

СТАБИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ В КИНЕТИКЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Розанцев Э. Г., Гольдфейн М. Д., Трубников А. В.

Систематизированы и обсуждены литературные данные и результаты работ авторов по изучению кинетики и механизма радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии стабильных радикалов различных классов. Отмечены основные кинетические закономерности, связанные с влиянием строения мономера и стабильного радикала, типа инициирования и природы инициатора на полимеризацию, ингибиранную стабильными радикалами. Приведены уравнения для расчета кинетических параметров основных элементарных реакций, ответственных за инициирующее и ингибирующее действие стабильных радикалов.

Библиография — 155 ссылок.

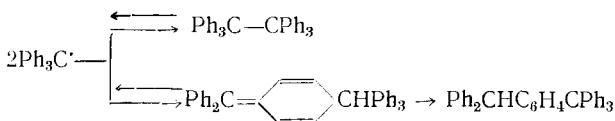
ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--------------------------------------|------|
| I. Углеводородные радикалы | 1881 |
| II. Гидразины | 1882 |
| III. Вердазили | 1884 |
| IV. Ароксили | 1884 |
| V. Нитроксили | 1885 |
| VI. Анион-радикалы | 1892 |

Механизм полимеризации винильных мономеров достаточно подробно исследован, и этому вопросу посвящено множество обзорных работ и книг, например [1—4]. В последние годы большой интерес вызывают ингибиторы полимеризации свободнорадикальной природы.

I. УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

Гомберг, синтезировавший гексафенилэтан [5], считал его чистым трифенилметильным радикалом и только позднее, в 1909 г. было установлено, что «радикал Гомберга» — это димер, который находится в термодинамическом равновесии с трифенилметильным радикалом. Например, в бензольном растворе при комнатной температуре лишь около 2% димеров диссоциировано на свободные радикалы [6]. Интересно, что среди димеров трифенилметила обнаружен весьма стабильный углеводород с т. пл. 234°:



Трифенилметильный радикал ингибирует термическую полимеризацию стирола [7]. При этом измеренная длительность индукционного периода полимеризации (τ), как и следовало ожидать, оказалась значительно меньше вычисленной по расходу ингибитора [3]:

$$\tau = \mu \frac{[X]}{W_n}$$

где W_n — скорость инициирования, $[X]$ — начальная концентрация ингибитора, μ — стехиометрический коэффициент ингибирования, равный числу реакционных цепей, оборванных одной частицей ингибитора.

Источником радикалов в работе [7] служил растворенный в стироле гексафенилэтан. По данным авторов для обрыва одной реакционной цепи требуется 77 молекул гексафенилэтана. Это соответствует $\mu = 0,013$, что хорошо согласуется с данными [6].

В присутствии бензильных и дифенилметильных радикалов, более реакционноспособных, чем трифенилметил, полимеризация акрилонитрила и метилметакрилата не имеет периода индукции, а ее скорость сопоставима со скоростью инициированной реакции [8, 9].

II. ГИДРАЗИЛЫ

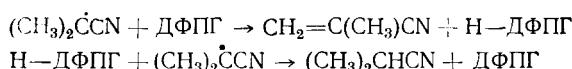
Большое число исследований посвящено влиянию стабильного радикала 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила (ДФПГ) [10] на скорость полимеризации виниловых мономеров. Высокая стабильность и относительная доступность ДФПГ позволили использовать этот стабильный радикал для изучения фотолиза и радиолиза различных соединений, клеточных эффектов и распада инициаторов [11—15].

1,1-Дифенил-2-пикрилгидразил — эффективный ингибитор полимеризации стирола и винилацетата [16—19]. С ростом концентрации ДФПГ сокращается длительность индукционного периода, что, по мнению авторов, обусловлено дополнительным инициированием за счет стабильного радикала. Из анализа зависимости τ от концентрации ингибитора $[ДФПГ]$ следует, что на зарождение цепи тратится около 10% начального количества ДФПГ. Следует, однако, заметить, что количество гидразила, израсходованного на инициирование реакции, определяется природой мономера. По окончании периода ингибирования стационарная скорость полимеризации уменьшается. Бифункциональность ДФПГ (слабое инициирование и сильное ингибирование) отмечена и при термической полимеризации стирола [20].

Несмотря на указанные экспериментальные факты, Матесон, Бартлетт и др., основываясь лишь на высокой активности ДФПГ по отношению к растущим цепям, считают возможным использовать этот радикал для определения кинетических характеристик полимеризации — скорости зарождения цепи и отношения констант скоростей реакции роста и обрыва цепи $k_p/k_o^{\frac{1}{2}}$. При этом предполагается, что один радикал обрывает только одну кинетическую цепь.

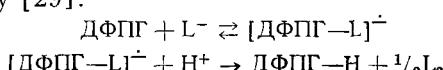
Предложенный ранее [21, 22] механизм взаимодействия ДФПГ с активными свободными радикалами R' заключался в присоединении R' в *пара*-положение одной из фенильных групп. Дальнейшие исследования показали, что ДФПГ реагирует с образованием сложной смеси продуктов: дифенила, дифениламина, 1-4-цианизопропилфенил-1-фенил-2-пикрилгидразина и небольших количеств α, α' -дифенил-2-пикрилгидразина [23, 24]. Если реакция развивается в присутствии кислорода, то взаимодействие пероксильных радикалов с ДФПГ еще более усложняет механизм [25—27].

