

УДК 541.64:547(39+298)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНИОН-РАДИКАЛА 7,7,8,8-
ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА НА ИНИЦИРОВАННУЮ
ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ**

Н. В. Кожевников, А. Д. Степухович

Показано, что система перекись бензоила – анион-радикал 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана является эффективным инициатором радикальной полимеризации метилметакрилата. Дано объяснение экспериментально наблюдаемых зависимостей скорости полимеризации от концентрации компонентов инициирующей системы и времени. Определены константы скорости инициирования полимеризации и энергия активации этой реакции.

В работе [1] на примере полимеризации стирола, инициированной ДАК, было показано, что анион-радикал 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (TCXM^-) ингибирует радикальную полимеризацию винильных мономеров.

Настоящая работа посвящена изучению совместного влияния перекиси бензоила (ПБ) и анион-радикала TCXM^- на полимеризацию метилметакрилата (ММА) в ДМФ.

В опытах использовали MMA, освобожденный от стабилизатора и влаги, дважды перегнанный при пониженном давлении в токе азота, а непосредственно перед использованием – в вакууме. ДМФ сушили пятиокисью фосфора и перегоняли в вакууме. ПБ была очищена двукратной перекристаллизацией из хлороформа. Анион-радикал TCXM^- вводили в реакционную среду в виде комплекса с литием (LiTCXM), синтезированного по методике [2].

Полимеризацию проводили в атмосфере азота в дилатометрах с реакционными сосудами в форме спиралей объемом 17–18 см³ и диаметром измерительных капилляров 0,8–0,9 мм. Реакционные растворы были предварительно обезгажены трехкратным замораживанием и размораживанием в вакууме. При этом ПБ вводили в мономер и растворитель заранее, а LiTCXM непосредственно перед началом реакции. Во всех экспериментах сохраняли постоянное объемное соотношение мономера и растворителя, равное 3 : 2. Молекулярные массы образующихся полимеров находили вискозиметрическим методом. В ряде случаев проводили измерение концентрации анион-радикала TCXM^- в растворе методом ЭПР на радиоспектрометре ЭПР-2М.

На рис. 1 представлены кинетические кривые инициированной ПБ полимеризации MMA в присутствии различных количеств LiTCXM . Видно, что с увеличением концентрации анион-радикала начальная скорость полимеризации возрастает (кривые 2–5), но, начиная с некоторой величины добавки, начальная скорость уменьшается (кривые 6–8) вплоть до ингибирования (кривая 9). Кроме того, скорость полимеризации довольно быстро уменьшается во времени. Аналогичный характер реакции наблюдался при всех рассмотренных температурах (40, 50, 60, 75°), причем максимальная начальная скорость полимеризации достигалась при соотношении $[\text{LiTCXM}]:[\text{ПБ}] = 1$ (рис. 2). Если же концентрация анион-радикала более чем вдвое превышала концентрацию перекиси, то реакция не наблюдалась. Одновременно с возрастанием скорости полимеризации при

добавлении LiTЦХМ происходило уменьшение молекулярных масс образующихся полимеров. Можно предположить, что наличие в реакционной среде в определенных соотношениях ПБ и LiTЦХМ приводит к увеличению скорости инициирования полимеризации. Специальными опытами было обнаружено быстрое взаимодействие между ПБ и TЦХМ⁻ даже при комнатной температуре, приводящее к образованию продукта перадикаль-

