

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 7

УДК 541.64:547 (538.141+298)

## ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСА 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНХИНДИМЕТАНА С ДИМЕТИЛВИОЛОГЕНОМ НА ИНИЦИИРОВАННУЮ ДИНИТРИЛОМ АЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА В РАСТВОРЕ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

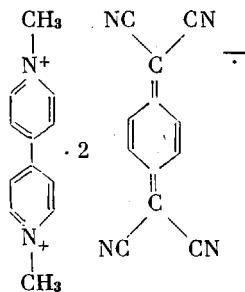
*А. Д. Степухович, Н. В. Кожевников, Л. Т. Леонтьева*

Показано, что анион-радикал тетрацианхинодиметана ( $\text{TCXM}^-$ ) ингибирует инициированную динитрилом азоизомасляной кислоты полимеризацию стирола в растворе в ДМФА. Кроме того, он может взаимодействовать с молекулами мономера, инициируя реакцию. С учетом этих двух процессов дано объяснение экспериментально наблюдаемой зависимости длительности периодов индукции от концентрации анион-радикала. Определены константы скорости реакции дополнительного инициирования и ингибирования анион-радикалом  $\text{TCXM}^-$  полимеризации стирола, а также константы вторичного замедления. Оценены энергии активации этих реакций.

Данная работа посвящена изучению влияния анион-радикала 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана ( $\text{TCXM}^-$ ) на радикальную полимеризацию стирола в растворе в ДМФА.

### Экспериментальная часть

Мономер, использовавшийся в опытах, освобождали от стабилизатора и влаги, дважды перегоняли при пониженном давлении в токе азота. Затем частично заполимеризованный стирол подвергали вакуумной перегонке и сохраняли непосредственно до использования в замороженном состоянии. ДМФА перегоняли несколько раз над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , затем над безводным поташом для удаления следов  $\text{P}_2\text{O}_5$  и наконец — без осушителя. Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) очищали двукратной перекристаллизацией из хлороформа. Анион-радикальный комплекс  $\text{TCXM}^-$  с диметилвиологеном (ДМВ) был синтезирован Хидекелем и Ягубским в ИХФ АН СССР.



Скорость полимеризации измеряли дилатометрическим методом в дилатометрах объемом 17–18  $\text{cm}^3$  и диаметром измерительного капилляра 0,8–0,9  $\text{мм}$ . Исследуемые растворы освобождали от кислорода воздуха многократным вымораживанием в вакууме. Полимеризацию проводили в атмосфере очищенного азота. С целью предотвращения неконтролируемой реакции анион-радикала с мономером за время, необходимое для освобождения растворов от кислорода, проводили предварительную дозировку дилатометров. Растворы комплекса  $\text{DMV}^{2+} \cdot (\text{TCXM}^-)_2$  в ДМФА или в ацетонитриле вводили в шарики дилатометров и высушивали в вакууме. Комплекс  $\text{DMV}^{2+} \cdot$

$(\text{ТЦХМ}^-)_2$  в твердом состоянии и в растворе давал сигнал ЭПР, что позволяло изучать реакции с участием анион-радикала методом ЭПР. Измерения проводили на радиоспектрометре ЭПР-2.

$\text{ДМВ}^{2+} \cdot (\text{ТЦХМ}^-)_2$  растворялся в полярных растворителях, при этом происходила диссоциация на катион и анион-радикал, и растворы окрашивались в зеленый цвет [1]. При хранении на воздухе в течение нескольких суток растворы постепенно желтели и наблюдалось уменьшение сигнала ЭПР. В инертной атмосфере азота растворы оказались очень стабильными как при комнатной, так и при повышенной температуре. Если же в растворе присутствовал стирол, то даже в отсутствие кислорода воздуха при комнатной температуре происходило уменьшение сигнала ЭПР, сопровождавшееся пожелтением раствора.

