

УДК 541.64:547.39:532.77

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ
ИНИЦИATOROV ПЕРЕКИСНОГО ТИПА И АНИОН-РАДИКАЛОВ
TETRAЦIАНХИНОДИМЕТАНА НА ПОЛИМЕРИЗАЦIЮ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРЕ**

Кожевников Н. В., Степухович А. Д.

Исследована кинетика и механизм взаимодействия анион-радикала тетрацанхинодиметана с некоторыми органическими перекисями, приводящего к эффективному инициированию радикальной полимеризации метилметакрилата. Показано, что между анион-радикалом и молекулой перекиси при достаточно высокой акцепторной способности последней происходит процесс одноэлектронного переноса с последующими реакциями между образующимися нейтральным тетрацанхинодиметаном и бензоатным анионом, а также бензоатным радикалом и еще одним анион-радикалом тетрацанхинодиметана. Инициирующие полимеризацию свободные радикалы возникают при окислительно-восстановительном взаимодействии продуктов реакции с молекулами перекиси. Найдены количественные характеристики изученных процессов.

В работе [1] на примере полимеризации метилметакрилата (ММА) в растворе ДЗМФ, инициированной перекисью бензоила (ПБ), показано, что добавление литиевого комплекса 7,7,8,8-тетрацанхинодиметана (Li TЦХM) в реакционную среду приводит к значительному увеличению скорости инициирования при условии, что концентрация его не превышает концентрацию перекиси более чем в 2 раза. При этом наибольшая скорость полимеризации наблюдается, когда Li TЦХM добавляется в том же количестве, что и ПБ. На основании результатов кинетических исследований реакции полимеризации в присутствии системы ПБ — Li TЦХM , а также исследований методом ЭПР взаимодействия анион-радикала TЦХM^- с перекисью сделано предположение, что инициирование полимеризации осуществляется в результате следующих реакций:



причем первая из них проходит с высокой скоростью (за несколько минут) еще до начала полимеризации, а инициирующие полимеризацию радикалы образуются при взаимодействии продукта реакции (1) Q^- с молекулами перекиси, оставшимися в реакционной среде после окончания реакции (1), ПБ. Если начальная концентрация TЦХM^- больше удвоенной концентрации перекиси, то в реакционной среде после окончания реакции (1) остаются непрореагировавшие анион-радикалы TЦХM^- , которые ингибируют радикальную полимеризацию виниловых мономеров [2].

Настоящая работа посвящена исследованию кинетических закономерностей полимеризации MMA в различных растворителях в присутствии системы ПБ — Li TЦХM и механизма инициирующего действия указанной системы, а также определению количественных характеристик реакций.

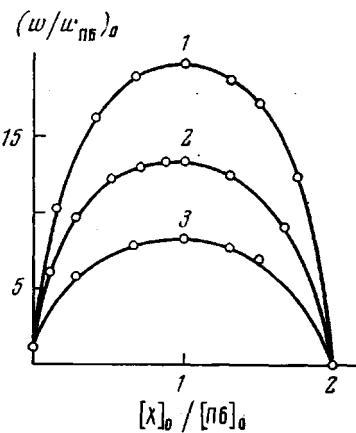


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации MMA в растворе ацетонитрила (объемное соотношение мономера и растворителя равно 3 : 2) от концентрации LiTЦХМ при 40° (1), 50° (2) и 60° (3); $[ПБ]_0 = 2 \cdot 10^{-4} M$ (w_{Pb} — скорость полимеризации, инициированной только ПБ)

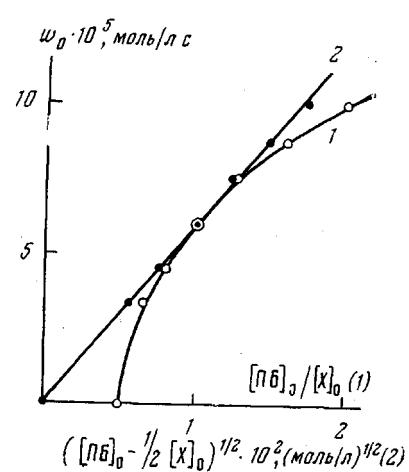


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации MMA в растворе ацетонитрила от концентрации ПБ (1) и от величины $([ПБ]_0 - 1/2 [X]_0)^{1/2}$ (2); $[LiTЦХМ]_0 = 2 \cdot 10^{-4} M$; 40°