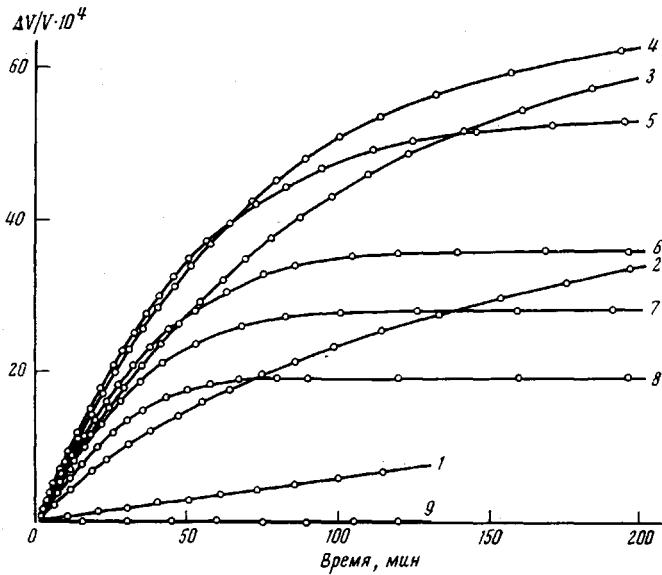


Рис. 1

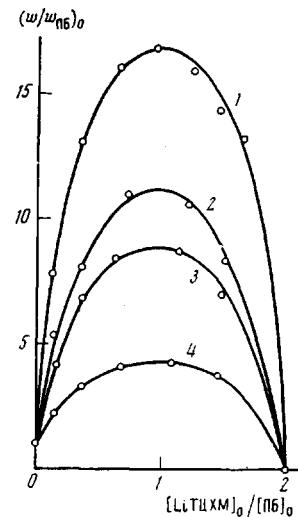


Рис. 2

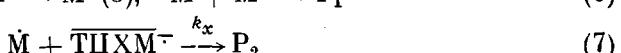
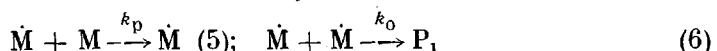
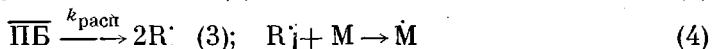
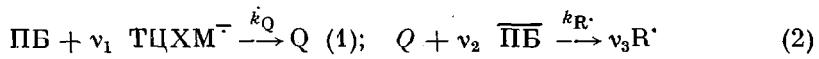
Рис. 1. Полимеризация MMA в растворе ДМФ, инициированная ПБ, в присутствии LiTЦХМ, 40° ($\Delta V/V$ – отношение уменьшения объема полимеризата к его первоначальному объему)

$[ПБ]=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[LiTЦХM] \cdot 10^4=0$ (1); 0,26 (2); 0,71 (3); 1,30 (4); 1,90 (5); 2,50 (6); 2,90 (7); 3,30 (8); 4,0 моль/л (9)

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации MMA от концентрации LiTЦХМ при 40 (1), 50 (2), 60 (3) и 75° (4); $[ПБ]=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (w_{nB} – скорость полимеризации, инициированной только ПБ)

ной природы, о чем свидетельствует изменение окраски раствора с зеленой (цвет анион-радикала) на оранжевую и уменьшение или полное исчезновение сигнала ЭПР анион-радикала при добавлении ПБ к раствору LiTЦХМ. Измеряя методом ЭПР концентрацию TЦХМ⁻ в зависимости от количества добавляемой перекиси, удалось установить, что с одной молекулой ПБ взаимодействуют две молекулы анион-радикала (рис. 3). Из сопоставления этого результата с кинетическими исследованиями полимеризации следует, что продукт взаимодействия ПБ и TЦХМ⁻ не инициирует полимеризацию. Реакция происходит лишь при наличии свободной ПБ.

Для объяснения экспериментальных данных была предложена следующая радикально-цепная схема полимеризации MMA, инициированной системой ПБ – TЦХМ⁻.



Реакция (1) быстро протекает еще до начала полимеризации. ПБ и ТЦХМ⁻ — перекись бензоила и анион-радикал ТЦХМ⁻, оставшиеся в реакционной среде после завершения реакции (1); свободная ПБ может присутствовать в растворе, если $[ТЦХМ^{-}]_0 < 2[PБ]_0$, в противном случае в системе остается свободный ТЦХМ⁻, который, как нами было показано, ингибирует термическую полимеризацию (реакция (7)); Р₁ и Р₂ — неактивные продукты реакции обрыва полимерных цепей: ν₁, ν₂, ν₃ — стехиометрические коэффициенты; Q — продукт реакции (1).

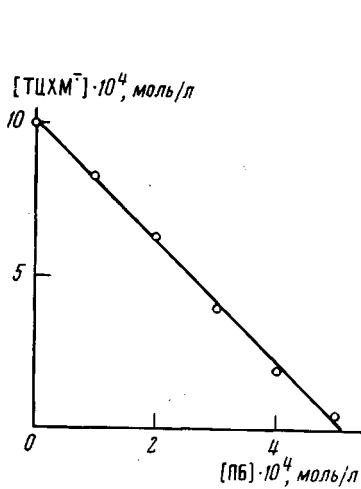


Рис. 3

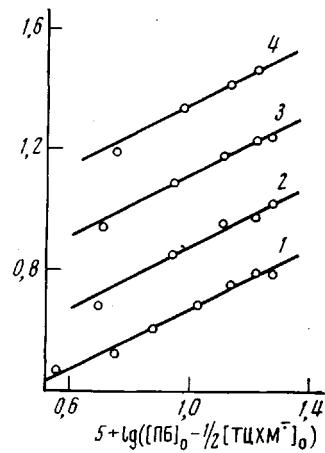


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость концентрации ТЦХМ⁻ от концентрации ПБ (к определению стехиометрического коэффициента ν₁)