Полимеризацию стирола в растворе в ДМФА, инициированную ДАК, в присутствии  $\text{ДМВ}^{2+} \cdot (\text{ТЦХМ}^-)_2$  проводили при 50 и 60° при объемном соотношении мономер – растворитель, равном  $3/2$ .

Из рис. 1 видно, что основным эффектом присутствия в реакционной среде комплекса  $\text{ДМВ}^{2+} \cdot (\text{ТЦХМ}^-)_2$  является ингибирование радикальной полимеризации стирола. Этот эффект, сопровождаемый уменьшением сигнала ЭПР вплоть до его исчезновения и изменением окраски раствора из зеленой в оранжевую, обусловлен, по нашему мнению, влиянием на полимеризацию анион-радикала  $\text{ТЦХМ}^-$ , выступающего в роли эффективного ингибитора реакции.

Скорость полимеризации, устанавливающаяся после окончания индукционных периодов, уменьшается с увеличением концентрации ингибитора. Следовательно, продукты реакции анион-радикала  $\text{ТЦХМ}^-$  с полимерными или первичными радикалами оказывают замедляющее действие на реакцию полимеризации. Экспериментальные данные позволяют оценить величину этого вторичного замедления. Так как после окончания индукционного периода реакция протекает с постоянной скоростью, то можно пренебречь расходом этого продукта реакции ингибирования. Предполагая, что вторичное ингибирование протекает одностадийно и нет регенерации цепи, можно записать уравнение материального баланса для ингибиторов  $\text{X}$  (анион-радикал  $\text{ТЦХМ}^-$ ) и  $\text{Y}$  (продукт реакции ингибирования)

$$[\dot{\text{X}}]_0 - [\dot{\text{X}}]_t = [\text{Y}]_t \quad (1)$$

Индексы «0» и « $t$ » означают начальную концентрацию вещества и концентрацию в момент времени  $t$ . Уравнение стационарности для полимерных радикалов, относящееся ко времени, когда действие ингибитора  $\text{X}$  закончено, с учетом уравнения (1) имеет вид

$$w_{ii} = k_Y n_\infty [\dot{\text{X}}]_0 + k_0 n_\infty^2, \quad (2)$$

где  $k_Y$  – константа скорости реакции продукта ингибирования  $\text{Y}$  с полимерными радикалами,  $n_\infty$  – стационарная концентрация полимерных радикалов, устанавливающаяся после окончания индукционного периода,  $w_{ii}$  – скорость инициирования полимеризации.

В отсутствие ингибитора  $\text{X}$  скорость инициирования равна скорости квадратичного обрыва полимерных радикалов

$$w_{ii} = k_0 n^2 \quad (3)$$

Обозначим согласно [2]

$$k_Y [\dot{\text{X}}]_0 / w_{ii}^2 k_0^2 = F_\infty \quad (4)$$

Тогда из уравнений (2) и (3) можно получить

$$F_\infty = \frac{1 - \varphi_\infty^2}{\varphi_\infty} = \frac{k_Y}{k_p} \frac{w_{ii} [\dot{\text{X}}]_0}{w_{ii} [\text{M}]} \quad (5)$$

где  $\varphi_\infty = w_\infty / w_{ii} = n_\infty / n$  (6),  $k_p$  – константа роста,  $w_{ii}$  и  $n$  – скорость полимеризации и стационарная концентрация полимерных радикалов в отсутствие ингибитора. Таким образом, зависимость параметра ингибирования  $F_\infty$

