

УДК 541.64:547.538.141

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛИТИЕВОГО КОМПЛЕКСА
7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА НА РАДИКАЛЬНУЮ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА**

Кожевников Н. В.

Показано, что анион-радикалы 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана ингибируют радикальную полимеризацию стирола. Они взаимодействуют с молекулами мономера, приводя к зарождению новых активных центров. В этой реакции определяющую роль играют ионные пары 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана, в то время как в реакции ингибирования более активны свободные анион-радикалы. Обсуждается зависимость индукционных периодов полимеризации от концентрации реагентов с учетом степени диссоциации анион-радикального комплекса. Предложен механизм изучаемых реакций и найдены их количественные характеристики.

В работе [1] на примере полимеризации стирола в растворе ДМФА, инициированной ДАК, показано, что анион-радикальный комплекс 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) с диметилвиологеном является эффективным ингибитором радикальной полимеризации. Вместе с тем, было обнаружено, что наряду с реакцией с полимерными радикалами, анион-радикал ТЦХМ⁻ может взаимодействовать и с молекулами мономера, приводя к зарождению новых активных центров, которые обрываются на следующей молекуле анион-радикала. Протекание этой реакции дополнительного инициирования приводит к относительному сокращению индукционных периодов τ с ростом концентрации ингибитора [X]. Однако последующие исследования показали недостаточность такого простого описания полимеризации в присутствии ТЦХМ⁻. Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей и механизма влияния литиевого комплекса ТЦХМ (LiTЦХМ) на радикальную полимеризацию стирола. В связи с тем, что анион-радикальные комплексы ТЦХМ не растворимы в этом мономере, полимеризацию проводили в растворе в полярных растворителях – ДМФА и ацетонитриле (АЦН).

Все используемые в работе вещества тщательно очищали. Стирол освобождали от стабилизатора и влаги, дважды перегоняли при пониженном давлении в токе гелия и переконденсировали в вакууме. Растворители сушили P_2O_5 и K_2CO_3 , перегоняли при пониженном (ДМФА) и атмосферном (АЦН) давлении, переконденсировали в вакууме. ДАК очищали перекристаллизацией из этилового спирта и хлороформа. LiTЦХМ синтезировали и очищали по методике [2], хранили в бескислородных условиях. Исследование кинетики полимеризации проводили дилатометрическим методом в бескислородных условиях. Освобождение растворов от кислорода воздуха достигалось трехкратным повторением процессов замораживания, вакуумирования (10^{-3} Па) и размораживания в вакууме. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-4А. Измерения электропроводности растворов LiTЦХМ и продуктов некоторых реакций с участием анион-радикалов ТЦХМ⁻ проводили с помощью моста Уитстона на частоте 1000 Гц в измерительных ячейках с платиновыми электродами. Вязкости растворов измеряли капиллярным вискозиметром, а плотности – пикнометрическим методом. Измерения методом ЭПР проводили на радиоспектрометре ЭПР-2М.

Исследования показали, что LiTЦХМ , также как и анион-радикальный комплекс ТЦХМ с диметилвиологеном [1], эффективно ингибирует радикальную полимеризацию. При этом длительность периодов ингибирования соответствует найденному из измерений методом ЭПР или электронной