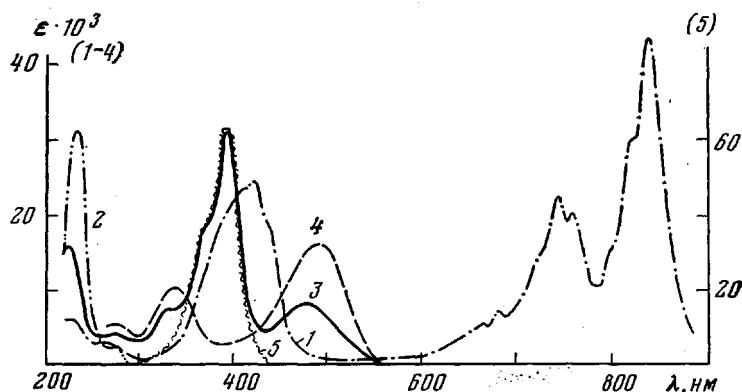


Рис. 3. Электронные спектры поглощения LiTЦХМ (1), ПБ (2) в растворе ацетонитрила, продукта их взаимодействия в растворе ацетонитрила (3) и ДМФ (4), нейтрального ТЦХМ в растворе ацетонитрила (5)

ϵ — мольный коэффициент экстинкции. Реакция между Li TЦХМ и ПБ проведена при $[LiTЦХМ]_0 = 1/2 [ПБ]_0$; ϵ для продуктов взаимодействия получен, считая $[Q^-] = [LiTЦХМ]_0$

Очистку MMA, растворителей (ДМФ, ацетонитрил), инициаторов (ПБ, перекись лаурила, перекись кумиля), дилатометрическое измерение скорости полимеризации проводили как в работах [1, 3]. LiTЦХМ синтезировали и очищали по методике [4]. Электронные спектры поглощения исследуемых веществ регистрировали в растворе на спектрофотометре СФ-4А в кварцевых прямоугольных сантиметровых кюветах. Инфракрасные спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 в кюветах из NaCl в растворе ДМФ и ДМСО. Электропроводности растворов LiTЦХМ и продуктов его взаимодействия с ПБ измеряли с помощью моста Уитстона на частоте 1000 Гц в измерительных ячейках с платиновыми электродами.

Проведенные исследования показали, что обнаруженные в работе [1] кинетические закономерности полимеризации, инициируемой системой ПБ — Li TЦХМ, имеют место и во всех случаях, рассмотренных в данной работе. В частности, зависимость начальной скорости полимеризации от