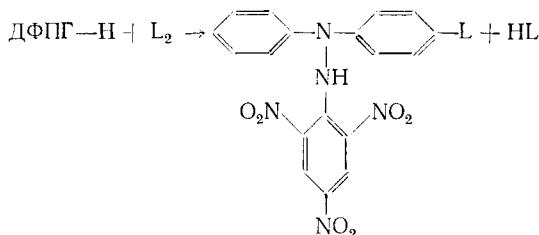
Впервые возможность взаимодействия одной частицы ДФПГ с несколькими свободными радикалами была экспериментально обнаружена в работе Хэммонда и соавт. [28] при изучении распада динитрила α, α' -азоизомасляной кислоты (ДАК). Предполагалось, что гибель диметилцианметильных радикалов с участием ДФПГ сопровождается регенерацией последнего:



Сложность взаимодействия ДФПГ со свободными радикалами была подтверждена также результатами определения фактора эффективности инициирования (f) ДАК [22]. Его значения оказались заметно заниженными по сравнению с величинами f , полученными другими авторами независимыми методами.

С минеральными и органическими кислотами ДФПГ реагирует по ионному механизму [29]:





где L^- — анион.

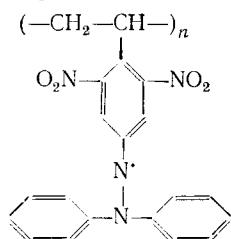
Из приведенных данных следует, что ингибиование полимеризационных процессов с помощью ДФПГ нельзя считать доказательством радикального характера реакции.

Измеряя концентрацию ДФПГ спектрофотометрическим методом, Бенгоу [30] обнаружил несовпадение длительности индукционного периода полимеризации винилацетата с временем полного исчезновения стабильного радикала в реакционной системе. По-видимому, это связано с тем, что стехиометрический коэффициент ингибиования не равен 1.

Аналогичные результаты были получены и при изучении термической полимеризации стирола, ингибиированной ДФПГ [31]. Скорость образования активных радикалов, найденная из зависимости интенсивности поглощения ($\lambda = 525$ нм) от времени, оказалась в 7 раз выше величины, вычисленной по уравнению, связывающему индукционный период с начальной концентрацией стабильного радикала. Такое различие в скоростях инициирования обусловлено не только стехиометрией ингибиования, но и особенностями механизма термического инициирования [32, 33], а также возможностью разложения ДФПГ под действием УФ-излучения [24].

Границы применимости ДФПГ для изучения кинетики распада некоторых соединений и определения их инициирующей активности проанализированы в работе [34], в которой показано, что приемлемость получаемых результатов обеспечивается только при отношении $[\text{ДФПГ}]/[\text{I}] \leqslant 0,5$.

Определенный интерес представляют мультирадикалы-ингибиторы на основе ДФПГ типа [35, 36]:



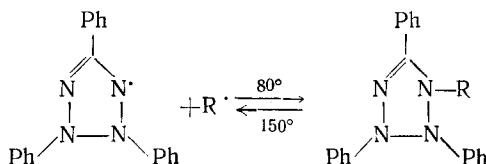
Из результатов работ [16—38] можно сделать вывод, что при использовании ДФПГ в качестве счетчика радикалов необходимо знать и учитывать побочные химические реакции. Некоторые исследователи объясняют понижение стационарной скорости полимеризации в присутствии ДФПГ (вторичное ингибиование) влиянием продуктов первичного ингибиирования, ответственного за индукционный период [37]. Замедление реакции чаще всего связывают с наличием нитрогрупп. С целью проверки этого предположения для изучения распада ДАК в условиях гетерофазной полимеризации акрилонитрила использовали 1,1-дифенил-2-(2,6-динитрофенил), гидразил [39]. При полимеризации стирола [40] в присутствии этого радикала дополнительное инициирование действительно отсутствовало, а уменьшение стационарной скорости было гораздо меньше, чем в случае классического ДФПГ.

Авторы работ [41, 42] приготовили ряд гидразилов, не содержащих нитрогрупп, и исследовали их рекомбинацию с диметилцианметильными и полистирольными радикалами. Ингибирующая активность гидразилов зависела не только от их строения, но и от присутствия кислоро-

да в системе. Исключение составил только 1,1-дифенил-2(2',4',6'-трикарбметоксифенил)гидразил, который мог быть использован для количественных измерений скорости инициирования, так как кислород не влиял на его ингибирующее действие и период индукции был прямо пропорционален концентрации радикала. В частности, определенная с его помощью величина скорости инициирования полимеризации стирола (инициатор ДАК) удовлетворительно согласуется с литературными данными [3].

