

УДК 541.64:678.045.3

О.П.Бовкуненко, В.І.Мельниченко, О.І.Хижан, С.М.Батіг

РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ВІНІЛЬНИХ МОНОМЕРІВ  
У ПРИСУТНОСТІ ПОХІДНИХ ФЕНІЛГІДРАЗОНІВ

Досліджено вплив фенілгідрозонів коричневого, саліцилового, індольного, анісового, *para*-хлорбензольного альдегідів, фенілгідрозонів 3,5-дитретбутил-4-гідроксибензальдегіду, 2,4-дигідроксибензальдегіду та дифенілгідрозону 2,6-діацетилпіридину на термічну та ініційовану бензоїлпероксидом полімеризацію стиролу та метилметакрилату в масі. Визначено константи швидкості реакції передачі полімерного ланцюга на похідні фенілгідрозону та їх температурні залежності. Встановлено, що вони виявили властивості слабких інгібіторів і придатні для контролю молекулярної маси полімеру та швидкості процесу полімеризації на всіх стадіях синтезу.

**ВСТУП.** Для регулювання швидкості росту полімерного ланцюга і його довжини в умовах радикального ініціювання запропоновано широкий спектр речовин, у тому числі гідрокси-, азот- та сірквмісні сполуки. Більшість цих речовин виявляють властивості слабких інгібіторів, які здатні не тільки визначати молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл полімеру, але й впливати на швидкість перебігу процесу та властивості полімеру. До перспективного класу речовин, що потенційно придатні для використання в якості регуляторів довжини полімерного ланцюга і швидкості полімеризації, належать малотоксичні похідні фенілгідрозону (ФГ), багато з яких є лікарськими препаратами. Інгібуючі властивості ФГ раніше були виявлені у процесах окиснення органічних речовин та олій [1, 2].

Метою даної роботи було вивчення впливу фенілгідрозонів коричневого (ФК), саліцилового (ФС), індольного (ФІ), анісового (ФА), *para*-хлорбензольного (ФХ) альдегідів, ФГ 3,5-дитретбутил-4-гідроксибензальдегіду (ФД), 2,4-дигідроксибензальдегіду (ФБ) та дифенілгідрозону 2,6-діацетилпіридину (ФП) на термічну та ініційовану полімеризацію стиролу (СТ) та метилметакрилату (ММА) в масі.

СТ та ММА очищували шляхом перегонки у вакуумі в атмосфері інертного газу [3]. Полімеризація відбувалась в ампулах або дилатометрах в атмосфері інертного газу. Термоініційовану полімеризацію мономерів

здійснювали в температурному інтервалі 383–403 К, а ініційовану — у присутності бензоїлперокси (БП) — 333–358 К. Концентрацію похідних ФГ варіювали в межах  $(1.5\text{—}4.5)\cdot 10^{-3}$  моль/л. Похідні ФГ синтезували конденсацією арилгідрозонів з карбонільними сполуками в спиртовому розчині у присутності оцтової кислоти в каталітичних кількостях [1]. Ідентифікацію та ступінь чистоти одержаних сполук здійснювали шляхом визначення температури топлення, методами хроматографії у тонкому шарі, УФ-, ІЧ- та ПМР-спектроскопії. Вміст основної речовини в ФГ був не менший, ніж 99 %. Молекулярну масу полімеру визначали віскозиметричним методом [3].

На рис. 1, а представлена кінетика ініційованої полімеризації ММА у присутності різних

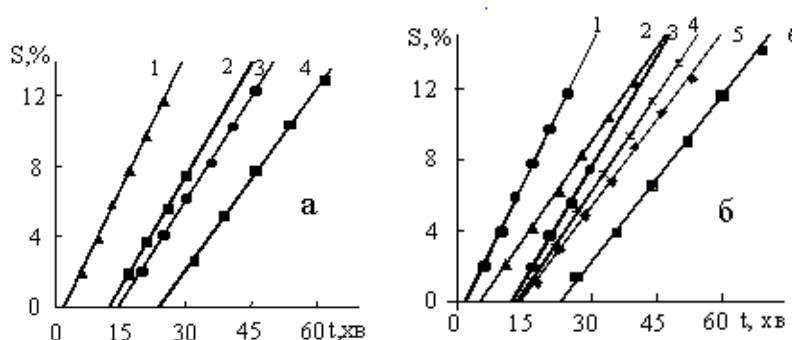


Рис. 1. Кінетика ініційованої полімеризації ММА у присутності ФГ при 343 К і концентрації БП  $1.2\cdot 10^{-2}$  моль/л: а — концентрація ФХ, моль/л  $\cdot 10^{-3}$ : 1 — 0; 2 — 1.50; 3 — 2.55; 4 — 3.00; б — концентрація ФГ  $1.50\cdot 10^{-3}$  моль/л: 1 — у відсутності ФГ; 2 — ФХ; 3 — ФА; 4 — ФД; 5 — ФК; 6 — ФС.