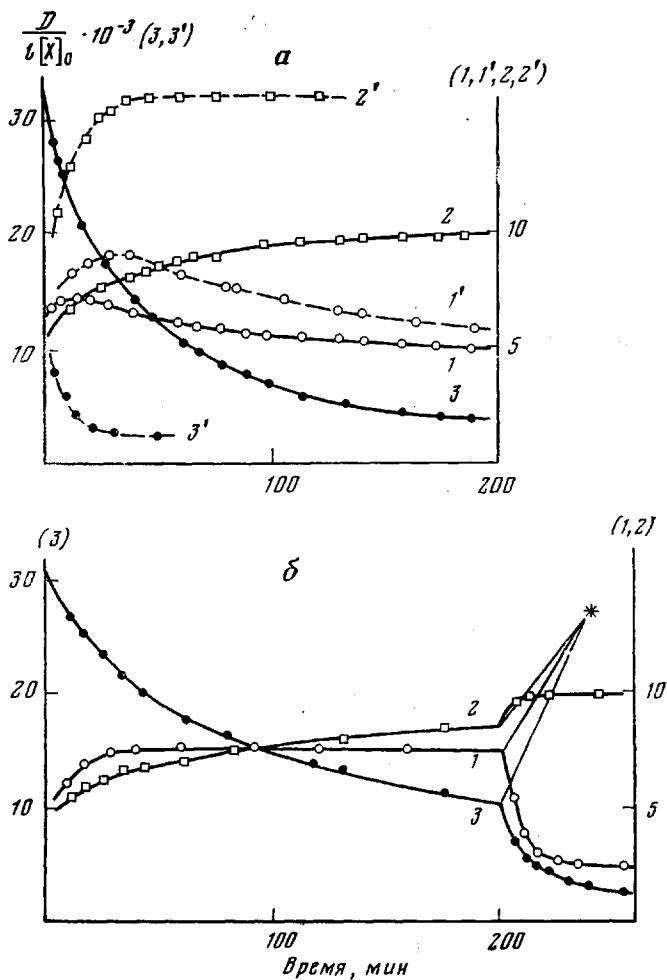


Рис. 4. Зависимость от времени интенсивности поглощения при $\lambda=330$ (1), 338 (1'), 480 (2), 488 (2'), 395 нм (3, 3') растворов продуктов взаимодействия LiTCHM и ПБ в ацетонитриле (1-3) и ДМФ (1'-3')
 $[ПБ]_0=1,5 \cdot 10^{-5}$ (а) и $0,5 \cdot 10^{-5}$ М (б); [LiTCHM]= $1 \cdot 10^{-5}$ М; 25°. Звездочкой отмечен момент введения в реакционную среду избытка ПБ. (D — оптическая плотность, l — толщина кюветы)

$[ПБ]_0=1,5 \cdot 10^{-5}$ (а) и $0,5 \cdot 10^{-5}$ М (б); [LiTCHM]= $1 \cdot 10^{-5}$ М; 25°. Звездочкой отмечен момент введения в реакционную среду избытка ПБ. (D — оптическая плотность, l — толщина кюветы)

отношения концентраций анион-радикала ТЦХМ⁺ (обозначим его X) и перекиси графически изображается кривой с максимумом при $[X]_0/[ПБ]_0=1$ (рис. 1) и хорошо соответствует уравнению, вытекающему из реакций инициирования (1), (2) [1].

$$w_0 = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} [M] k_{\text{к}}^{1/2} ([ПБ]_0 - 1/2[X]_0)^{1/2} [X]_0^{1/2} \quad (3)$$

Кроме того, при проведении полимеризации с постоянной концентрацией Li TCHM и варьировании содержания ПБ реакция наблюдается лишь при достаточно высокой концентрации последней, когда отношение $[ПБ]_0/[X]_0$ оказывается не менее $1/2$. С дальнейшим ростом содержания перекиси скорость полимеризации увеличивается, как это показано на рис. 2. Указанные закономерности также находятся в хорошем соответствии с уравнением (3), о чем свидетельствует линейная зависимость начальной скорости полимеризации от величины $([ПБ]_0 - 1/2[X]_0)^{1/2}$.

Для выяснения механизма инициирующего действия системы ПБ — Li ТЦХМ были проведены некоторые спектральные исследования. На рис. 3 представлены электронные спектры поглощения Li ТЦХМ, ПБ и продуктов их взаимодействия в растворе ацетонитрила и ДМФ. При взаимодействии ТЦХМ⁺ с ПБ полосы поглощения исходных соединений ($\lambda_{\max} = 420, 665, 680, 744, 760, 840$ (Li ТЦХМ) и 236, 275 нм (ПБ)) исчезают и возникает новый спектр с $\lambda_{\max} = 226, 330, 395, 480$ нм (в ацетонитриле). В ДМФ полоса с $\lambda_{\max} = 395$ нм отсутствует, а линии при 330 и 480 нм смешены в сторону больших длин волн (338 и 488 нм) и имеют более высокую интенсивность. При этом интенсивности почти всех линий спектра изменяются со временем, и скорость этих изменений при данной температуре зависит от соотношения концентраций вступающих в реакцию Li ТЦХМ и ПБ, а также от природы растворителя (рис. 4). Если $[Li \text{ ТЦХМ}]_0 \geq 2[\text{ПБ}]_0$, то в растворе после их взаимодействия не остается свободной перекиси. В этом случае интенсивность полосы в области 330 нм практически не изменяется со временем, интенсивность полосы с $\lambda_{\max} = 395$ нм постепенно уменьшается, а с $\lambda_{\max} = 480$ нм — растет. Наличие свободной ПБ ускоряет эти процессы. Кроме того, начинает уменьшаться поглощение в области 330 нм. В растворе ДМФ после окончания реакции ТЦХМ⁺ с ПБ интенсивность полосы с $\lambda_{\max} = 488$ нм не изменяется, а интенсивность полосы 338 нм уменьшается в присутствии свободной перекиси. Можно предположить, что уменьшение со временем интенсивности этой линии характеризует вторую стадию инициирования (реакция (2)), а сама полоса с $\lambda_{\max} = 330$ нм (338 нм в ДМФ) относится к продуктам взаимодействия ПБ и ТЦХМ⁺ Q⁻.