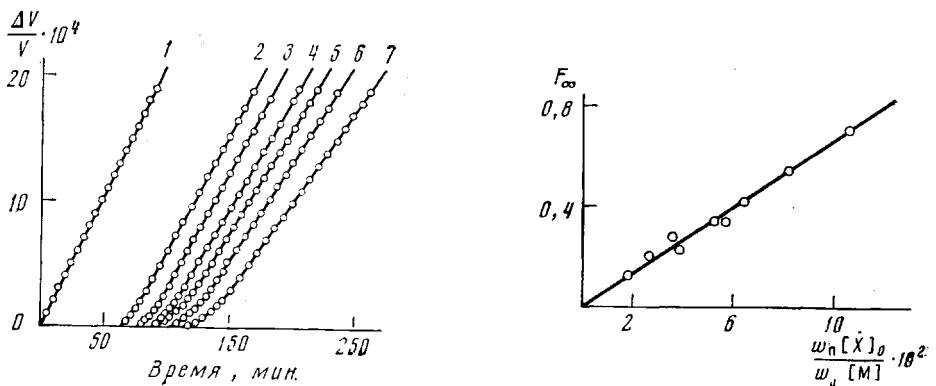


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые зависимости относительной усадки от времени полимеризации стирола при 50° в растворе в ДМФА, инициированной ДАК ( $[ДАК]=14,55 \cdot 10^{-2}$  моль/л), при  $[ДМВ^{2+} \cdot (ТЦХМ^{-})_2] \cdot 10^4=0$  (1); 1,81 (2); 2,59 (3); 3,54 (4); 4,31 (5); 5,17 (6) и 7,07 моль/л (7)

Рис. 2. Определение величины вторичного замедления при ингибиовании полимеризации стирола анион-радикалом ТЦХМ<sup>-</sup> (по уравнению (5)) при 50°

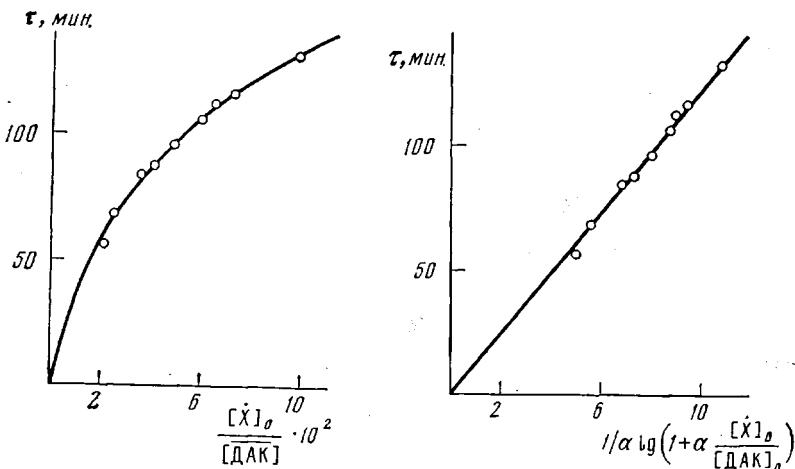


Рис. 3

Рис. 4

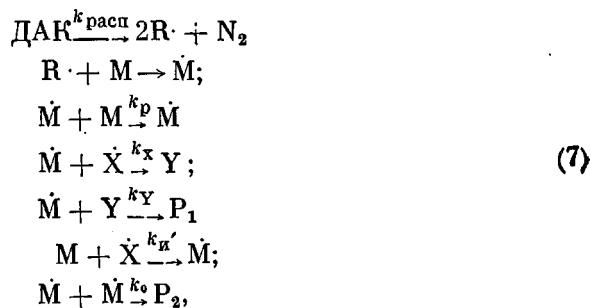
Рис. 3. Зависимость  $\tau$  полимеризации стирола от концентрации ингибитора при 50°

Рис. 4. Определение константы инициирования полимеризации стирола с инициатором ДАК методом ингибиования анион-радикалом ТЦХМ<sup>-</sup> при 50° по уравнению (8)

от начальной концентрации ингибитора должна быть линейной, и из тангенса угла наклона прямой можно определить величину вторичного замедления  $k_Y/k_p$  (рис. 2). Из экспериментов следует, что  $k_Y/k_p$  для 50 и 60° равны 6,73 и 9,35 соответственно. Эти измерения позволяют оценить величины энергии активации реакции вторичного замедления  $E_Y - E_p = 7,0$  ккал/моль. Полученные результаты указывают на то, что вторичное замедление, наблюдаемое при ингибиовании полимеризации стирола анион-радикалом ТЦХМ<sup>-</sup>, невелико и значительно меньше, чем при ингибиовании полимеризации некоторыми стабильными радикалами (дифенилпикрилгидразил, дифенилдинитрофенилгидразил [3]).