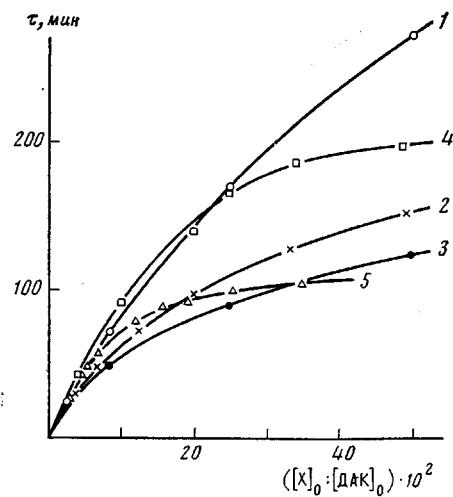


Рис. 1

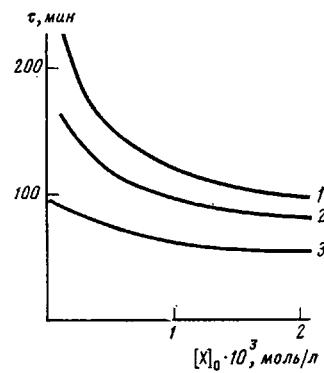


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость индукционных периодов полимеризации стирола в растворе ДМФА (40 об. %) от отношения $[ЛiTЦХМ]_0 : [ДАК]$ при 60°. Здесь и на рис. 3 $[ЛiTЦХМ]_0 \cdot 10^4 = 2,5$ (1), 10 (2) и 20 моль/л (3). $[ДАК]_0 \cdot 10^3 = 1,0$ (4) и 5,7 моль/л (5)

Рис. 2. Зависимость индукционных периодов полимеризации стирола в растворе ДМФА (40 об. %) от концентрации LiTЦХМ при постоянном отношении $[ЛiTЦХМ]_0 : [ДАК]_0 = 0,3$ (1), 0,2 (2), 0,1 (3); 60°

спектроскопии времени, необходимому для полного израсходования анион-радикала $TЦХM^{·-}$. После окончания индукционных периодов полимеризация протекает с постоянной скоростью, практически совпадающей со скоростью неингибиированного процесса. Факт ингибиования полимеризации находится в противоречии с известной способностью анион-радикалов инициировать анионную полимеризацию [3]. Такое аномальное поведение анион-радикала $TЦХM^{·-}$, по-видимому, связано с очень большим электронным сродством самого $TЦХM^{·-}$ [4]. Известно, что слишком высокое электронное сродство генератора анион-радикала снижает эффективность инициирования и при достаточно большом различии со сродством мономера анионная полимеризация не протекает [5].

Как уже отмечалось, концентрационная зависимость индукционных периодов ингибиированной анион-радикалами $TЦХM^{·-}$ полимеризации стирола нелинейна. В работе [1] показано, что эта зависимость подчиняется уравнению

$$\tau = \frac{1}{2k_{\text{расп}}f\alpha} \ln \left(1 + \alpha \frac{[X]_0}{[ДАК]_0} \right), \quad (1)$$

которое может быть получено, полагая, что анион-радикал участвует в реакциях ингибиования и дополнительного инициирования полимеризации ($\alpha = k_{ii}[M]/k_{\text{расп}}f$, где $k_{\text{расп}}$ — константа скорости реакции распада ДАК, f — эффективность инициирования, k_{ii} — константа скорости реакции дополнительного инициирования, $[M]$ — концентрация мономера, $[X]_0$ — исходная концентрация $LiTЦХM$). Однако при проведении ингибиированной $LiTЦХM$ полимеризации стирола в различных растворителях оказалось, что в случае ДМФА индукционные периоды при прочих равных условиях значительно продолжительнее, чем при полимеризации в АЦН, хотя, если учесть, что распад ДАК в АЦН происходит с более низкой скоростью, чем в ДМФА [6], то можно было бы ожидать обратного соотношения. Показано, что зависимость длительности индукционного периода от отношения $[X]_0/[ДАК]_0$, а также значения параметра α определяются концентрациями инициатора и ингибитора и тем, изменяется ли это отношение при варьировании $[X]_0$ или $[ДАК]_0$ (рис. 1). Из уравнения (1) следует, что в указанных координатах все полученные зависимости долж-