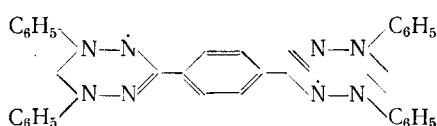
III. ВЕРДАЗИЛЫ

Уже в первой работе [43], посвященной этому классу стабильных радикалов, было показано, что 1,3,5-трифенилвердазил подавляет полимеризацию стирола. В дальнейших детальных исследованиях [44, 45] полимеризации стирола, метилметакрилата и некоторых других виниловых мономеров были установлены высокая эффективность ингибирующего действия вердазила и возможность его применения для определения скорости зарождения цепи. Оказалось, что продукты рекомбинации вердазилов с активными радикалами способны к гомолитической диссоциации с образованием стабильного радикала (энергия активации гомолиза примерно равна 140 кДж/моль) [46]:



где R^\bullet — радикал инициатора или полимера.

При полимеризации некоторых мономеров акрилового ряда (например, олигоуретанакрилата) регенерация вердазила не наблюдалась и с повышением температуры эффективность ингибиования заметно уменьшалась [47]. В отличие от монорадикала (2,4,6-трифенил-3,4-дегидро-s-тетразин-1-вердазила) участие в реакциях фениленбисвердазола



приводило к резкому снижению скорости полимеризации.

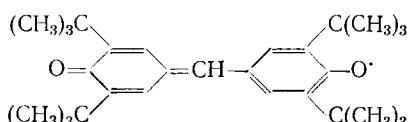
Трифенилвердазил способен реагировать с акрилонитрилом [40] по двойной связи с энергией активации около 45 кДж/моль, что указывает на относительно высокую инициирующую активность вердазила по сравнению со многими другими стабильными радикалами.

Как и в случае ДФПГ, точность определения скорости распада инициаторов с помощью трифенилвердазила зависит от соотношения концентраций ингибитора и инициатора. При использовании вердазила это отношение не должно превышать 2 [34].

Перечисленные особенности поведения вердазилов ограничивают их применение для надежной оценки различных кинетических параметров. Способность вердазилов к относительно быстрому окислению пероксидными соединениями [48–50] при сравнительно низких температурах (10–20°) не позволяет определять в их присутствии характеристики инициирования полимеризации.

IV. АРОКСИЛЫ

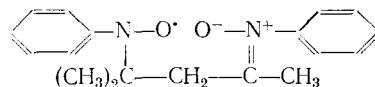
Из радикалов этого класса в качестве счетчика активных радикалов при полимеризации использовали только так называемый гальвиноксил [51],



с помощью которого изучали распад азокумола [52], некоторых пероксидных соединений [53—55], ДАК [56] и механизм термической полимеризации дейтерированного пентафлюорстирола [57]. С диметицианметильными радикалами гальвиноксил взаимодействует, в основном, путем рекомбинации. Однако из-за невысокой фотохимической и термической стабильности этого радикала и способности реагировать с кислородом [24] его нельзя использовать для точных кинетических измерений.

V. НИТРОКСИЛЫ

До начала 60-х годов в качестве ингибитора полимеризации и акцептора свободных радикалов применяли только один классический нитроксил — радикал Банфильда — нитроксилиниитроксидный радикал:



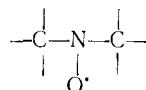
Авторы [58] ингибировали этим радикалом полимеризацию стирола и метилметакрилата. На воздухе радикал Банфильда малостабилен, заметно выше его устойчивость в инертной атмосфере. Индукционный период реакции полимеризации в присутствии этого радикала меньше рассчитанного по формуле $\tau = [\text{X}]_0/W_n$, что объясняется его частичным разложением.

Авторы [59] предположили, что τ уменьшается за счет участия радикала в реакциях инициирования. Только с учетом этого предположения полученные значения скоростей инициирования полимеризации [59, 60] удовлетворительно согласуются с литературными данными.

Влияние радикала Банфильда как, впрочем, и других ингибиторов, на скорость полимеризации зависит от природы мономера, а при сополимеризации и от соотношения концентраций используемых мономеров. Так, в растворе акрилонитрила радикал реагирует с самим мономером, причем, реакция носит автокатализический характер [39]. Поэтому радикал Банфильда непригоден для определения количественных характеристик полимеризации акрилонитрила. При сополимеризации акрилонитрила и стирола с участием этого радикала стехиометрический коэффициент ингибирования превышает единицу [61], что свидетельствует о регенерации ингибитора, конкурирующей с реакцией дополнительного инициирования. При 50°C и относительно небольшой концентрации мономера вклад радикала Банфильда в зарождение цепей при сополимеризации акрилонитрила с метилметакрилатом в диметилформамиде незначителен. С ростом температуры и содержания акрилонитрила эффект становится заметным [62]. При сополимеризации стирола с малениновым ангидридом в растворах ацетонитрила, ацетона и тетрагидрофурана в присутствии радикала Банфильда индукционный период процесса увеличивается с понижением концентрации мономеров.

По окончании индукционного периода скорость сополимеризации становится ниже, чем скорость реакции без ингибитора и заметно зависит от концентрации последнего [63]. Эти результаты показывают, что применение радикала Банфильда для точных измерений скорости инициирования без учета побочных реакций нельзя считать обоснованным.