Полоса с $\lambda_{\max} = 395$ нм по своему расположению и форме соответствует нейтральному тетрацианхинодиметану (рис. 3). Однако интенсивность поглощения ТЦХМ ($\epsilon_{395} = 63\,600$) примерно вдвое больше, чем в спектре продуктов взаимодействия ПБ и ТЦХМ⁺. Превращение анион-радикала ТЦХМ⁺ в нейтральный ТЦХМ может произойти в результате переноса электрона от анион-радикала к молекуле перекиси, которая является довольно сильным акцептором электронов и легко принимает участие в окислительно-восстановительных реакциях [5, 6]. Это приводит к образованию бензоатного радикала R' и бензоатного аниона R⁻, а также нейтрального ТЦХМ.



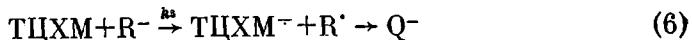
Так как ТЦХМ⁺ очень энергично взаимодействует со свободными радикалами (на этом основано его ингибирующее влияние на радикальную полимеризацию [2]), то сразу же вслед за реакцией (4) должна протекать реакция анион-радикала ТЦХМ⁺ с радикалом R[·]



Таким образом, в соответствии с ранее найденной стехиометрией взаимодействия ПБ и ТЦХМ⁺ [1] получаем, что одна молекула ПБ вовлекает в реакцию две молекулы анион-радикала, а кажущийся третий порядок реакции (1) является следствием ее сложного механизма. Реакции (4) и (5) указывают, что половина всех анион-радикалов превращается в нейтральной ТЦХМ. Это и объясняет наблюдаемые различия в интенсивности поглощения ТЦХМ и продуктов взаимодействия ПБ с ТЦХМ⁺ при $\lambda = 395$ нм.

В результате реакции (4) в реакционной среде присутствует сильнейший акцептор электронов ТЦХМ и их донор R⁻. Поэтому естественно предположить, что постепенное исчезновение нейтрального ТЦХМ из раствора в ацетонитриле связано с его взаимодействием с бензоатным ани-

ном R^-



Наличие в растворе свободной ПБ обусловливает протекание реакции (2). Эта реакция, ответственная за высокую скорость и низкую энергию активации инициирования полимеризации, также, по-видимому, осуществляется по окислительно-восстановительному механизму [1] и, следовательно, в результате ее кроме радикала R^\cdot и радикала из аниона Q^-

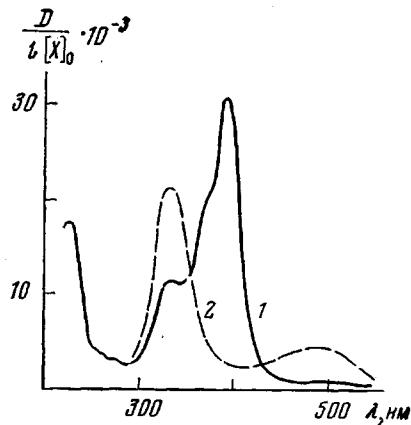


Рис. 5

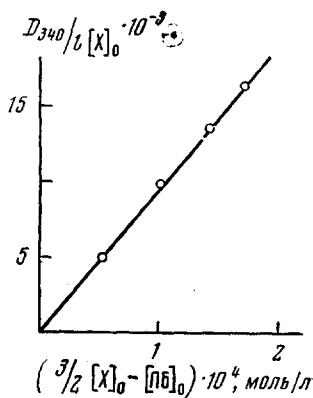


Рис. 6

Рис. 5. Электронные спектры поглощения продуктов взаимодействия $LiT\bar{C}X\bar{M}$ и ПБ ($[LiT\bar{C}X\bar{M}]_0 = \frac{1}{2} [ПБ]_0$) в растворе ацетонитрила (1) и ДМФ (2), полученных в бескислородных условиях

Рис. 6. Зависимость интенсивности поглощения при $\lambda = 340$ нм продуктов полимеризации ММА в растворе ДМФ в присутствии ПБ - $LiT\bar{C}X\bar{M}$ от начальных концентраций компонентов инициирующей системы

R_Q^\cdot образуются анионы R^-



Таким образом, в присутствии свободной ПБ происходит увеличение концентрации бензоатных анионов, что, в соответствии с результатами эксперимента способствует ускорению реакции (6). Непосредственно ПБ и $T\bar{C}X\bar{M}$ не взаимодействуют, о чем свидетельствует аддитивность их электронных спектров поглощения при одновременном присутствии в растворе.