ны накладываться друг на друга. Увеличение концентрации ингибитора и инициатора при сохранении постоянства их отношения не должно влиять на продолжительность периодов ингибирования, однако на опыте наблюдается их сокращение (рис. 2). По данным ЭПР и электронной спектроскопии растворы LiTЦХМ в ДМФА или АЦН в бескислородных условиях стабильны как при комнатной, так и повышенной температурах. При добавлении стирола даже при комнатной температуре наблюдается постепенное расходование анион-радикалов ТЦХМ⁻. Поскольку в этих условиях можно пренебречь термическим инициированием полимеризации, то расход анион-радикала целиком обусловлен его взаимодействием с мономером. Уменьшение концентрации ТЦХМ⁻ во времени подчиняется уравнению $\ln[X] = \ln[X]_0 - 2k_{\text{и}}[M]t$, с помощью которого можно найти константу скорости этого взаимодействия (константа скорости реакции дополнительного инициирования $k_{\text{и}}$). Оказалось, что $k_{\text{и}}$ существенно зависит от начальной концентрации LiTЦХМ в растворе. Например, при увеличении начальной концентрации от $1,7 \cdot 10^{-5}$ до $31,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л $k_{\text{и}}$ возрастает от $0,2 \cdot 10^{-6}$ до $3,1 \cdot 10^{-6}$ л/моль·с (при 18°C).

Описанные явления, аномальные с точки зрения обычных представлений об ингибировании радикальной полимеризации, по-видимому, связаны с особенностями самого ингибитора. Анион-радикальные комплексы ТЦХМ в растворе диссоциируют на катион и анион-радикал. Полимеризация проводится в растворителях, способствующих этой диссоциации. Однако степень диссоциации γ различается в зависимости от концентрации LiTЦХМ, состава среды, температуры. Изучая концентрационную зависимость электропроводности растворов LiTЦХМ, были найдены константы диссоциации LiTЦХМ (K_d) в различных средах. Для достаточно разбавленных растворов можно записать

$$K = \frac{\gamma^2 [X]_0}{1-\gamma} = \frac{\lambda^2 [X]_0}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)}$$

где λ и λ_∞ — эквивалентные электропроводности при данном и бесконечном разбавлении.

Обработку экспериментальных данных вели по уравнению

$$\lambda = \lambda_\infty - \lambda^2 [X]_0 / K_d \lambda_\infty$$

построением зависимости λ от $\lambda^2 [X]_0$, позволяющей определить λ_∞ и K_d . В соответствии с известными различиями в сольватирующими способностями АЦН и ДМФА по отношению к катиону [7], константы диссоциации в реакционных средах, содержащих АЦН, оказались ниже, чем в растворах ДМФА (при 40 об.% растворителя и 60 об.% стирола K_d равны при 60°C $3,40 \cdot 10^{-3}$ и $0,75 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л для ДМФА и АЦН соответственно). С увеличением концентрации LiTЦХМ степень его диссоциации уменьшается и в рассмотренной области концентраций оказалась существенно меньше единицы. Таким образом, анион-радикал ТЦХМ⁻ находится в растворе как в виде свободных анионов, так и ионных пар, обладающих различной реакционной способностью [8].

Исследования взаимодействия ТЦХМ⁻ с различными мономерами показали, что скорость реакции дополнительного инициирования уменьшается в ряду мономеров стирол > ММА > метилакрилат. Данный ряд находится в противоречии с известной склонностью указанных мономеров к анионной полимеризации, но соответствует их реакционной способности в радикальных реакциях. Из этого следует, что дополнительное инициирование полимеризации должно осуществляться радикальными частицами, не имеющими отрицательного заряда. Кроме того, различия в длительности периодов индукции в зависимости от того, в какой области концентраций ведется исследование, а также найденная зависимость константы скорости реакции дополнительного инициирования от концентрации LiTЦХМ требуют для своего объяснения, чтобы дополнительное инициирование осуществлялось частицами, доля которых уменьшается при снижении концентрации ингибитора. В связи с этим было сделано предположение, что определяющую роль в реакции дополнительного инициирования