Рис. 4. Определение стехиометрического коэффициента ν₂ из кинетических данных по уравнению (11) при 40 (1), 50 (2), 60 (3) и 75° (4)

Радикальный характер полимеризации ММА, инициированной системой ПБ — ТЦХМ⁻, был доказан методом ингибирования ее стабильным радикалом — 4,4'-диэтоксидифенилазотокисью [3].

Предложенная схема реакции хорошо объясняет экспериментально наблюдаемые зависимости скорости полимеризации от концентрации компонентов реакционной смеси и от времени.

Для начальной скорости полимеризации может быть получено следующее выражение:

$$w_0 = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} [M] \{2f_1 k_{\text{расп}} ([PБ]_0 - \nu_1 [ТЦХМ^{-}]_0) + k_i [ТЦХМ^{-}]_0 ([PБ]_0 - \nu_1 [ТЦХМ^{-}]_0)^{\nu_2}\}^{1/2}, \quad (8)$$

где $k_i = k_R f_2 \nu_3$, f_1 и f_2 — эффективности инициирования термическим распадом ПБ и по реакции (2).

Так как скорость инициирования системой ПБ — ТЦХМ⁻ намного превышает скорость термического распада перекиси, то последней можно пренебречь. В этом случае уравнение (8) примет следующий вид:

$$w_0 = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} [M] k_i^{\nu_2} [ТЦХМ^{-}]_0^{\nu_2/2} ([PБ]_0 - \nu_1 [ТЦХМ^{-}]_0)^{\nu_2/2} \quad (9)$$

Уравнение (9) объясняет наличие максимума скорости в зависимости от соотношения концентраций ТЦХМ⁻ и ПБ, а положение его определяется величинами стехиометрических коэффициентов ν₁ и ν₂. Применяя условие

вия максимума скорости к уравнению (9), легко показать, что отношение концентраций ТЦХМ⁻ и ПБ, при котором полимеризация протекает с наибольшей скоростью, связано с величинами стехиометрических коэффициентов следующим образом:

$$\frac{[ТЦХМ^-]_0}{[\PiБ]_0} \Big|_{\max} = \frac{1}{v_1(1+v_2)} \quad (10)$$

Стехиометрический коэффициент v_1 , как это следует из измерений методом ЭПР и ингибиования полимеризации при $[ТЦХМ^-]_0/[\PiБ]_0 > 2$,

Инициирование полимеризации ММА системой ПБ – ТЦХМ⁻

$T^\circ, \text{ С}$	k_i	k_R	$f_2 v_2 =$	$T^\circ, \text{ С}$	k_i	k_R	$f_2 v_2$
	л/моль·сек	л/моль·сек			л/моль·сек	л/моль·сек	
40	1,91	2,3	0,83	60	6,76	7,4	0,91
50	3,29	4,0	0,82	75	11,33	15,0	0,76

равен $1/2$. Следовательно, $v_2=1$. Величина стехиометрического коэффициента v_2 может быть найдена и с помощью уравнения (9), записанного в логарифмической форме.

$$\begin{aligned} \lg w_0 - \frac{1}{2} \lg [ТЦХМ^-]_0 = \lg \left(\frac{k_p}{k_0^{1/2}} [M] k_i^{1/2} \right) + \\ + v_2/2 \lg ([\PiБ]_0 - \frac{1}{2} [ТЦХМ^-]_0) \end{aligned} \quad (11)$$

Обработка экспериментальных данных по уравнению (11) позволила получить семейство прямых (для различных температур) (рис. 4), из наклона которых был найден $v_2=1$. Эта же зависимость по величине $\lg \left(\frac{k_p}{k_0^{1/2}} [M] k_i^{1/2} \right)$ позволила вычислить константу инициирования полимеризации k_i системой ПБ–ТЦХМ⁻ (таблица) (значения $k_p/k_0^{1/2}$ для ММА взяты из [4]).