Отсутствие полосы в области 395 нм в электронном спектре продуктов реакции ПБ и $Li T\bar{C}X\bar{M}$, проведенной в растворе ДМФ, указывает, по-видимому, не на иной механизм их взаимодействия, а на более высокую скорость реакции (6) или более низкую скорость реакции (4) в растворе ДМФ по сравнению с ацетонитрилом, вследствие чего в ДМФ не происходит накопления нейтрального $T\bar{C}X\bar{M}$. При добавлении ДМФ к продуктам реакции в растворе ацетонитрила наблюдается быстрое исчезновение полосы с $\lambda_{\max} = 395$ нм с одновременным увеличением интенсивности поглощения в области 330 нм.

Вышеописанные электронные спектры относятся к продуктам взаимодействия ПБ и $Li T\bar{C}X\bar{M}$, полученным на воздухе. Если же реакция проводится в бескислородных условиях, то поглощение в области 330–340 нм становится более интенсивным, а в области 480–490 нм — слабым (рис. 5). При хранении таких растворов на воздухе интенсивность полосы с $\lambda_{\max} = 480–490$ нм постепенно увеличивается, что не наблюдается при хранении в атмосфере азота. Таким образом, эта полоса появляется, по-видимому, вследствие окисления анионов Q^- кислородом воздуха.

Отметим, что появление интенсивного максимума в области 330—340 нм характерно для спектров растворов полимеризата, снятых после проведения полимеризации, инициированной системой ПБ—Li ТЦХМ при $[Li\text{TCXM}]_0 > 2/\sqrt{[PB]}_0$. Высокая скорость инициирования полимеризации обусловливает быстрое расходование компонентов инициирующей системы. Однако при указанном соотношении их начальных концентраций свободная перекись бензоила ПБ исчерпывается раньше, чем Q^- . Оставшееся после окончания реакции количество продукта взаимодействия ТЦХМ⁺ и ПБ Q^- связано с начальными концентрациями анион-радикала и перекиси соотношением $[Q^-] = 3/2[X]_0 - [\widetilde{PB}]_0$. Если полоса поглощения в области 330—340 нм относится к аниону Q^- , то должна наблюдаться линейная зависимость между интенсивностью поглощения в этой области спектра продуктов полимеризации и разностью, записанной в правой части указанного соотношения. Как видно из рис. 6, эта линейность имеет место.

Предполагаемое строение аниона Q^- , являющегося продуктом присоединения бензоатного радикала к анион-радикалу ТЦХМ⁺, подтверждено методом ИК-спектроскопии. В низкочастотной области спектра наблюдаются три интенсивные полосы, которые могут быть отнесены к деформационным колебаниям связей С—Н моно- (677 и 722 см⁻¹) и дизамещенных в *пара*-положении (792 см⁻¹) бензольных колец. Группа полос 1600, 1575, 1502, 1458 см⁻¹ также указывает на наличие ароматики, причем высокая интенсивность линии 1575 см⁻¹ свидетельствует о сопряжении бензольного кольца с ненасыщенной группировкой (вероятно, с C=O или C≡N) [7]. Для ИК-спектра продукта взаимодействия Li ТЦХМ и ПБ характерно появление интенсивной линии при 1710 см⁻¹, относящейся, по-видимому, к $\nu_{C=O}$. По сравнению с поглощением карбонильных групп ПБ (1792 и 1769 см⁻¹) в данном случае наблюдается смещение в область меньших частот, характерную для сложных эфиров [7]. Полосы поглощения 1276 и 1174 см⁻¹ могут быть вызваны колебаниями эфирной связи С—О—С. Интенсивное поглощение в области 2150—2200 см⁻¹ относится к валентным колебаниям группы CN. Причем, в отличие от спектра анион-радикалов ТЦХМ⁺, в котором эта полоса расщеплена на четыре линии близкой интенсивности, в спектре продуктов взаимодействия анион-радикалов с ПБ наблюдается уменьшение интенсивности низкочастотных линий в полосе поглощения $\nu_{C=N}$ по сравнению с высокочастотными, что, по-видимому, объясняется соседством двух из четырех циан-групп анионов Q^- с атомом кислорода [7].