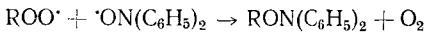
Успешное развитие химии стабильных радикалов за последние 20 лет [24, 38] привело к открытию нового класса чрезвычайно стабильных неароматических нитроксилов (иминоксилов) с локализованным свободнорадикальным центром [64, 65]:



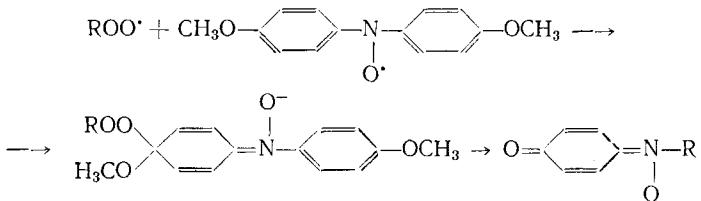
Уже в первых работах [66—72], посвященных использованию этого класса нитроксилов в качестве счетчиков радикалов и антиоксидантов, обнаружены интересные закономерности в их поведении. Было показано,

что, в отличие от классических ароматических нитроксилов, неароматические нитроксилы быстро рекомбинируют с алкильными радикалами, но не взаимодействуют с пероксидными.

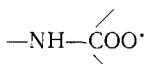
Классические ароматические нитроксилы реагируют с радикалами ROO^{\cdot} ; например, при 60°C константа скорости реакции 4,4'-диметоксиdifенилнитроксила с пероксильными радикалами равна $6 \cdot 10^5 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ [63]. Ранее [73, 74] предполагалось, что ароматические нитроксилы взаимодействуют с пероксильными радикалами по схеме:



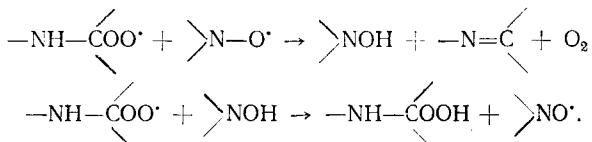
На наш взгляд, более вероятна атака пероксильного радикала в *пара*-положение одного из фенильных колец диарилнитроксила с образованием хиноидной структуры [75, 76]:



Мы считаем, что предлагаемая схема лучше согласуется с экспериментальными данными о накоплении в продуктах реакции хиноидных соединений типа [77]. Следует отметить, что неароматические нитроксилы также могут реагировать с пероксильными радикалами, если последние имеют благоприятную химическую структуру. Так, при окислении первичных и вторичных алифатических аминов [78] образуются пероксильные радикалы иминопероксильного типа:



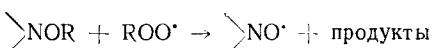
Такие радикалы взаимодействуют с неклассическими нитроксилами с образованием соответствующего гидроксиламина и последующей регенерацией стабильного радикала



Аналогичные результаты получены при ингибиции окисления диметиламиноэтилметакрилата [79]. При окислении алкиловых эфиров метакриловой кислоты активными промежуточными центрами цепи являются полипероксильные радикалы, не обладающие восстановительными свойствами. Обрыв цепи происходит в результате взаимодействия нитроксилов с алкилами, причем ингибитор не регенерируется. При введении в метакрилат третичной аминогруппы механизм обрыва изменяется — основное значение приобретают вышеупомянутые реакции, и нитроксил регенерируется.

Механизм взаимодействия нитроксилов с алкилами исследован в [80, 81]. Основным продуктом реакции 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила с диметилицианметильным радикалом был простой эфир гетероциклического гидроксиламина.

Распространено мнение, что рекомбинация — единственный путь взаимодействия нитроксилов с активными радикалами. На основе этого представления, в частности, объясняется уникальная способность нитроксилов к регенерации при ингибиции ими окисления олефинов, полиолефинов и углеводородов [82—87]. Из этих работ следует, что регенерация происходит в результате реакции:



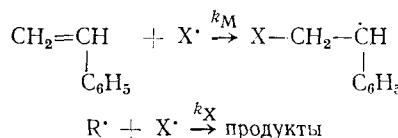
Однако результаты работы [88] не согласуются с этими представлениями. Эксперимент показывает, что 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиеридин-1-оксил регенерируется примерно в 10^3 раз быстрее, чем если бы она осуществлялась только по вышеприведенной реакции. По мнению авторов, это связано с обрывом цепи не только путем рекомбинации, но и за счет диспропорционирования, приводящего к образованию гидроксиамина.

Эффективность нитроксильных как акцепторов свободных радикалов, стимулировала их применение для изучения механизмов инициирования полимеризации. Это направление развивается в работах [89—96]. Авторы установили, что, в общем случае, при добавлении нитроксила в систему мономер — инициатор полимеризации подавляется, но нитроксил успевает прореагировать только с частью радикалов инициатора, а при использовании пероксидов он вообще не взаимодействует с первичными радикалами. Поэтому продукты реакций первичных радикалов с мономером в этом случае образуются почти с количественным выходом. Последние взаимодействуют с нитроксилами и образуют стабильные аддукты, структура которых надежно установлена. В определенных условиях нитроксил может катализировать распад пероксидов [97]¹.