играют ионные пары, в которых заряд погашен катионом. Такое предположение позволяет объяснить наблюдаемые аномалии в зависимости индукционных периодов от концентрации ингибитора и инициатора (рис. 1, 2). Действительно, при высоких концентрациях LiTЦХМ степени диссоциации ниже, чем при малых его концентрациях и следовательно, большая часть ингибитора участвует в инициировании полимеризации, уменьшая индукционный период. Различия в продолжительности периодов ингибирования в зависимости от природы растворителя также связаны с различной способностью АЦН и ДМФА сольватировать катионы и следовательно, с различной степенью диссоциации LiTЦХМ. В АЦН, где K_d ниже, эффект дополнительного инициирования проявляется сильнее, что и приводит к сокращению τ . Более высокая реакционная способность ионных пар TЦХМ⁻ в реакции с мономером по сравнению со свободными анион-радикалами, возможно, обусловлена тем, что наличие катиона, связанного в пару с анионом, способствует поляризации молекулы мономера в результате согласованного действия катиона и аниона и облегчает присоединение анион-радикала TЦХМ⁻ к мономеру. Аналогичные эффекты предполагаются для некоторых типов анионной полимеризации [9].

Концентрацию свободных анион-радикалов и ионных пар можно выразить через общую концентрацию ингибитора и степень диссоциации. Они равны $\gamma[X]$ и $(1-\gamma)[X]$ соответственно. Если обозначить константы скорости реакций с участием свободных анион-радикалов одним штрихом, а константы скорости с участием ионных пар — двумя штрихами, то, преигнебрегая квадратичным обрывом, можно записать следующее уравнение стационарности для полимерных радикалов n

$$w_n + k_n''[M][X](1-\gamma) = k_x n[X] \quad (2)$$

где w_n — скорость инициирования, $k_x = k_x' \gamma + k_x''(1-\gamma)$ — эффективная константа ингибирования.

Скорость расхода ингибитора с учетом уравнения (2) описывается соотношением

$$-d[X]/dt = w_n + 2k_n''[M][X](1-\gamma) \quad (3)$$

Для получения математического выражения для зависимости индукционных периодов от концентраций ингибитора и инициатора необходимо проинтегрировать уравнение (3), что, в свою очередь, требует знания характера изменения степени диссоциации LiTЦХМ в ходе реакции по мере расхода X на ингибирование полимеризации. Продукты реакции ингибирования должны представлять собой анионы, которые также в большей или меньшей степени ассоциированы с катионом. Измерения электропроводности реакционных растворов показали, что за время индукционного периода сопротивление раствора незначительно возрастает (в 1,2 раза). Для упрощения последующей математической обработки этими изменениями можно пренебречь и считать электропроводность растворов, а следовательно и степень диссоциации LiTЦХМ, постоянной в течение индукционного периода. Тогда после интегрирования уравнения (3) получим

$$\tau = \frac{1}{2k_{\text{расп}} f \alpha''(1-\gamma)} \ln \left\{ 1 + \alpha''(1-\gamma) \frac{[X]_0}{[\text{ДАК}]_0} \right\}, \quad (4)$$

где

$$\alpha'' = k_n''[M]/k_{\text{расп}} f$$

В координатах $\tau \div \frac{1}{\alpha''(1-\gamma)} \ln \left\{ 1 + \alpha''(1-\gamma) \frac{[X]_0}{[\text{ДАК}]_0} \right\}$ все эксперимен-

тальные данные, полученные в различных условиях и представленные на рис. 1, удалось привести к одной прямой при $\alpha''=70$ (рис. 3). По величине углового коэффициента этой зависимости при известной константе скорости распада ДАК ($11,6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ [6]) можно определить эффективность инициирования, которая оказалась равной 0,7. Таким образом, данные эксперимента хорошо удовлетворяют уравнению (4), что свидетельствует