Уравнение (9) может быть преобразовано к виду

$$w_0 = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} [M] k_i^{1/2} [ТЦХМ^-]_0 \left(\frac{[ТЦХМ^-]_0}{[\PiБ]_0} \right)^{-1/2} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{[ТЦХМ^-]_0}{[\PiБ]_0} \right)^{1/2} \quad (12)$$

В случае, когда полимеризация проводится при различных концентрациях ТЦХМ⁻ и ПБ, но одном и том же их соотношении, как следует из уравнения (12), скорость реакции должна быть пропорциональна концентрации ТЦХМ⁻ или ПБ. Выполнение этой зависимости на опыте (рис. 5) является еще одним подтверждением правильности предложенной схемы реакции.

Знание константы инициирования полимеризации ММА системой ПБ–ТЦХМ⁻ и стехиометрических коэффициентов v_1 и v_2 позволило по уравнению (9) найти теоретическую зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации ПБ и анион-радикала ТЦХМ⁻, хорошо согласующуюся с данными эксперимента (рис. 6).

Высокая скорость инициирования полимеризации обусловливает быстрое расходование компонентов инициирующей системы, что, в свою очередь, приводит к снижению скорости полимеризации во времени. Если остановка процесса полимеризации произошла вследствие полного израсходования ПБ (а не Q), то добавление перекиси к реакционной среде должно

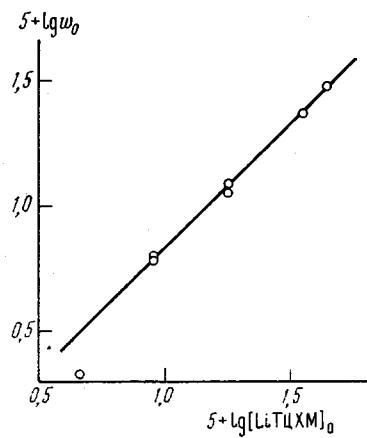


Рис. 5

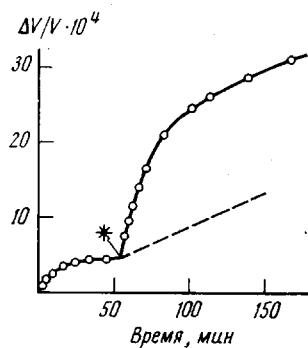


Рис. 7

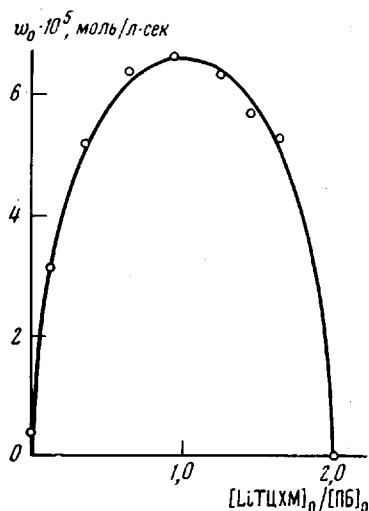


Рис. 6

приводить к возобновлению реакции со значительно большей скоростью, чем можно было бы ожидать, исходя лишь из инициирования термическим распадом перекиси, что и наблюдается на опыте (рис. 7).

Исследование зависимости скорости полимеризации от времени позволило найти значения константы скорости реакции инициирования (формула 2) с помощью системы ПБ – ТЦХМ⁺. Пренебрегая инициированием за счет термического распада ПБ, можно записать

$$(w_n)_t = k_n [Q]_t [\overline{P}B]_t \quad (13)$$

Изменения во времени концентрации ПБ, оставшейся в реакционной среде после протекания реакции (1), и продукта Q подчиняются следующему уравнению:

$$-\frac{d[\overline{P}B]_t}{dt} = k_R [Q]_t [\overline{P}B]_t = -\frac{d[Q]_t}{dt} \quad (14)$$

Следовательно

$$[Q]_0 - [Q]_t = [\overline{P}B]_0 - [\overline{P}B]_t \quad (15)$$

$$[Q]_0 = [TzHM^+]_0 \quad (16)$$

$$[\overline{P}B]_0 = [P]_0 - \frac{1}{2} [TzHM^+]_0 \quad (17)$$

Выражение для скорости полимеризации с учетом (13), (15)–(17) принимает вид

$$w_t = \frac{k_p}{k_0^{\eta_2}} [M] k_u^{\eta_2} [\overline{\Pi B}]_t^{\eta_2} (A + [\overline{\Pi B}]_t)^{\eta_2}, \quad (18)$$

где

$$A = [T\bar{C}XH^+]_0 - [\overline{HB}]_0 = \frac{3}{2}[T\bar{C}XH^+]_0 - [\Pi B]_0 \quad (19)$$

Таким образом, зависимость скорости полимеризации от времени целиком определяется зависимостью от времени концентрации ПБ (все обсуждения относятся к неглубоким степеням превращения, когда можно пре-
небречь расходованием мономера).