Зависимость величины периода индукции  $\tau$  от начальной концентрации ингибитора (из данных рис. 1), отнесенной к средней за время индукционного периода концентрации инициатора ( $[X]_0/[\text{ДАК}]$ ) (рис. 3), оказалась нелинейной. С увеличением концентрации ингибитора происходит относительное сокращение индукционных периодов. Некоторые аномалии по сравнению с идеальными ингибиторами наблюдаются также и в положении точки перегиба на кривой зависимости приведенной скорости  $\varphi_t = w_{n_t}/w_{n_\infty}$  от времени полимеризации. Для идеального ингибитора приведенная скорость полимеризации в точке перегиба равна 0,643 [2]. В нашем случае  $\varphi_t$  систематически превышала эту величину.

Как уже указывалось, в присутствии мономера даже при комнатной температуре происходит довольно быстро уменьшение величины сигнала ЭПР. Так как термическим инициированием полимеризации в данном случае можно пренебречь, то наблюдаемое уменьшение сигнала ЭПР может быть обусловлено реакцией анион-радикала с молекулами стирола, а затем со стирольными радикалами, возникающими в результате первой реакции. Предположение о возможности для анион-радикала ТЦХМ<sup>-</sup> наряду с ингибированием участвовать еще и в реакции с молекулами мономера, тем самым инициируя полимеризацию, может объяснить наблюдавшиеся отклонения от идеальной кинетики ингибированной полимеризации. На основании вышеизложенного была предложена следующая радикально-цепная схема инициированной полимеризации стирола в присутствии ТЦХМ<sup>-</sup>:



где  $k_{ii'}$  — константа скорости реакции дополнительного инициирования,  $P_1$  и  $P_2$  — неактивные продукты. Для упрощения последующей кинетической обработки мы пренебрели вторичным замедлением вследствие его малости.

Возможность участия ингибитора в реакции дополнительного инициирования была установлена ранее для стабильных радикалов трифенилметила [4], дифенилпикрилгидразила [5], радикала Бан菲尔да [3]. В работе [3] для реакции ингибирования, протекающей по схеме, аналогичной схеме (7), было выведено уравнение зависимости длительности индукционных периодов от начальной концентрации ингибитора

$$\tau = \frac{1}{2k_{\text{расп}}f} \cdot \frac{1}{\alpha} \lg \left( 1 + \alpha \frac{[\dot{X}]_0}{[\text{ДАК}]_0} \right), \tag{8}$$

где

$$\alpha = \frac{k'_{ii'}[M]}{k_{\text{расп}}f} - \frac{1}{2f} \tag{9}$$

Из зависимости  $\tau$  от  $1/\alpha \lg \left( 1 + \alpha \frac{[\dot{X}]_0}{[\text{ДАК}]_0} \right)$  (рис. 4) может быть определена эффективная константа инициирования  $k_{ii'} = 2k_{\text{расп}}f$ , а при из-

вестной константе распада инициатора — эффективность инициирования  $f$ . Кроме того, знание величины параметра  $\alpha$  позволяет из уравнения (9) найти константу скорости дополнительного инициирования (таблица). Значение  $\alpha$  определяли экспериментально как величину, при которой период индукции пропорционален  $1/\alpha \lg \left( 1 + \alpha \frac{[\dot{X}]_0}{[ДАК]_0} \right)$ . Константы распада ДАК в смеси мономер — растворитель вычисляли по формуле [6]

$$k_{\text{расп}(S, M)} = k_{\text{расп}(M)} \gamma_M + k_{\text{расп}(S)} \gamma_S, \quad (10)$$