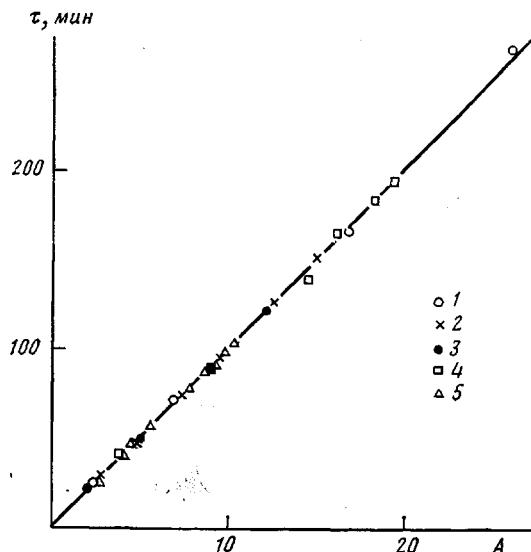


Рис. 3

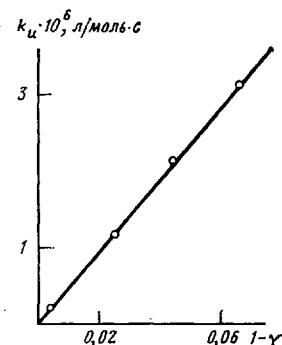


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость индукционных периодов полимеризации стирола в растворе ДМФА (40 об.%) от отношения [ЛiTCHM]:[ДАК] в координатах, соответствующих уравнению (4); $60^\circ A = \frac{10^2}{\alpha''(1-\gamma)} \ln \left\{ 1 + \alpha''(1-\gamma) \frac{[X]_0}{[\text{ДАК}]_0} \right\}$

Рис. 4. Зависимость константы скорости дополнительного инициирования полимеризации стирола в растворе ДМФА (40 об.%) от степени диссоциации LiTCHM при 18°

о справедливости предположений относительно особенностей влияния LiTCHM на полимеризацию стирола. По величине параметра α'' была рассчитана константа скорости дополнительного инициирования k_i'' , равная $11,4 \cdot 10^{-5}$ л/моль·с (60°). Найденные ранее при комнатной температуре величины k_i связаны со значениями константы скорости реакции дополнительного инициирования полимеризации ионными парами ТCHM- (k_i'') соотношением $k_i = k_i''(1-\gamma)$, полностью соответствующим экспериментальным данным (рис. 4).

Для выяснения характера влияния состава реакционной среды на эффективность ингибирования полимеризации стирола с помощью LiTCHM, и в частности, на продолжительность периодов индукции, были проведены эксперименты, в которых концентрации ингибитора и инициатора оставались постоянными, а соотношение концентраций мономера и растворителя изменялось. Оказалось, что с увеличением концентрации мономера (уменьшением концентрации ДМФА) происходит резкое уменьшение периодов ингибирования (рис. 5). Это, возможно, связано с возрастанием скорости дополнительного инициирования вследствие увеличения концентрации мономера, являющегося одним из компонентов реакции, а также с уменьшением степени диссоциации LiTCHM. Для проверки соответствия найденной зависимости τ от $[M]$ предполагаемой схеме ингибированной LiTCHM полимеризации стирола проведено сравнение экспериментальных данных с величинами индукционных периодов, рассчитанных по уравнению (4). Значения параметра α'' для различных концентраций мономера находили по уравнению (5) на основании знания этой величины при 60 об. % мономера и полагая, что k_i'' и f не зависят от состава реакционной среды. Степени диссоциации LiTCHM при разных соотношениях стирола и ДМФА определяли экспериментально на основе измерения констант диссоциации. Оказалось, что константа диссоциации LiTCHM изменяется в зависимости от состава реакционной среды по довольно сложному закону и на графике этой зависимости имеются минимум и максимум при