концентрацій ФХ при 343 К. Аналогічні залежності отримані для всіх похідних ФГ при варіюванні температури та природи мономеру. З підвищенням концентрації ФГ спостерігається відповідне зниження швидкості полімеризації як для СТ, так і для ММА. На рис. 1, б наведена кінетика ініційованої полімеризації ММА у присутності ФГ різної будови при 343 К. Як видно з рис. 1, а, б, наявність ФГ приводить до появи періоду індукції та до зменшення швидкості полімеризації після його завершення. Для похідних ФГ характерні невеликі періоди індукції і відсутність чіткої залежності їх тривалості від концентрації, а для ФК у стиролі період індукції відсутній зовсім. При ініціюванні БП для більшості досліджених ФГ характерна наявність критичної концентрації інгібітору, коли період індукції не фіксується, і при даній концентрації пероксиду ( $1.2 \cdot 10^{-2}$  моль/л) вона становить приблизно  $1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

На рис. 2, а наведена кінетика термічної полімеризації СТ у присутності різних концентрацій ФГ саліцилового альдегіду. Як видно з наведених даних, збільшення кількості ФС у полімеризаційній системі також призводить до зниження швидкості термічної полімеризації СТ. На рис. 2, б представлено зміну середньо-в'язкісної молекулярної маси полімеру за даних умов синтезу. Зауважимо, що незважаючи на зниження швидкості полімеризації спостерігається також зменшення молекулярної маси полімеру. Використовуючи класичну схему полімеризації у присутності передатчика полімерного ланцюга на основі даних про молекулярну масу полімеру при 5 % конверсії мономеру та літератур-

Т а б л и ц я 1

Константи швидкості реакції передачі ланцюга та енергія активації при полімеризації СТ і ММА у присутності ФГ різноманітної будови

ФГ	Мономер	T, К	$k_{fs}^*$ л/моль·с	-E, кДж/моль	T, К
ФК	ММА	343	655	$79 \pm 2$	333–353
	СТ	393	610	$49 \pm 1$	383–403*
		393	990	$44 \pm 1$	383–403
ФС	ММА	343	890	$33 \pm 1$	333–353
		393	520	$74 \pm 2$	383–403*
		393	750	$69 \pm 4$	383–403
		348	1500	$77 \pm 1$	338–358
ФД	ММА	343	920	$54 \pm 1$	333–353
		393	790	$46 \pm 2$	383–403*
		393	1100	$38 \pm 2$	383–403
		348	1700	$41 \pm 3$	338–358
ФБ	СТ	393	520	$70 \pm 2.5$	383–403*
ФП	СТ	393	790	$46 \pm 2$	383–403*
ФІ	СТ	348	1800	$44 \pm 3$	338–358
ФХ	ММА	343	700	$62 \pm 1$	333–353
ФА	ММА	343	630	$63 \pm 1$	333–353

них відомостях про константи швидкості реакції ініціювання, росту та обриву полімерного ланцюга [6], розраховали константи швидкості передачі полімерного ланцюга на ФС та їх температурну залежність. Отримані дані наведені в табл. 1 (позначені зірочкою).