Таким образом, нитроксилы можно использовать в качестве эффективных аналитических реагентов и с их помощью получать информацию о тонких деталях механизма инициирования.

В первых работах, посвященных изучению влияния классических ароматических нитроксильных и иминоксильных на скорость радикальной полимеризации [98, 99], методом ЭПР были определены константы взаимодействия стабильных радикалов с макрорадикалами стирола. Расчеты были выполнены в предположении, что обрыв цепи осуществляется в соотношении 1:1. Кроме того, была исследована реакция стабильных бирадикалов с алкилами, образующимися при распаде ДАК в этилбензole и диоксане [100]. Обнаружено, что вероятность рекомбинации радикального центра зависит от оставшегося неспаренного электрона в бирадикале [101]. Первая реакция (с одним из локализованных свободнорадикальных центров) протекает легче, чем вторая, что объясняется авторами в рамках адиабатичности реакции рекомбинации.

В работе [102] методом ЭПР изучали взаимодействие некоторых моно- и бирадикалов со стиролом и α -метилстиролом при 100—120° С. Авторы полагают, что стабильные радикалы расходятся в реакциях присоединения к молекулам мономера (дополнительное инициирование) и в ходе рекомбинации с образующимися активными радикалами. Для монорадикалов (X) предложена следующая схема:



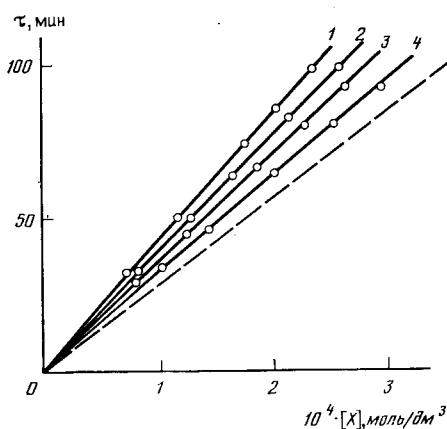
Однако авторы не учитывают довольно высокую способность стирола к термической полимеризации, скорость которой при указанных температурах велика. Поэтому часть стабильных радикалов должна расходиться в реакциях с продуктами, инициирующими термическую полимеризацию. Это обстоятельство учтено в работах [103, 104], посвященных изучению влияния давления на реакции, происходящие в системе стирол — иминоксильный радикал при 80° С. Предполагая, что термическое инициирование происходит по механизму Майо [105], авторы получили уравнение для скорости расходования нитроксила в мономере:

$$-\frac{d[X]}{dt} = 2k_{da}[M]^2 + 2k_m[M][X]$$

где k_{da} — константа скорости реакции иминоксила с аддуктом Дильтса —

¹ Это наблюдение было впоследствии использовано одним из нас для избирательного ингибирования некоторых нежелательных окислительных реакций, например [154].

Альдера, [M] — концентрация мономера. Справедливость этого уравнения требует дополнительных доказательств в связи с неясностью механизма инициирования термической полимеризации стирола [33] и последними данными о влиянии иминоксилов на скорость этой реакции [106, 107].



Зависимость индукционного периода полимеризации стирола от концентрации иминоксила: 1 — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксиловый эфир α -циано- β,β' -дифенилакриловой кислоты; 2 — 2,2,6,6-тетраметил - 4-калицилальминопиперидин-1-оксил; 3 — 2,2,6,6-тетраметил-4-стеарилминопиперидин - 1 - оксил; 4 — 2,2,6,6-тетраметил - 4-бензоилпиперидин-1-оксил; инициатор — динитрил азойзомасляной кислоты ($3 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³), 45° С, пунктирная линия соответствует $\mu = 1$

симость τ от концентрации добавки. При этом, в отличие от полимеризации, инициированной ДАК, наблюдалось более медленное возрастание скорости реакции в течение индукционного периода и уменьшение стационарной скорости с ростом концентрации арнитроксила. Ниже будет показано, что эти эффекты связаны с взаимодействием бензоатного радикала с арнитроксильным.

Радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил [115] был одним из первых нитроксилов, использованных в качестве счетчика активных центров при полимеризации тетрафторэтилена [116]. Возможность определения скорости зарождения цепи с помощью этого иминоксила мотивирована в работе тем, что период индукции прямо пропорционален концентрации ингибитора, а после окончания периода ингибирования полимеризация не замедляется. Стехиометрия обрыва, как и во многих других работах, была принята равной 1:1 [117—125].

Реакцию 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксила [126] с первичными и полимерными радикалами при ингибировании полимеризации стирола и метилметакрилата изучали в [127]. Предложенный авторами механизм ингибирования включает стадию рекомбинации активных и стабильных радикалов с образованием соответствующих эфиров. Этот вывод подтверждается тем, что эфир не влияет на скорость полимеризации, а восстановленный радикал (гидроксиламин) вызывает сильное уменьшение скорости процесса. На самом же деле по окончании индукционного периода замедление полимеризации отсутствует.

Вместе с тем, имеются данные, противоречащие представлению о простой стехиометрии обрыва. Сравнительная оценка ингибирующей активности иминоксильного и арнитроксильного радикалов при инициированной полимеризации стирола показала [128], что стехиометрия реакции с полистирольными радикалами неодинакова для различных классов нитроксилов. Однако объяснения этому факту дано не было.