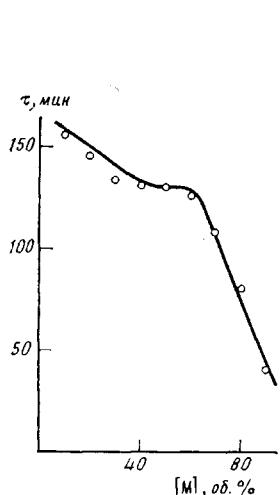


Рис. 5

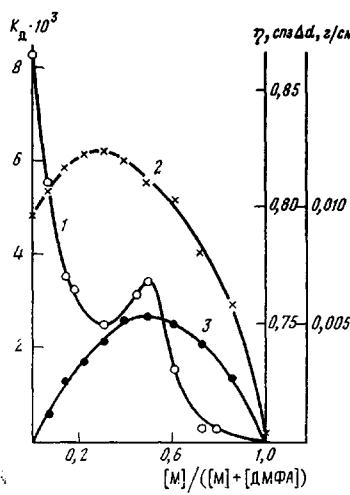


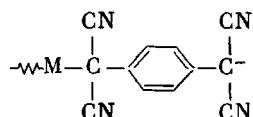
Рис. 6

Рис. 5. Зависимость индукционных периодов ингибиированной LiTЦХМ полимеризации стирола в растворе ДМФА от концентрации мономера при 60°. $[ДАК]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[LiTЦХМ]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. (Кривая – расчетные данные по уравнению (4), точки – экспериментальные)

Рис. 6. Зависимость константы диссоциации LiTЦХМ (1) в растворе стирол – ДМФА, вязкости раствора η (2), и разности между экспериментальными величинами плотности раствора и их аддитивными значениями Δd (3) от мольной доли стирола в растворе; 60°

мольной доле стирола в растворе, равной 0,3 и 0,5 (рис. 6). Известно, что константа диссоциации – сложная функция специфических свойств растворителя. Появление экстремальных точек, возможно, связано с взаимодействием компонентов раствора. Подтверждением наличия такого взаимодействия является отклонение плотности раствора стирол – ДМФА от аддитивности, в наибольшей степени проявляющееся при мольной доле стирола, равной 0,5, и появление максимума на кривой зависимости вязкости раствора от состава при мольной доле стирола, равной 0,3 (рис. 6). Результаты расчета индукционных периодов, представленные на рис. 5 (кривая), хорошо соответствуют экспериментальным данным, что еще раз подтверждает правильность предложенного кинетического описания реакции.

В процессе ингибирования полимеризации наблюдается изменение окраски реакционного раствора с зеленой на желтую. При этом происходит постепенное уменьшение интенсивности полос поглощения электронного спектра анион-радикала ТЦХМ[–] и возникает новый спектр, для которого наиболее характерно интенсивное поглощение при $\lambda = 340$ нм ($\epsilon \sim 26\,000$) (рис. 7). Аналогичный спектр возникает и при проведении реакции в отсутствие мономера, т. е. анион-радикал ТЦХМ[–] взаимодействует не с полимерными радикалами, а с диметилцианметильными, образующимися при распаде ДАК. Наиболее вероятный механизм реакции ингибирования – присоединение анион-радикала ТЦХМ[–] к растущему полимерному радикалу. Наблюданная полоса в электронном спектре продуктов ингибирования, по-видимому, относится к карбаниону