где  $\gamma_M, \gamma_S$  — мольные доли мономера и растворителя в смеси,  $k_{\text{расп}(M)}$  — константы распада ДАК в мономере и растворителе. Константы распада ДАК в ДМФА взяты из работы [7], в стироле — из работ [6] и [8]. Полученные нами значения для эффективности инициирования полимеризации стирола ДАК находятся в согласии с данными [2]. Сле-

**Характеристики инициирования полимеризации в системе  
стирол — ДМФА — ДАК — ТЦХМ<sup>—</sup>**

T, °C	$\alpha$	$2k_{\text{расп}} f \cdot 10^6$	$k_{\text{расп}} \cdot 10^6$	$f$	$k'_n \cdot 10^6$ , л/моль·сек
		сек <sup>-1</sup>			
50	93	3,14	2,75	0,57	2,9
60	43	13,06	11,55	0,56	5,8

довательно, анион-радикал ТЦХМ<sup>—</sup> при учете возможных побочных реакций может быть использован для нахождения скорости инициирования методом ингибирирования.

На основании схемы (7) реакции полимеризации стирола в присутствии ТЦХМ<sup>—</sup> может быть выведено уравнение ингибирированной полимеризации с учетом дополнительного инициирования ингибитором. Так как реакция изучалась на начальных стадиях превращения, то мы пренебрегли расходом мономера. Кроме того, скорость инициирования также считали постоянной. Предполагая применимость для полимерных радикалов принципа стационарного состояния, можно записать условие стационарности следующим образом:

$$w_n + k'_n [M][X]_t = k_X n_t [\dot{X}]_t + k_0 n_t^2 \quad (11)$$

Ко времени, когда весь ингибитор истратится и реакция будет протекать с постоянной скоростью  $w_{n,\infty}$ , уравнение стационарности (11) примет вид

$$w_n = k_0 n_\infty^2 \quad (12)$$

Расход ингибитора подчиняется уравнению

$$-\frac{d[\dot{X}]_t}{dt} = k_X n_t [\dot{X}]_t + k'_n [M][\dot{X}]_t \quad (13)$$

Из уравнений (11) и (13) с учетом выражения (12) может быть получено следующее дифференциальное уравнение:

$$\left\{ \frac{2n_t}{(k_X n_t + k'_n [M])(n_\infty^2 - n_t^2)} + \frac{k_X}{(k_X n_t)^2 - (k'_n [M])^2} \right\} \frac{dn_t}{dt} = 1, \quad (14)$$

интегрирование которого приводит к уравнению

$$-4 \ln(\varphi_t + \theta) - 2\left(\frac{1}{\theta} - 1\right) \ln(1 - \varphi_t) + 2\left(\frac{1}{\theta} + 1\right) \ln(1 + \varphi_t) + \\ + \left(\frac{1}{\theta^2} - 1\right) \ln \frac{\varphi_t - \theta}{\varphi_t + \theta} = 2k'_n [M] \left(\frac{1}{\theta^2} - 1\right) t + A, \quad (15)$$

где  $A$  — постоянная интегрирования, которая может быть определена из начальных условий (при  $t=0, \varphi_t=\varphi_0$ ) и

$$\theta = \frac{k'_n [M]}{k_x n_\infty} \quad (16)$$

Обозначим левую часть уравнения (15) через  $\Sigma(\varphi_t, \theta)$ . Уравнение (15) может быть представлено в виде

$$\sum(\varphi_t, \theta) = 2\theta \frac{k_x}{k_p} \frac{w_{n\infty}}{[M]} \left(\frac{1}{\theta^2} - 1\right) t + A \quad (17)$$

Уравнения (15) и (17) позволяют, зная значения скорости полимеризации в различные моменты времени, определить  $k'_n$  или  $k_x/k_p$  при условии, что известна величина параметра  $\theta$ . Зависимость скорости ингибиции от времени графически выражается S-образной