При изучении процесса роста ω -полимера хлоропрена в присутствии иминоксилов [108] было получено еще одно доказательство свободнорадикальной природы ω -полимеризации этого мономера.

Успехи химии нитроксилов позволили синтезировать полимерные стабильные радикалы, в которых нитроксил входит в состав звена полимерной цепи [109]. Такие макромолекулярные стабильные радикалы эффективно ингибируют полимеризацию стирола и метилметакрилата, инициированную ДАК [110—112], а также полимеризацию, которой сопровождается синтез ненасыщенных эфиров [113].

Влияние 4,4'-диэтоксидифенилнитроксила на полимеризацию стирола изучено в [114]. В этой работе впервые было обнаружено снижение ингибирующей активности арнитроксила в присутствии пероксида бензоила, несмотря на линейную зависимость

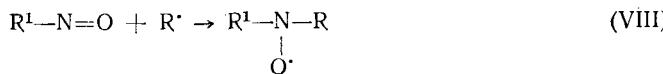
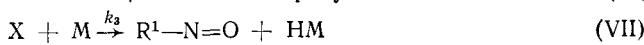
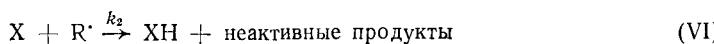
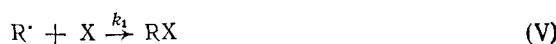
Изучение ингибирующих свойств 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила при полимеризации олигоуретанакрилата [47] показало, что первый радикал вызывает в идентичных условиях значительно более продолжительный индукционный период, чем второй. Это означает, что бирадикал 2,4-бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-уреидопиперидин-1-оксил)толуилен ингибитирует полимеризацию олигоуретанакрилата более эффективно, чем следовало бы при простой стехиометрии обрыва.

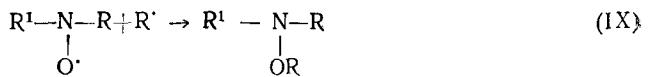
При ингибировании 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилом сополимеризации стирола с акрилонитрилом оказалось [61], что стехиометрический коэффициент ингибирования зависит от природы инициатора и значительно больше единицы при использовании ДАК. По мнению авторов работы [129], наличие побочных реакций затрудняет применение ингибиторного метода для определения относительно низких скоростей реакций зарождения цепи в процессах деструкции полимеров в инертной атмосфере.

Для уточнения механизма и нахождения количественных характеристик ингибирования иминоксилами удобнее всего исследовать их влияние на полимеризацию хорошо изученных мономеров (стирол, эфиры акриловой и метакриловой кислот) в присутствии инициаторов с известными скоростями распада (ДАК, пероксид бензоила). При полимеризации, инициированной ДАК, в течение периода ингибирования скорость расходования стабильных радикалов во всех мономерах меньше скорости инициирования, т. е. $\mu > 1$ [130—133] (рисунок). Такое увеличение μ можно объяснить, например, регенерацией ингибитора. Однако в некоторых случаях по окончании τ скорость полимеризации становится меньше скорости неингибиированного процесса. С ростом концентрации добавки длительность индукционного периода сокращается, что, по-видимому, вызвано присоединением стабильного радикала к мономеру по двойной связи (т. е. дополнительным инициированием).

Таким образом, эффективное ингибирование полимеризации иминоксилами сопровождается сложными превращениями. Для выяснения некоторых деталей ингибирования было исследовано влияние на полимеризацию эфиров R_0-X (R_0 —первичный радикал) и гидроксиламинов $X-H$ [155]. Было установлено, что эфиры не влияют на кинетику полимеризации, а в присутствии гидроксиламинов несколько снижается скорость процесса. Следовательно, регенерацию можно объяснить тем, что часть иминоксилов диспропорционирует с активными радикалами, образуя нитрозосоединения [134]. Последние подавляют полимеризацию, обрывая по две кинетические цепи на каждую молекулу ингибитора. По-видимому, участие иминоксилов в этой стадии и вызывает увеличение стехиометрического коэффициента, а снижение стационарной скорости полимеризации связано с обрывом цепей на гидроксиламинах.

На основе вышеизложенного радикально-цепная схема полимеризации виниловых мономеров, инициированной ДАК, в присутствии добавок иминоксилов может быть представлена в следующем виде:





Дополнительное инициирование с помощью стабильного радикала протекает медленно ($K_{\text{и}} \approx 10^{-6}$ дм³/моль·с при 60°), вторичное ингиби-
рование незначительно, и в течение индукционного периода доля квад-
ратичного обрыва в общем обрыве цепей мала. Поэтому, без учета ре-
акций (IV), (X) и (XI), кинетическое уравнение, описывающее расходо-
вание иминоксила, имеет вид:

$$-\frac{d[X]}{dt} = W_{\text{и}}(k_1 + k_2 + k_3)/(k_1 + k_2 + k_3) \quad (1)$$

Расходование ингибитора должно происходить по линейному закону со
скоростью, меньшей скорости инициирования, что удовлетворительно
подтверждается экспериментальными данными. Стехиометрический ко-
эффициент ингиби-
рования в этих случаях вычисляется по формуле:

$$\mu = 1 + \frac{2k_3}{k_1 + k_2 + k_3} \quad (2)$$

Зависимость скорости ингиби-
рованной полимеризации от времени под-
чиняется уравнению Багдасарьяна — Бемфорда:

$$-\frac{1}{\varphi} + \ln \frac{1 + \varphi}{1 - \varphi} = (k_X + k_3)[\text{R}]_{\infty} t + \text{const} \quad (3)$$