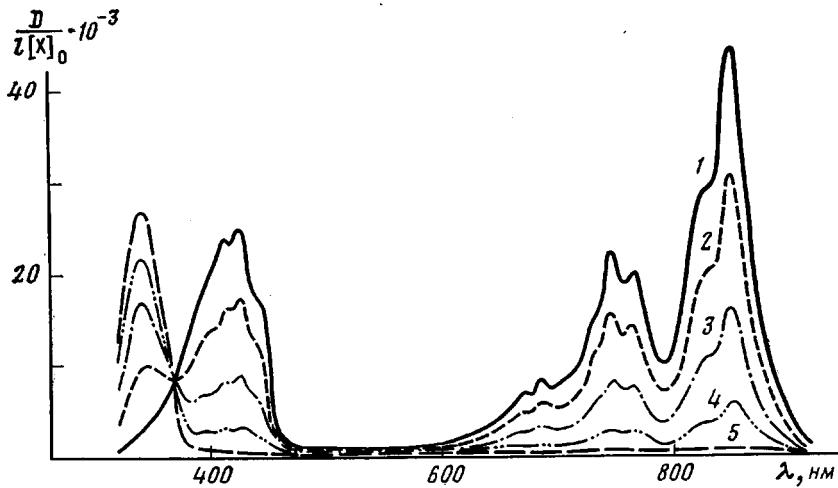


Рис. 7

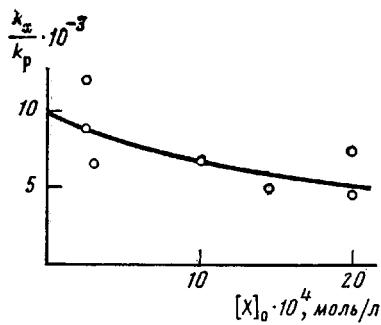
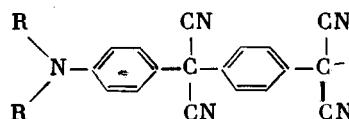


Рис. 8

Этот вывод согласуется с данными работы [10], в которой интенсивное поглощение в области 330 нм в спектре вещества



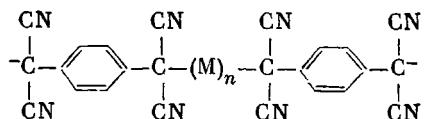
также отнесено к полосе карбаниона. Электронный спектр в видимой области, аналогичный спектру, найденному в данной работе, возникает и при взаимодействии анион-радикала ТЦХМ⁻ с перекисью бензоила (ПБ) в случае присоединения ТЦХМ⁻ к бензоатному радикалу. В работе [11] показано, что это соединение вновь способно взаимодействовать с ПБ, значительно ускоряя ее распад и увеличивая скорость полимеризации. Оказалось, что и в нашем случае при добавлении к продуктам ингибирования соизмеримых с ними количеств ПБ скорость полимеризации значительно увеличивается, чем можно было бы ожидать, исходя из инициирующего действия перекиси; поглощение в области 340 нм постепенно исчезает вследствие расхода на реакцию с ПБ. Если ингибирование полимеризации проводится в присутствии кислорода, то в электронных спектрах продуктов ингибирования вместо полосы при $\lambda=340$ нм появляется интенсивное поглощение в области 490 нм. Аналогичные изменения спектров в присутствии кислорода наблюдались и при взаимодействии ТЦХМ⁻ с ПБ [11].

Реакция дополнительного инициирования, по-видимому, протекает путем присоединения анион-радикала ТЦХМ⁻ к молекуле стирола с последующим присоединением к образующемуся продукту еще одного

Рис. 7. Электронные спектры поглощения раствора стирол-ДМФА (40 об. %)-ДАК-ЛiTCHM после нагревания его в бескислородных условиях при 60° в течение 0 (1), 25 (2), 50 (3), 70 (4) и 90 мин (5). $[\text{LiTCHM}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$, $[\text{ДАК}]_0 = 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. D — оптическая плотность раствора, l — толщина кюветы

Рис. 8. Зависимость константы ингибирования LiTCHM полимеризации стирола в растворе ДМФА (40 об. %) от концентрации ингибитора при 60°

анион-радикала. В результате должны получаться дианионы, каждый анионный фрагмент которых аналогичен продуктам взаимодействия анион-радикала с полимерным радикалом



В связи с этим электронные спектры продуктов реакции дополнительного инициирования, которые могут быть получены при взаимодействии ТЦХМ⁻ со стиролом в отсутствие инициатора при комнатной температуре, аналогичны спектрам продуктов реакции ингибиования.

