8, кривая 5). При недостатке БХ-1 ($[БХ-1] : [\text{пирокатехин}] = 1 : 10$) или эквимольном соотношении БХ-1 и пирокатехина дополнительное количество пирокатехина, образующееся в реакции обрыва, не реализуется в реакции с хиноном. Вследствие этого концентрация оксифеноксильного радикала не меняется и период ингибирования остается неизменным (рис. 7, кривые 1, 3 и 2, 3 и рис. 8, кривые 3, 4 и 7, 8).

Влияние природы стерически затрудненных *орто*-бензохинонов на их собственную ингибирующую способность и ингибирующую активность в присутствии аминов изучали на ряде замещенных 3,6-*трет*-бутилбензохинонов-1,2 различного строения. Известно, что эффективность ингибирования радикальной полимеризации *пара*-бензохинонами определяется их электроноакцепторными свойствами и стерической затрудненностью карбонильных групп в молекуле хинона [1, 2]. Влияние стерических факторов в *орто*-бензохиноне на ингибирование полимеризации ММА исследовано на примере серии 6-*трет*-бу-

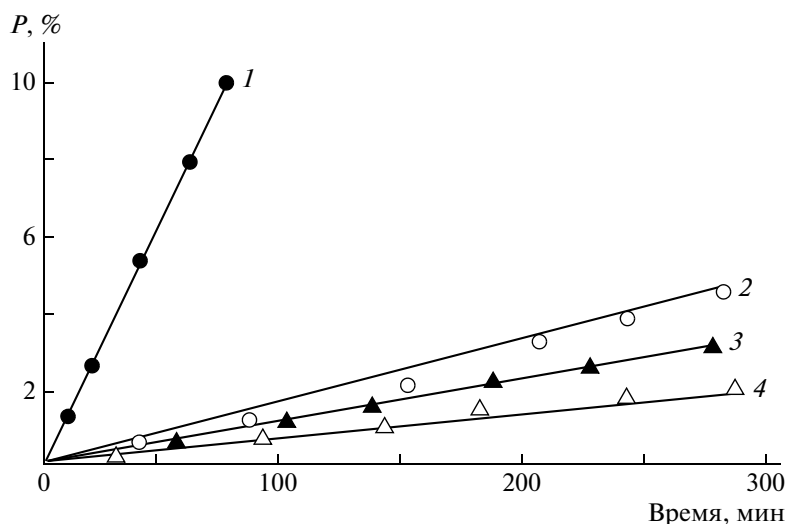


Рис. 10. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии бензохинонов БХ-1 (1), БХ-6 (2), БХ-7 (3), БХ-8 (4). $[BX] = 0.425 \times 10^{-2}$ моль/л, $[ДАК] = 0.57 \times 10^{-2}$ моль/л, 60°C , “темновой” режим.

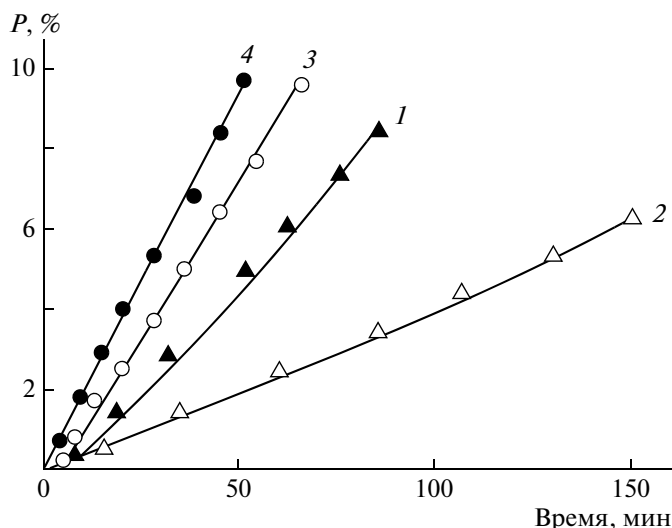


Рис. 11. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смесей ДМА с БХ-2 (1), БХ-3 (2), БХ-4 (3), БХ-5 (4). $[DMA] = 0.425$ моль/л, $[BX] = 0.425 \times 10^{-2}$ моль/л, $[ДАК] = 1.14 \times 10^{-2}$ моль/л, 60°C , режим “предварительного облучения”.