Аналіз експериментальних кінетичних залежностей показав, що взаємодія первинних радикалів пероксиду з молекулами ФГ не підкоряється закону стехіометричності, що характерно для "слабких" інгібіторів [5]. Після завершення періоду індукції в полімеризаційній системі присутні радикали ФГ, що утворилися при їх взаємодії з первинними радикалами. У порівнянні з первинними та макрорадикалами їх реакційна здатність помітно нижча, вони повільніше реагують з молекулами мономерів, що гальмує зародження нового полімерного ланцюга. Стабіль-

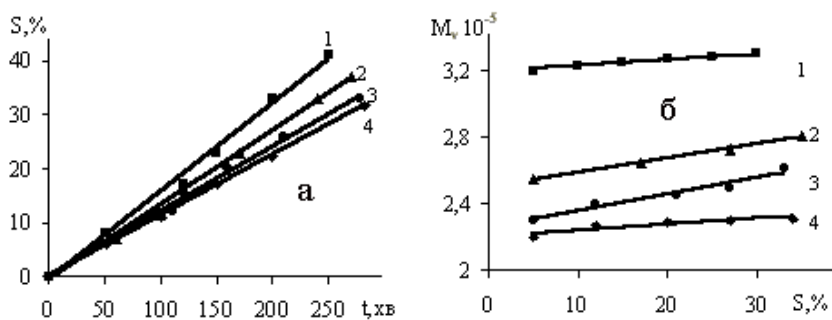


Рис. 2. Кінетика термічної полімеризації СТ у присутності ФГ саліцилового альдегіду при 393 К. Концентрація ФС, моль/л·10<sup>3</sup>: 1 – 0; 2 – 1.50; 3 – 3.00; 4 – 4.50; а — швидкість накопичення полімеру; б — середньо-в'язкісна молекулярна маса полімеру.

стабільно реагують з молекулами мономерів, що гальмує зародження нового полімерного ланцюга. Стабіль-

ність радикалів ФГ визначає міру зниження швидкості полімеризації після завершення періоду індукції: чим вона вища, тим повільніше протікає процес синтезу. Обрив полімерного радикалу на ФГ також зменшує ступінь полімеризації, а, отже, і молекулярну масу полімеру. Речовини з подібним впливом на процес радикальної полімеризації — "слабкі" інгібітори — широко застосовують для регулювання швидкості на середніх та глибоких стадіях полімеризації, що зменшує прояв гел-ефекту [4, 5]. Внаслідок цих процесів полімерні ланцюги містять фрагменти ФГ як кінцеві ланки. Наявність фрагментів інгібітору, рівномірно розподіленого в полімерній матриці, може сприяти підвищенню стійкості полімеру до окиснювальної деструкції, бо, як відомо [4], вона часто починається з кінцевої ланки.

На початкових стадіях процесу (до 10 % конверсії мономеру) швидкість полімеризації постійна. Використовуючи схему полімеризації у присутності інгібітору, після ряду перетворень отримуємо наступний вираз [2]:

$$W_{\text{ін}} = \frac{2k_z[\text{InH}]}{k_p[M]^2} W_{\text{інг}} + \frac{k_1 W_{\text{інг}}^2}{k_p^2[M]^2},$$

де  $W_{\text{ін}}$  — швидкість ініціювання;  $k_z$  — константа швидкості інгібування;  $k_p$  — константа швидкості росту ланцюга;  $k_t$  — константа швидкості обриву ланцюга;  $[\text{InH}]$  — концентрація інгібітору;  $[M]$  — концентрація мономеру;  $W_{\text{інг}}$  — швидкість полімеризації у присутності інгібітору.

Швидкість реакції ініціювання була розрахована за рівнянням:

$$W_{\text{ін}} = 2k_d f[I],$$

де  $k_d$  — константа швидкості розпаду ініціатора, для ПБ  $k_d = 1.05 \cdot 10^{14} \exp(-29600/RT)$ ;  $f$  — ефективність ініціювання ( $f = 0.8$  для даних умов полімеризації).

Константи швидкості росту ( $k_p$ ) і обриву полімерного ланцюга ( $k_t$ ) при полімеризації стиролу і метилметакрилату були розраховані на основі літературних даних [6, 7]. Використовуючи визначені константи швидкостей росту і обриву ланцюга, а також експериментально визначені величини швидкостей полімеризації у

Т а б л и ц я 2

Кінетичні параметри реакції полімеризації ММА у присутності ФГ коричневого альдегіду