Взаимодействие анион-радикалов ТЦХМ⁻ со свободными радикалами при ингибиовании полимеризации стирола происходит с очень высокой скоростью. Информация о константе скорости этого взаимодействия содержится в начальном нелинейном участке кинетической кривой [12]. При ингибиовании полимеризации стирола с помощью LiTЦХМ переход от нулевой скорости к ее стационарной величине очень быстрый, так что глубина превращения, как правило, не достигает и 0,05%. Необходимость регистрации столь малых глубин превращения требует использования для этих целей специальных дилатометров с повышенной чувствительностью. Однако при этом возникают дополнительные сложности, вызванные усилением влияния даже незначительных колебаний температуры на процесс регистрации кинетики полимеризации. Возможно, именно это и явилось причиной достаточно высокого разброса величин отношения констант скорости k_x/k_p , найденных в различных опытах. Значения k_x/k_p определяли в результате обработки экспериментальных данных по известному уравнению Багдасарьяна-Бемфорда [12]. Необходимо отметить, что в работе [1] было получено уравнение, описывающее зависимость скорости ингибиованной полимеризации от времени для случая, когда ингибиование сопровождается дополнительным инициированием. Однако для определения величины константы ингибиования по этому уравнению необходимо знать значение приведенной скорости полимеризации в точке перегиба (ϕ_{tr}) кривой зависимости скорости от времени, что в нашем случае не может быть сделано точно. К тому же, в условиях столь эффективного ингибиования ϕ_{tr} практически не отличается от величины 0,643, предусматриваемой уравнением Багдасарьяна-Бемфорда.

Несмотря на значительный разброс экспериментальных данных, по-видимому, все же можно отметить, что константа ингибиования LiTЦХМ полимеризации стирола уменьшается при увеличении концентрации ингибитора (рис. 8). Этот вывод указывает на более высокую активность в реакции ингибиования свободных анион-радикалов ТЦХМ⁻ по сравнению с ионными парами.

ЛИТЕРАТУРА

- Степухович А. Д., Кожевников Н. В., Леонтьева Л. Т. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1522.
- Melby L. R., Harder R. J., Hertler W. R., Mahler W., Benson R. E., Mochel W. E. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 3374.
- Мак-Келанд В. И. Успехи химии, 1966, т. 35, № 3, с. 508.
- Farragher A. L., Page F. M. Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 2369.
- Kawazura H. Makromolek. Chem., 1963, B, 59, S. 201.
- Кожевников Н. В., Степухович А. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1593.
- Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971.
- Ионы и ионные пары в органических реакциях/ Под ред. Шварца М. М.: Мир, 1975, с. 424.
- Szwarc M. Makromolek. Chem. A, 1960, B, 35, S. 123.
- Беспалов Б. П., Панкратов А. А. Химия высоких энергий, 1974, т. 8, с. 412.

11. Кожевников Н. В., Степухович А. Д. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 963.
12. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. испр. и доп. М.: Наука, 1966, с. 300.

Саратовский государственный
университет имени Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
20.VI.1984

**STUDY OF INFLUENCE OF 7,7,8,8-TETRACYANOQUINODIMETHANE
LITHIUM COMPLEX ON RADICAL POLYMERIZATION OF STYRENE**

Kozhevnikov N. V.

S u m m a r y

The 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane anion-radicals are shown to inhibit the radical polymerization of styrene. Besides they interact with monomer molecules with formation of new active centres. In this reaction the ionic pairs are more active, while in the inhibition the activity of anion-radicals is higher. The dependence of induction times of polymerization on the concentration of reagents is discussed taking into account the degree of dissociation of the anion-radical complex. The mechanism of the reactions under study is proposed and their quantitative characteristics are determined.