тилзамещенных хинонов (БХ-1, БХ-6–БХ-8), близких между собой по электроноакцепторной способности и различающихся наличием и объемом заместителя в положении 6 хиноидного кольца (рис. 10). Видно, что БХ-1, у которого обе карбонильные группы экранированы *трет*-бутильными заместителями, не ингибирует полимеризацию ММА. При переходе от БХ-1 к БХ-6, у которого в положении 6 находится изопропильная группа, начальная скорость полимеризации ММА падает больше, чем на порядок. Замена изопропильной группы на метильную (БХ-7) и атом водорода (БХ-8) приводит к дальнейшему уменьшению начальной скорости полимериза-

ции. Таким образом, в отличие от БХ-1 *орто*-бензохиноны БХ-6 – БХ-8, содержащие в положении 6 хинонового кольца менее объемные заместители, являются ингибиторами, и их ингибирующая способность увеличивается с уменьшением объема заместителя в ряду $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{CH}_3$, $-\text{H}$.

Влияние электроноакцепторной способности *орто*-бензохинонов на эффективность ингибирования ими полимеризации ММА исследовано на ряде хинонов с одинаковой стерической затрудненностью карбонильных групп, а именно, 3,6-ди-*трет*-бутилзамещенных *орто*-бензохинонов, содержащих различные заместители в положении 4 хинонового кольца. Электроноакцепторная способность хи-

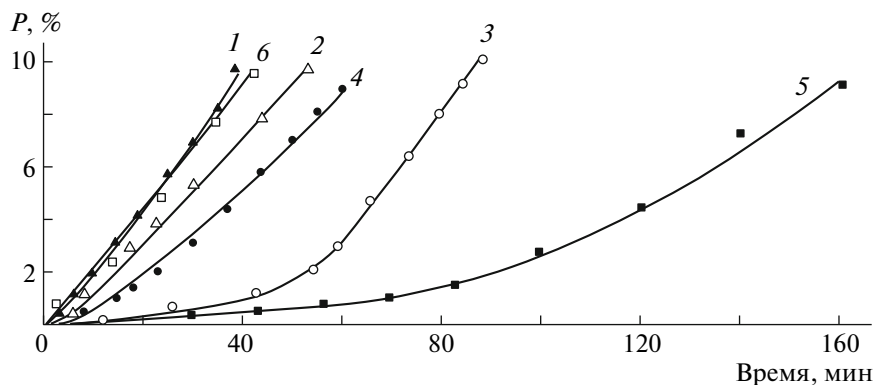


Рис. 12. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси ДМПА с БХ-2 (1), БХ-3 (2), БХ-4 (3), БХ-5 (4), БХ-1 (5). [ДМПА] = 0.425 моль/л, [БХ] = 0.425×10^{-2} моль/л; без добавок (6). [ДАК] = 1.14×10^{-2} моль/л, 60°C, режим “предварительного облучения”.

нонов численно может быть оценена величиной электрохимического потенциала восстановления $E(\text{БХ}^{\bullet-}/\text{БХ})$. Значения $E(\text{БХ}^{\bullet-}/\text{БХ})$ для БХ-2, БХ-3, БХ-1, БХ-4 и БХ-5 соответственно равны -0.54 , -0.48 , -0.39 , -0.37 и -0.34 В [1]. Как следует из таблицы, смеси хинонов БХ-2–БХ-5 (как и БХ-1) с ДМА и ДМПА в “темновом” режиме оказывают незначительное влияние на кинетику полимеризации ММА. Однако при проведении реакции в режиме “предварительного облучения” смеси всех исследуемых хинонов с ДМА вызывают снижение скорости полимеризации, а смеси БХ-2 и БХ-4 с ДМА – и небольшое торможение процесса (рис. 11). Если рассматривать изменение скорости полимеризации ММА по мере увеличения электроноакцеп-

торной способности хинонов, то наблюдается следующее. Использование БХ-2 снижает скорость полимеризации ММА в 5 раз, БХ-3 – в 7 раз, БХ-4 – в 1.4 раза и БХ-5 – в 1.1 раза. Максимальное снижение скорости полимеризации ММА наблюдается для БХ-3, минимальное – для БХ-5, обладающего наибольшей из данного ряда хинонов электроноакцепторной способностью.

При замене ДМА на ДМПА картина меняется (рис. 12). На каждой из кинетических кривых период индукции более выражен (по сравнению с ДМА). В присутствии БХ-2 и БХ-4 скорость полимеризации после окончания индукционного периода равна скорости неингибированной полимеризации ММА. Введение БХ-3 снижает скорость полимеризации в 1.3 раза, а БХ-5 – в 1.25 раза. Следует отметить, несмотря на то, что в присутствии систем БХ-5–ДМА и БХ-2–ДМПА скорость полимеризации не меняется или изменяется незначительно, в обоих случаях имеет место уменьшение ММ образующегося полимера в 2.1 и 2.7 раза, что свидетельствует об участии оксифеноксильных радикалов в реакции передачи цепи.