Проведенные исследования позволили найти некоторые кинетические характеристики изучаемых реакций. В частности, определены константы скорости взаимодействия анион-радикала ТЦХМ⁺ с молекулами перекиси бензоила (константа k_1 реакции (4)). Уменьшение количества анион-радикалов при взаимодействии с перекисью определяется следующим соотношением:

$$-d[X]_t/dt = k_1[X]_t[\text{ПБ}]_t + k_2[R']_t[X]_t$$

Перекись тратится на взаимодействие с ТЦХМ⁺ и анионом Q^- по реакциям (4) и (7). Однако, как следует из экспериментальных наблюдений (и в дальнейшем будет подтверждено количественно), долей перекиси, израсходованной в реакции (7) за время, в течение которого заканчивается превращение ТЦХМ⁺ в Q^- , можно пренебречь (так как $k_R \ll k_1$). Применяя к радикалам R' метод стационарных концентраций, легко показать, что

$$-d[X]_t/dt = 2k_1[X]_t[\text{ПБ}]_t = -2d[\text{ПБ}]_t/dt,$$

откуда следует соотношение, описывающее уменьшение концентрации анион-радикала во времени

$$\ln \left| \frac{[\widetilde{PB}]_0}{[X]_t} + \frac{1}{2} \right| = 2k_1[\widetilde{PB}]_0 t + \ln \left| \frac{[\widetilde{PB}]_0}{[X]_0} + \frac{1}{2} \right|,$$

Кинетические характеристики реакций анион-радикала ТЦХМ⁺ с перекисью бензоила и перекисью лаурила в различных средах

Мономер	Растворитель	T°	k_1	k_R	k_i	f	E_R , ккал/моль
			л/моль·с				
MMA (60%)	ДМФ Ацетонитрил ДМФ (40%)	25	46; 3,2 *	1,5	—	—	—
		25	270; 8,1 *	—	—	—	—
		25	57	—	—	—	—
		40	—	2,3	1,00	0,22	—
		50	—	4,0; 0,65 *	1,57	0,20	11,6
		60	—	7,4	3,29	0,22	—
MMA (60%)	Ацетонитрил (40%)	75	—	15,0	6,76	0,22	—
		25	330	—	—	—	—
		40	—	2,85	1,25	0,22	—
		50	—	5,2	2,36	0,23	10,6
		60	—	8,4	3,18	0,19	—
		75	—	16,5	—	—	—

* Для реакции анион-радикала ТЦХМ⁺ с перекисью лаурила.

позволяющее на основе экспериментальной зависимости $[X]_t$ от t найти константу скорости k_1 (рис. 7). За меру концентрации анион-радикала ТЦХМ⁺ выбрана величина оптической плотности растворов при $\lambda=840 \text{ нм}$. В случае, когда $[\text{ПБ}]_0 = 1/2 [X]_0$, зависимость концентрации анион-радикала ТЦХМ⁺ от времени при взаимодействии его с ПБ описывается уравнением $1/[X]_t = 1/[X]_0 + k_1 t$. Найденные величины констант k_1 помещены в таблице. Оказалось, что взаимодействие анион-радикала с перекисью в растворе ацетонитрила происходит в несколько раз быстрее, чем в ДМФ, что, по-видимому, является следствием снижения акцепторных свойств перекиси из-за сольватации электронодонорными растворителями. При этом в растворе ДМФ, обладающего более высокой донорной способностью по сравнению с ацетонитрилом [8], это снижение должно быть значительно, что и приводит к меньшей величине константы k_1 . При проведении реакции в смеси растворителя с MMA сольватирующая способность среды по отношению к электрофильным реагентам уменьшается и в соответствии с этим увеличивается k_1 .

Регистрация уменьшения со временем интенсивности полосы поглощения с $\lambda_{\max}=395 \text{ нм}$ в растворе ацетонитрила позволяет оценить величину константы скорости взаимодействия нейтрального ТЦХМ с бензоатным анионом R⁻ (константа k_3 , реакции (6)) (рис. 8). Накопление ТЦХМ в начальной стадии реакции указывает на то, что скорость его образования (константа k_1) значительно выше скорости расходования (константа k_3). В связи с этим можно считать, что ТЦХМ, образовавшийся в течение первых нескольких минут, в дальнейшем только тратится по реакции (6). Если начальные концентрации Li ТЦХМ и ПБ таковы, что после их взаимодействия в реакционной среде не остается непрореагировавшей ПБ, то реакция (7) не протекает и единственным источником анионов R⁻, так же как и нейтрального ТЦХМ, является реакция (4). Следовательно, $[\text{TЦХМ}]_t = [\bar{R}^-]_t$ и $-d[\text{TЦХМ}]_t/dt = k_3 [\text{TЦХМ}]_t^2$. После интегрирования получим