Легко показать, что изменение во времени концентрации ПБ подчиняется уравнению

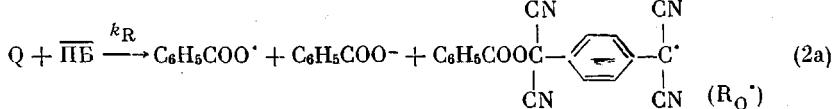
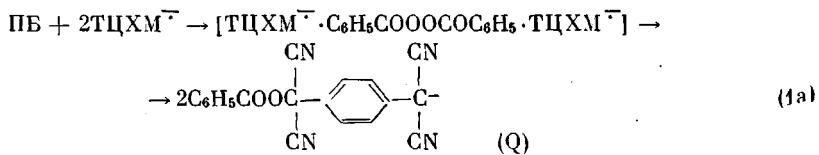
$$k_{rt} = \frac{1}{A} \ln \left(\frac{A + [\overline{PB}]_t}{[\overline{PB}]_o} \cdot \frac{[\overline{PB}]_o}{A + [\overline{PB}]_o} \right) \quad (20)$$

При выборе произвольных значений $\overline{P\beta}_t$, $([\overline{P\beta}]_0 \geq [\overline{N\beta}]_0 > [P\beta]_0 - \frac{3}{2}[\text{ТЦХМ}^-]_0$ или 0) по уравнению (18) были рассчитаны соответствующие им значения скорости, а по уравнению (20) — значения k_{Rt} и, таким образом, получены теоретические зависимости w_t от k_{Rt} . Сравнивая их с экспериментальными зависимостями скорости полимеризации от времени, можно определить k_R (таблица). По этим значениям была найдена энергия активации реакции инициирования полимеризации MMA системой ПБ — ТЦХМ⁻, оказавшаяся равной 11,9 ккал/моль (против 30 ккал/моль для ПБ [4]).

Заметим, что в случае, когда $[T\bar{C}X\bar{M}]_0 = \frac{2}{3}[P\bar{B}]_0$, нахождение значений k_k упрощается, ибо оно может быть сделано из уравнения

$$\frac{1}{w_t} = \frac{1}{w_0} + k_R \frac{2[\Pi B]_0}{3w_0} t \quad (21)$$

Первая стадия в рассматриваемой схеме инициирования протекает кинетически как тримолекулярная реакция. Вышеописанное взаимодействие ТЦХМ⁺ было обнаружено не только с ПБ, но и с другими ацилперекисями, например, с перекисью лаурила; в случае алкилперекисей (перекись кумола) оно отсутствует. Этой реакции, по-видимому, предшествует образование π-комплекса, вследствие взаимодействия π-электронов анион-радикалов с карбонильными группами перекиси. Как известно, бензоатные оксигруппы в молекуле ПБ являются двумя взаимоотталкивающими диполями [5]. В комплексе с анион-радикалами это отталкивание усиливается, что приводит к облегчению разрыва связи —O—O. Образующиеся бензоатные радикалы присоединяются к анион-радикалам ТЦХМ⁺. Что касается второй стадии, то она, судя по найденной энергии активации, является реакцией, идущей с переносом заряда. Следовательно, более подробно процесс инициирования полимеризации системой ПБ—ТЦХМ⁺ может быть описан следующей схемой:





Протекание реакций (4а) – (4д) обусловливает отличие эффективности инициирования f_2 от единицы.

В заключение заметим, что хотя Li ТЦХМ нерастворим в MMA, система ТЦХМ⁺ – ПБ может инициировать и блочную полимеризацию. Нами был выделен из раствора продукт реакции (1) (вещество коричневого цвета, устойчивое в вакууме, на воздухе сразу же изменяющее окраску), который оказался растворимым в MMA, и при добавлении к нему ПБ инициировал блочную полимеризацию.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
24 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, Н. В. Кожевников, Л. Т. Леонтьева, Высокомолек. соед., A16, 1522, 1974.
2. L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3374, 1962.
3. М. Д. Гольдфейн, Э. А. Рафиков, А. Д. Степухович, Л. А. Скрипко, Высокомолек. соед., A16, 672, 1974.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации. «Наука», 1966.
5. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.