Как и в случае смесей хинонов с ДМА, для смесей хинонов с ДМПА отсутствует линейная зависимость между электроноакцепторной способностью хинонов и скоростью полимеризации ММА или величиной периода индукции. На рис. 13 приведены зависимости величины периода индукции полимеризации ММА в присутствии смесей хинонов с ДМПА (кривая 1) и ДМА (кривая 2) от $E(\text{БХ}^{\bullet-}/\text{БХ})$. В обоих случаях значения периода индукции с увеличением $E(\text{БХ}^{\bullet-}/\text{БХ})$ меняются экстремально и максимумы соответствуют комбинациям аминов с БХ-1. Величина периода индукции в первую очередь связана с концентрацией в ММА оксифеноксильных радикалов и соответственно с концентрацией пирокатехинов.

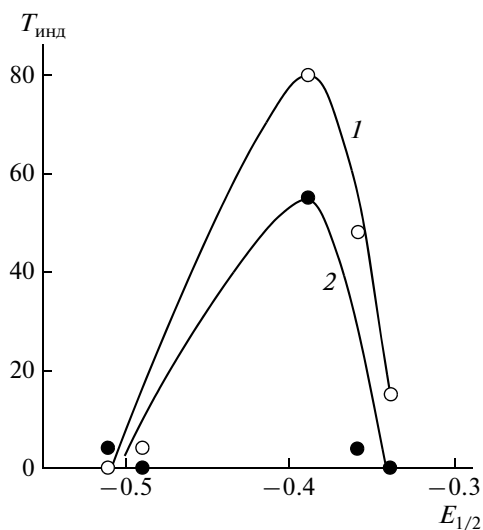


Рис. 13. Зависимость индукционного периода от окислительно-восстановительного потенциала хинонов при полимеризации ММА в присутствии смесей БХ-1–БХ-5 с ДМПА (1) и ДМА (2).

Константа скорости фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии аминов до соответствующих фенолэфиров и далее пирокатехинов [11] также экстремально зависит от величины $E(\text{БХ}^{\cdot-}/\text{БХ})$ и для пар хинонов с ДМА максимум кривой отвечает БХ-1 [8,11]. Совпадение зависимостей периода индукции полимеризации ММА и константы скорости фотовосстановления хинонов от $E(\text{БХ}^{\cdot-}/\text{БХ})$, однозначно подтверждает предложенный на схеме (1) механизм генерации ингибиторных радикалов при облучении растворов *орто*-бензохинонов и аминов в ММА.

Таким образом, в рассматриваемых системах влияние природы *орто*-бензохинонов и аминов на ингибирование полимеризации ММА при облучении проявляется дважды: на стадии засветки, поскольку константа скорости фотовосстановления хинона и скорости накопления в системе пирокатехина является функцией окислительно-восстановительных характеристик и хинона, и амина; и на стадии “темновой” реакции образования ингибиторных оксифеноксильных радикалов, когда основность амина существенно влияет на равновесие между хиноном и пирокатехином, с одной стороны, и оксифеноксильными радикалами, с другой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
2. Simandi T.L., Tudos F. // Eur. Polym. J. 1985. Т. 21. № 10. С. 865.
3. Patai S. The Chemistry of the Quinonoid Compounds. London; New York; Sydney; Toronto: Wiley, 1974. С. 616.
4. Andrzejewska E., Linden L., Rabek J.F. // Macromol. Chem. Phys. 1998. № 199. Р. 441.
5. Чесноков С.А., Фукин Г.К., Чечет Ю.В., Мамышева О.Н., Черкасов В.К. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 945.
6. Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А., Мамышева О.Н., Чечет Ю.В., Неводчиков В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 2001. С. 2258.
7. Гарнов В.А., Неводчиков В.И., Абакумов Г.А., Абакумова Л.Г., Курский Ю.А., Черкасов В.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2793; Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Abakumova L.G., Nevodchikov V.I., Druzhkov N.O., Makarenko N.P., Kursk Ju.A. // J. Organomet. Chem. 1995. № 491. С. 127.
8. Чесноков С.А., Черкасов В.К., Чечет Ю.В., Неводчиков В.И., Абакумов Г.А., Мамышева О.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 2000. С. 1515.
9. Мазалецкая Л.И., Карпущина Г.В. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 2. С. 308.
10. Мазалецкая Л.И., Карпущина Г.В., Лазарев Г.Г., Прокофьев А.И., Комиссарова Н.Л., Белостоцкая И.С., Ершов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 1189.
11. Шурыгина М.П., Курский Ю.А., Чесноков С.А., Дружков Н.О., Фукин Г.К., Абакумов Г.А., Черкасов В.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 2006. С. 1528.
12. Масалимов А.С., Прокофьев И.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 190.
13. Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 2213.
14. Оудиан Дж. Основы химии полимеров / Пер. с англ. под ред. В.В. Коршака. М.: Мир, 1974.