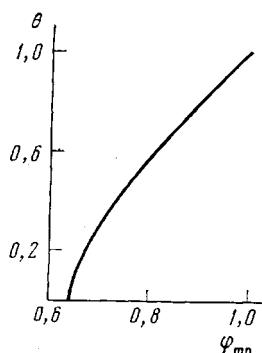


Рис. 5

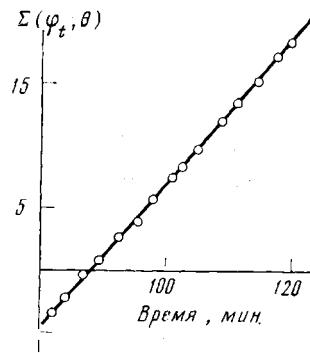


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость параметра  $\theta$  от  $\varphi_{tp}$  по уравнению (18)

Рис. 6. Определение константы ингибиции  $k_x/k_p$  полимеризации стирола анион-радикалом ТЦХМ<sup>-</sup> при 50° по уравнению (17)

кривой с точкой перегиба, положение которой может быть определено из эксперимента. Нам удалось связать величину параметра  $\theta$  со значением приведенной скорости полимеризации в точке перегиба  $\varphi_{tp}$ . Если  $\varphi_t$  подчиняется уравнениям (15) или (17), то из условия точки перегиба ( $d^2\varphi_t/dt^2=0$ ) следует, что

$$\theta^3 - \frac{2\Phi_{tp}}{1 + \Phi_{tp}^2} \theta^2 + \frac{\Phi_{tp}^2 - 3\Phi_{tp}^4}{1 + \Phi_{tp}^2} \theta + \frac{\Phi_{tp}^5 + 2\Phi_{tp}^3 - \Phi_{tp}}{1 + \Phi_{tp}^2} = 0 \quad (18)$$

Величина  $\varphi_{tp}$  превышает 0,643. При  $0,643 < \varphi_{tp} < 1$  уравнение третьей степени (18) имеет три действительных корня, два из которых положительны. Для идеального ингибитора  $\varphi_{tp}=0,643$ , а  $\theta$  должно равняться нулю, так как  $k'_n=0$ . Следовательно, при  $\varphi_{tp}=0,643$  решение уравнения (18) должно обращаться в нуль. Этот вывод позволяет выбрать из двух положи-

жительных решений одно. Рассчитанная по уравнению (18) зависимость  $\theta$  от  $\varphi_{\text{пп}}$  представлена на рис. 5. Таким образом, достаточно точно полученные из эксперимента кинетические кривые ингибиции полимеризации позволяют определить  $k_{\text{и}}'$  и  $k_x/k_p$  по уравнениям (15) и (17) (рис. 6). Полученные результаты представлены ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	50	60
$k_x/k_p$	710	950
$k_{\text{и}}' \cdot 10^5, \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$	3,4	6,1

Видно, что значения  $k_{\text{и}}'$  несколько отличаются от соответствующих величин, найденных из зависимости периодов индукции ингибиции полимеризации от концентрации анион-радикала (таблица). Определение  $k_{\text{и}}'$  по уравнению (15) предполагает нахождение величины приведенной скорости полимеризации в точке перегиба, что не может быть сделано точно.