где $\varphi = W_t/W_{\infty}$ — отношение скорости полимеризации в любой момент времени W_t к стационарной скорости W_{∞} ; $[\text{R}]_{\infty}$ — стационарная концентрация полимерных радикалов; $k_X = k_4 + k_5$. Уравнения (1) и (2) справед-
ливы при относительно низких температурах (40—60°). С ростом темпе-
ратуры увеличивается расход иминоксила за счет подавления термиче-
ского инициирования и присоединения их к мономеру и снижается экспе-
риментально определяемая величина $\mu_{\text{оп}}$. Вклад этих реакций можно
учесть, если рассчитать скорость расходования ингибитора в мономере
при повышенной температуре $\omega_0 = (-d[X]/dt)_0$. Тогда, обозначая ско-
рость расходования иминоксила в реакциях ингиби-
рования $\omega = d[X]/dt$, получаем:

$$W_{\text{и}} = \mu_{\text{оп}}(\omega_0 + \omega) \quad (4)$$

$\mu_{\text{оп}}$ — опытное (кажущееся) значение стехиометрического коэффициента
ингиби-
рования. Из (3) легко получить выражение для истинной вели-
чины μ :

$$\mu = \frac{W_{\text{и}}\mu_{\text{оп}}}{W_{\text{и}} - \omega_0\mu_{\text{оп}}} \quad (5)$$

Совокупность уравнений (2), (3) и (5) дает возможность оценивать зна-
чения констант скорости ингиби-
рования k_X и регенерации ингибитора k_3 ,
а также энергии активации (E) этих реакций (таблица). Необходимо
отметить, что относительные ошибки приведенных в таблице констант
скорости и энергий активации составляют примерно 10 и 15% соответ-
ственно. Различия, скорее всего, связаны с разным строением изученных
стабильных радикалов. Однако до сих пор еще не удалось установить
надежную корреляцию между химическим строением иминоксила и
отмеченными параметрами, характеризующими их ингиби-
рующее действие. Сравнение значений k_X , k_3 , E_X и E_3 позволяет предположить, что
заместитель оказывает основное влияние не на энергию активации, а на
величину предэкспоненциального множителя (т. е. на стерический
фактор).

Приведенные в таблице величины k_X отличаются от литературных
данных. Найденные разными авторами значения константы взаимодей-
ствия нитроксила с первичными и полимерными радикалами изменяют-

Таблица

Кинетические параметры ингибирования полимеризации стирола и метилметакрилата иминоксилами (60°C , инициатор — ДАК) [130—133, 155]*

| Радикал | $k_X \cdot 10^{-5}$, дм ³ /моль·с | $k_s \cdot 10^{-5}$, дм ³ /моль·с | E_X , кДж/моль | E_s , кДж/моль |
|---------|---|---|------------------|------------------|
| (А) | 5,0; 6,4 | 1,9; 1,6 | 16; 12 | 26; 23 |
| (Б) | 7,0; 6,8 | 1,5; 1,2 | 13; 14 | 26; 29 |
| (В) | 2,0; 4,9 | 0,7; 1,6 | 12; 10 | 21; 22 |
| (Г) | 2,5; 6,8 | 0,8; 1,2 | 13; 13 | 23; 27 |
| (Д) | 3,5; — | 0,7; — | 11; — | 25; — |
| (Е) | 3,0; 6,0 | 0,2; — | 16; 17 | 36; — |

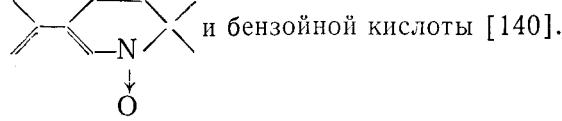
Обозначения: (А) — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксиловый эфир α -циано- β' -дифенилакриловой кислоты; (Б) — 2,2,6,6-тетраметил-4-салцилильминопиперидин-1-оксил; (В) — 2,2,6,6-тетраметил-4-пальмитилминопиперидин-1-оксил; (Г) — 2,2,6,6-тетраметил-4-стеарилминопиперидин-1-оксил; (Д) — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил; (Е) — 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилпиперидин-1-оксил.

* Первые цифры — данные для стирола, вторые — для метилметакрилата.

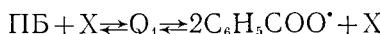
ся от 10^4 до 10^8 дм³/моль·с [98, 114, 128, 135]. Такой разброс не удивителен, так как во многих случаях не учитывались детали механизма ингибирования, связанные со сложной стехиометрией обрыва цепей, регенерацией ингибитора, дополнительным инициированием, влиянием вида инициирования и природы инициатора, особенностями окислительной полимеризации и т. д.