$[\text{InH}] \cdot 10^3$ , моль/л	$\tau_{\text{інд}} \cdot 10^{-2}$ , с	$W_{\text{інг}} \cdot 10^4$ , моль/л·с	$C_z$	$k_z \cdot 10^{-2}$ , л/моль·с	$1/P_n \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^3$
$T = 333 \text{ K}$						
0	0	2.35	0.58	$3.0 \pm 0.1$	2.80	36
1.50	13.2	2.34			2.88	35
3.00	18.0	2.29			2.92	34
4.50	19.8	2.17			2.88	35
$T = 343 \text{ K}$						
0	0	4.83	1.02	$6.6 \pm 0.2$	4.12	24
1.50	7.5	4.73			4.21	24
2.55	6.9	4.54			4.14	24
3.00	9.0	3.84			3.62	28
$T = 353 \text{ K}$						
0	0	11.6	1.86	$15.0 \pm 0.4$	7.20	14
1.50	3.6	10.0			6.53	15
2.55	3.0	9.94			6.65	15
3.00	4.5	9.52			6.55	15

присутності інгібіторів розраховали константи швидкості інгібування ( $C_z = k_z/k_p$ ) при трьох температурах для всіх досліджених систем.

У табл. 2 для прикладу наведені дані, отримані для ФГ коричневого альдегіду. Константа швидкості інгібування ( $k_z$ ) входить у рівняння, яке описує швидкість витрачання інгібітору:

$$-\frac{d[\text{InH}]}{dt} = k_z [R_n^\bullet][\text{InH}].$$

Фактично після завершення індукційного періоду це є реакція взаємодії молекули інгібітору з полімерним радикалом, яка веде до обриву матеріального ланцюга. При полімеризації СТ та ММА в системі накопичується деяка кількість відносно стабільних радикалів ФГ, а також продуктів їх перетворення. Надалі вони можуть взаємодіяти з різними частинками: мономером, утворюючи алкільний радикал, полімерним радикалом, первинним радикалом, молекулою пероксиду, а також між собою з утворенням нерадикальних продуктів. Усі реакції, крім першої, ведуть до уповільнення швидкості полімеризації, оскільки зменшують концентрацію вільних радикалів у системі. Оцінити швидкість кожної з цих реакцій достатньо складно, оскільки невідомі не тільки концентрації

реагентів, але й відповідні константи швидкостей. На початкових стадіях процесу концентрація мономера на три порядки перевищує концентрацію пероксиду і на 7–9 порядків — сумарну концентрацію радикалів у реакційній суміші. Тобто ймовірність взаємодії радикалу ФГ з мономером достатньо велика у порівнянні з іншими реакціями, і тоді першою ланкою полімерної молекули буде фрагмент ФГ. Таким чином, оцінити вплив ФГ можна як вимірюючи швидкість полімеризації, так і визначаючи молекулярну масу полімеру.

У табл. 2 також представлені розраховані величини середньо-чисельної молекулярної маси поліметилметакрилату, який утворюється на початкових стадіях процесу. Розрахунок здійснювали за рівнянням Майо [6, 7], враховуючи експериментально визначену швидкість інгібованої полімеризації та визначені константи швидкості реакції передачі полімерного ланцюга на інгібітор та його фрагменти. Аналіз отриманих даних показує, що ФГ коричневого альдегіду майже не змінює молекулярну масу полімеру.

За отриманими даними для всіх інтервалів температур та ФГ розраховали ефективну енергію активації взаємодії полімерних радикалів з молекулами ФГ, які наведені в табл. 1. Достатньо висока енергія активації для процесу передачі ланцюга свідчить про те, що алкільний радикал переважно приєднує мономер, оскільки його концентрація набагато більша, а енергія активації реакції росту нижча (складає близько 30 кДж/моль). Як видно з даних табл. 1, величина енергії активації визначається природою ФГ та мономеру, і майже не залежить від способу ініціювання (термічне чи за допомогою БП). Для порівняння в табл. 1 представлені також константи швидкості реакції передачі ланцюга на деякі з ФГ, які визначені шляхом вимірювання молекулярної маси, а розрахунок здійснено за допомогою рівняння Майо (позначені зірочкою). Зауважимо, що величини  $k_{fs}$ , визначені за допомогою рівняння Майо в 1.5 рази нижчі, а енергії активації дещо вищі, ніж розраховані за кінетичними даними. Причиною цього може бути неврахована реакція взаємодії радикалів ФГ між собою з утворенням молекулярних продуктів, що обумовлює додаткове зниження швидкості процесу. Різниця між визначеними величинами енергії активації несуттєва і не перевищує

5–8 кДж/моль. Порівняння отриманих величин  $k_z$  з літературними даними [5] для бензохінону, який є класичним інгібітором радикальної полімеризації вінільних мономерів (для СТ  $5 \cdot 10^4$  при 323 К, для ММА  $2 \cdot 10^3$  при 317 К) показало, що у випадку ФГ вони майже на два порядки менші, тобто вони більш слабкі інгібітори.