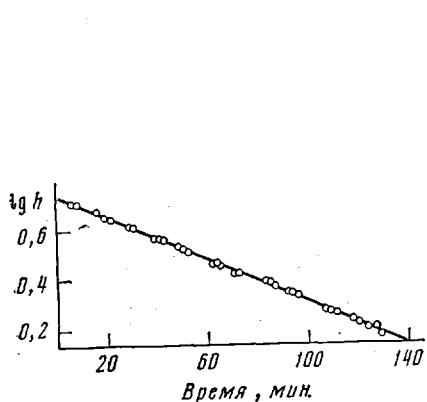


Рис. 7

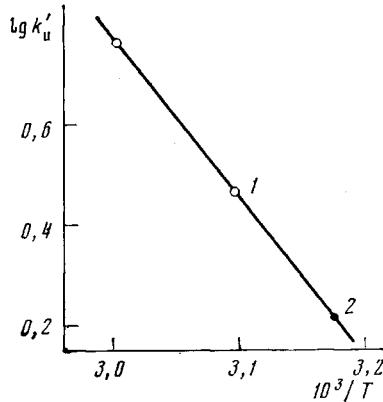


Рис. 8

Рис. 7. Определение константы скорости реакции дополнительного инициирования  $k_{\text{i}}'$  методом ЭПР при  $42^\circ$  ( $h$  – величина, пропорциональная концентрации анион-радикала)

Рис. 8. Определение энергии активации реакции дополнительного инициирования полимеризации стирола в растворе в ДМФА анион-радикалом  $\text{ТЦХМ}^-$  из кинетики полимеризации (1) и по данным ЭПР (2)

Между тем величина  $k_{\text{i}}'$  (в отличие от  $k_x/k_p$ ) сильно зависит от параметра  $\theta$  и, следовательно,  $\varphi_{\text{пп}}$ . Исходя из этого, значения  $k_{\text{i}}'$ , представленные в таблице, кажутся более достоверными.

Найденные величины констант ингибирования  $k_x/k_p$  находятся в соответствии с высокой ингибирующей способностью анион-радикала  $\text{ТЦХМ}^-$ . Однако из данных, приведенных выше, видно, что константа ингибирования значительно возрастает с увеличением температуры. Это свидетельствует о высокой энергии активации реакции ингибирования. Оказалось, что  $E_x - E_p = 6,2 \text{ ккал/моль}$ . Если принять, что энергия активации реакции роста цепи равна  $7,25 \text{ ккал/моль}$  [2], то энергия активации реакции ингибирования принимает значение  $13,45 \text{ ккал/моль}$ . Столь высокая величина энергии активации, возможно, связана с наличием заряда на анион-радикале, приводящем к возникновению дополнительного электростатического взаимодействия между полимерными радикалами и  $\text{ТЦХМ}^-$ .

Кроме описанных методов,  $k_{\text{i}}'$  может быть определена и из измерений методом ЭПР, особенно при невысоких температурах. В этом случае можно не учитывать термического инициирования. Если пренебречь и квадратичным обрывом полимерных радикалов (что справедливо в случае примене-

ния эффективного ингибитора), то из уравнений (11) и (13) следует, что

$$-\frac{d[\dot{X}]_t}{dt} = 2k_{ii}'[M][\dot{X}]_t \quad (19)$$

Таким образом, концентрация анион-радикала уменьшается со временем по псевдомономолекулярной реакции, и, следовательно, зависимость логарифма концентрации ТЦХМ<sup>+</sup> (или величины ей пропорциональной) от времени должна быть линейной, что и наблюдается на опыте (рис. 7). Тангенс угла наклона прямой, изображающей эту зависимость, равен  $-2k_{ii}'[M]$ . Значение  $k_{ii}'$ , найденное методом ЭПР ( $1,64 \cdot 10^{-5}$  л/моль·сек при  $42^\circ$ ), хорошо согласуется с величинами, вычисленными из соотношения (9). На их основе была оценена энергия активации реакции дополнительного инициирования, оказавшаяся равной 14,6 ккал/моль (рис. 8).

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
2 VIII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3374, 1962.
2. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
3. Ф. Тюдеш, Т. Ф. Бережных, М. Азори, Acta chim. Acad. scient. hung., 24, 91, 1960.
4. F. R. Mayo, R. A. Gregg, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1284, 1948.
5. F. Tüdos, V. Fürst, Acta chim. Acad. scient. hung., 15, 441, 1958.
6. G. Henrici-Olive, S. Olive, Makromolek. Chem., 58, 188, 1962.
7. A. F. Moroni, Makromolek. Chem., 105, 43, 1967.
8. J. C. Bevington, Trans. Faraday Soc., 51, 1392, 1955.