$$1/[\text{TЦХМ}]_t = k_3 t + 1/[\text{TЦХМ}]_0$$

Константа k_3 в растворе ацетонитрила при комнатной температуре равна 30 л/моль·с, что почти в 10 раз меньше константы k_1 , чем и объясняется появление полосы с $\lambda_{\max}=395 \text{ нм}$ в спектре продуктов взаимодействия ТЦХМ⁺ с ПБ в растворе ацетонитрила. В растворе ДМФ величина k_3 должна быть выше, чем в ацетонитриле, в то время как k_1 значительно ниже (таблица). В результате может оказаться, что в растворе ДМФ $k_3 > k_1$, вследствие чего и не происходит накопления нейтрального ТЦХМ.

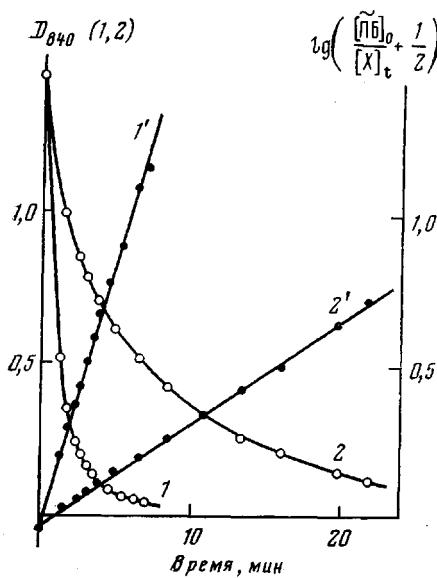


Рис. 7

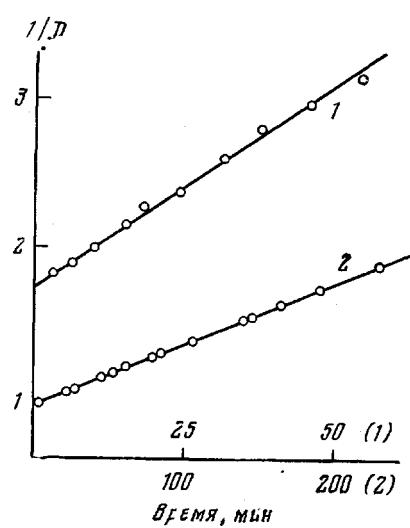


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость концентрации LiTCHM^- от времени взаимодействия его с ПБ в растворе ацетонитрила (1) и ДМФ (2). Определение константы скорости этого взаимодействия ($1'$, $2'$). $[\text{LiTCHM}]_0 = 3,36 \cdot 10^{-5} M$; $[\text{ПБ}]_0 = 2,48 \cdot 10^{-5} M$; 25°

Рис. 8. Определение константы скорости k_3 в растворе ацетонитрила (1) и константы скорости k_R в растворе ДМФ (2); 25°

Причиной различия в скоростях реакции (6) в этих двух растворителях может быть различная степень ассоциации аниона R^- с катионом Li^+ . Измерения электропроводности растворов Li TCHM и продуктов его взаимодействия с ПБ в ацетонитриле и ДМФ показали, что в рассматриваемой области концентраций (10^{-3} – $10^{-5} M$) большая часть Li TCHM находится в диссоциированном состоянии, анионы R^- в растворе ацетонитрила образуют ионные пары с Li^+ , в то время как в ДМФ, значительно лучше сольватирующем катионы по сравнению с ацетонитрилом [8], анионы R^- могут рассматриваться как свободные ионы, обладающие более высокой реакционной способностью. Отметим, что полоса с $\lambda_{\max} = 395 \text{ нм}$ появляется не только в ацетонитриле, но и в других растворителях, например в ацетоне, сольватирующие свойства которого лишь немногого лучше, чем у ацетонитрила [8]. Напротив, в ДМСО, сольватирующем катионы еще более интенсивно, чем ДМФ [8], эта полоса не обнаружена.