Активність ФГ як інгібітора визначається рухливістю атома водню (або іншого атома), який відокремлюється алкільним радикалом від молекули інгібітору і стабільністю радикалу, що утворився. Як зазначено в роботах [1, 8], реакційним центром, що відповідає за обрив ланцюгів окиснення етилбензолу, є NH-група гідразонового фрагменту молекули. Радикал, що утворюється, стабілізується внаслідок делокалізації неспареного електрона по системі супряжених зв'язків бензольного кільця та азометинового зв'язку. Цей радикал може знаходитись в таутомерній рівновазі з відповідним C-азорадикалом. Якщо інгібуючі властивості ФГ залежать тільки від стабільності гідразонільного радикалу, то активність всіх досліджених ФГ у радикальній полімеризації СТ та ММА повинна залишатися сталою. Натомість, як видно з наведених вище даних, вони виявили низьку інгібуючу активність, але впливали як на швидкість полімеризації, так і на молекулярну масу полімеру. Серед досліджених ФГ ефективними регуляторами довжини ланцюга в середовищі стиролу є ФП, ФІ і ФД, а в середовищі ММА — ФС. Молекули ФД і ФС містять OH-групу, від яких достатньо легко відривається атом водню, а ФП та ФІ містять третинний атом азоту безпосередньо в ароматичному кільці. Радикали, що утворюються, здатні приєднувати мономер, і, таким чином, продовжити кінетичний ланцюг.

Отже, при полімеризації вінілових мономерів досліджені ФГ виявили властивості слабких інгібіторів і вони придатні для контролю молекулярної маси полімеру та швидкості процесу на всіх стадіях. Після завершення процесу полімеризації у складі деяких макромолекул полімеру в якості кінцевої ланки будуть міститись фрагменти інгібітору, що сприятиме стабілізації полімеру проти окиснювального старіння.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние фенилгидразонов коричневого, салицилового, индольного, анисового, *para*-хлорбензольного альдегидов, фенилгидразо-

нов 3,5-дитретбутил-4-гидроксibenзальдегида, 2,4-дигидроксibenзальдегида и дифенилгидразона 2,6-ди-ацетилпиридина на термическую и инициированную бензоилпероксидом полимеризацию стирола и метил-метакрилата в массе. Определены константы скорости реакции передачи полимерной цепи на производные фенолгидразона и их температурные зависимости. Установлено, что они проявили свойства слабых ингибиторов и пригодны для контроля молекулярной массы полимера и скорости процесса полимеризации на всех стадиях синтеза.

**SUMMARY.** The influence of cinnamic, salicylic, indole, anise, *p*-chlorbenzene aldehydes phenylhydrazones, of 3,5-ditertbutyl-4-hydroxybenzaldehyde, 2,4-dihydroxybenzaldehyde phenylhydrazones and of 2,6-diacetylpyridine diphenylhydrazone on the thermal and initiated by benzoyl peroxide polymerization of styrene and of methyl methacrylate in bulk is studied. The constants of speed of the reaction of transmission of polymeric chain on derivatives of phenylhydrazone and their temperature dependences are definite. It is set, that they showed properties of weak inhibitors and are suitable for the

control of molecular weight of polymer and speed of process of polymerization at all stages of synthesis.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Николаевский А.Н., Плескушкина Е.И., Филиппенко Т.А. // Нефтехимия. -2000. -**40**, № 2. -С. 145—148.
2. Хижан Е.И., Филиппенко Т.А., Николаевский А.Н. // Журн. прикл. химии. -2004. -**77**, № 3. -С. 430—433.
3. Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных веществ / Под ред. проф. В.П.Шибяева. -М.: Изд-во МГУ, 2002.
4. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. - М.: Наука, 1966.
5. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. -М.: Наука, 1974.
6. Ний W., Hamielec A.E. // J.Appl. Polym. Sci. -1972. -**16**, № 3. -Р. 749—769.
7. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. -Киев: Наук. думка, 1971.
8. Победимский Д.Г., Бучаченко А.Л., Нейман Н.Б. // Журн. физ. химии. -1975. -**42**, № 6. -С. 1436—1440.