При измерении кинетики уменьшения интенсивности полосы поглощения в области 340 нм в электронных спектрах продуктов взаимодействия TCHM^- и ПБ, характеризующей расход аниона Q^- в реакции (7), была определена константа скорости k_R . Легко показать, что изменение во времени концентрации продукта Q^- подчиняется следующему уравнению:

$$-d[Q^-]_t/dt = k_R [Q^-]_t ([Q^-]_0 - A),$$

где $A = [X]_0 - [\tilde{\text{ПБ}}]_0 = \frac{1}{2} [X]_0 - [\text{ПБ}]_0$. После интегрирования получим

$$\ln \frac{[Q^-]_t}{[Q^-]_0 - A} = k_R At + \ln \frac{[Q^-]_0}{[Q^-]_0 - A}.$$

В случае, когда $[\text{ПБ}]_0 = \frac{1}{2} [\text{Li TCHM}]_0$, константу k_R находили с помощью более простого уравнения (рис. 8)

$$1/[Q^-]_t = 1/[Q^-]_0 + k_R t$$

Эта величина в растворе ДМФ при 25° равна 1,5 л/моль·с. Она может быть определена также из зависимости от времени скорости полимеризации [1], которая постепенно уменьшается вследствие расходования компонентов инициирующей системы. Константы k_R при использовании в качестве растворителя ацетонитрила оказались больше, чем в случае ДМФ, а энергия активации E_R реакции (7) — немного меньше (таблица), что согласуется с ранее сделанным предположением о снижении акцепторных свойств перекиси в электронодонорных растворителях.

Из зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации компонентов инициирующей системы находили величину $(k_p/k_0^{1/2})[M]k_a^{1/2}$, откуда при известном отношении $k_p/k_0^{1/2}$ [3] определяли константу инициирования $k_a = 2k_R f$ (таблица). Сопоставление величин k_a и k_R показывает, что эффективность инициирования полимеризации f системой ПБ — LiTЦХМ значительно меньше единицы. Низкая эффективность инициирования (~20%) обусловлена, по-видимому, тем, что один из образующихся в реакции (7) радикалов R_Q^{\cdot} должен быть малоактивным вследствие делокализации неспаренного электрона сильными акцепторными группами. В связи с этим он с большей вероятностью вступает во взаимодействие с другими радикалами R_Q^{\cdot} или бензоатными радикалами R^{\cdot} , а не с молекулами мономера.

Исследование различных органических перекисей в качестве компонентов системы с анион-радикалами ТЦХМ[—] показало, что в соответствии с предложенным механизмом анион-радикал взаимодействует с перекисью лишь при достаточно высоком сродстве последней к электрону (перекись бензоила, перекись лаурила). В противном случае ТЦХМ[—] только ингибирует полимеризацию (перекись кумила). При этом в случае перекиси лаурила, обладающей менее высокой акцепторной способностью по сравнению с ПБ, константы k_i и k_R имеют более низкие значения (таблица).

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского
Поступила в редакцию 10 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Кожевников, А. Д. Степухович, Высокомолек. соед., A18, 872, 1976.
2. А. Д. Степухович, Н. В. Кожевников, Л. Т. Леонтьева, Высокомолек. соед., A16, 1522, 1974.
3. Н. В. Кожевников, А. Д. Степухович, Высокомолек. соед., A21, 1593, 1979.
4. L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3374, 1962.
5. Д. Г. Победимский, Успехи химии, 40, 254, 1971.
6. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов, «Наука», 1972.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», 1971.

STUDY OF THE JOINT INFLUENCE OF SOME PEROXIDE INITIATORS AND TETRACYANOQUINODIMETHANE ANION RADICALS ON THE METHYLMETHACRYLATE POLYMERIZATION IN SOLUTION

Kozhevnikov N. V., Stepukhovich A. D.

Summary

The kinetics and mechanism of the interaction of tetracyanoquinodimethane anion radical with some organic peroxides leading to the effective initiation of radical polymerization of methylmethacrylate have been studied. It was shown that at the high acceptor capability of the peroxide the reaction of the one electron transfer between peroxide molecule and anion radical proceeds. The subsequent reactions are between neutral tetracyanoquinodimethane formed and benzoate anion as well as between benzoate radical and the second tetracyanoquinodimethane anion radical. The free radicals initiating the polymerization are formed at the redox-type interaction of the products of these processes with peroxide molecules. The quantitative characteristics of all these reactions were found.