Кинетика и механизм ингибированной нитроксилами полимеризации существенным образом изменяются при переходе от инициирования азосоединениями к инициированию пероксидами. Механизм взаимодействия иминоксилов с пероксидными соединениями определяется химическим строением последних и природой растворителя. Так, скорость распада пероксида бензоила (ПБ) в диметилформамиде, а также пероксидов трет-бутила и дикумила в бензole не зависит от наличия иминоксилов в смеси [136, 137]. С другой стороны, наблюдается ускорение распада пероксида ацетилбензола в четыреххлористом углероде [138] и дициклогексилпероксидикарбоната в бензole и хлорбензole [139] с образованием свободных радикалов и нерадикальных продуктов.

При концентрациях иминоксилов, больших концентраций ПБ примерно в 2 раза, происходит индуцированный распад пероксида в мономерах с образованием гетероциклического нитроксида (нитрона)



В условиях полимеризации, когда $[\text{ПБ}] \gg [\text{X}]$, образование побочных продуктов, по-видимому, подавляется, и основным процессом становится индуцированный распад, сопровождающийся образованием донорно-акцепторного комплекса Q_1 [141]:

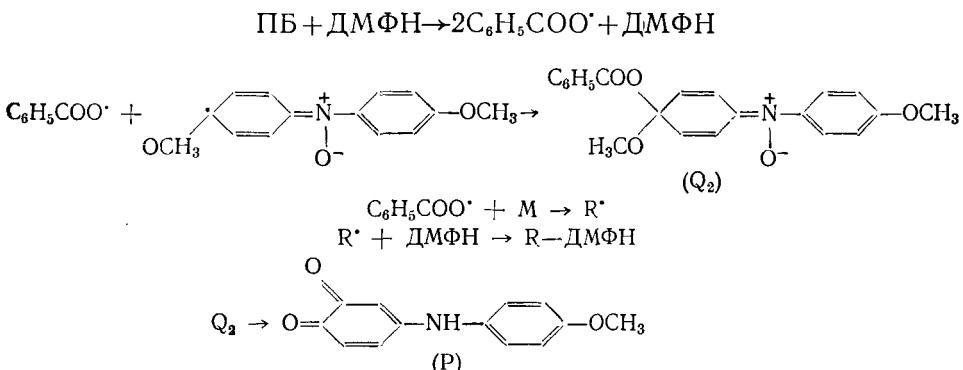


Эффективные константы скорости распада связанного в комплекс ПБ в стироле равны примерно 10^2 дм³/моль·с, а в метилметакрилате — $5 \cdot 10^3$ дм³/моль·с (60°C). Эффективная энергия активации распада составляет около 80 кДж/моль, что значительно ниже, чем в случае свободной молекулы инициатора (125 кДж/моль).

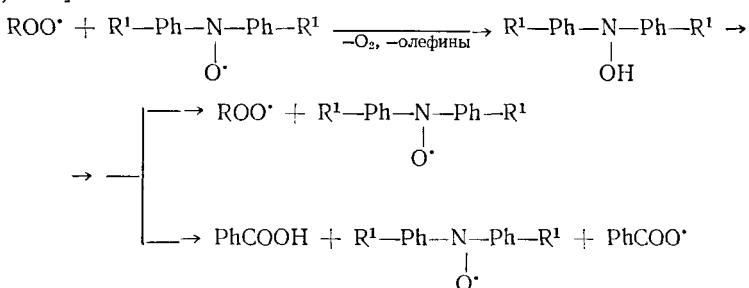
Таким образом, иминоксилы непригодны для определения скорости реакции зарождения цепи пероксидными инициаторами.

Существенные отличия в реакционной способности иминоксилов и ароматических нитроксилов [24, 142] приводят к их различному влиянию на кинетику полимеризации, инициированной пероксидами. Если роль иминоксилов сводится к ускорению распада ПБ (кроме, естественно, ингибирования), то азотокси (например, 4,4'-диметоксидифенилнитроксил (ДМФН)) при взаимодействии с ПБ образуют продукты не-

радикальной природы [143]. Реакция в мономерах протекает по еще более сложному, многоступенчатому механизму:



Вероятным ингибитором полимеризации является образующийся аминохинон (Р). Как следует из схемы, если в инертной атмосфере на одну молекулу ПБ расходуются два стабильных радикала, то в присутствии воздуха стехиометрия изменяется за счет регенерации арниитроксила [73, 128, 144]:



Изменение стехиометрии не приводит к новым кинетическим эффектам. По окончании периода индукции, вызванного присутствием аминохинона, полимеризация протекает с постоянной скоростью W_∞ , которая меньше скорости неингибиранной реакции W .

Радикально-цепной схеме полимеризации в присутствии аминохинона с учетом вторичного ингибиования соответствует уравнение [130]:

$$-\frac{1}{\varphi_t} - \ln(1 - \varphi_t) + (1 - \varphi_\infty^2) \ln \varphi_t + \varphi_\infty^2 \ln \left(\varphi_t - \frac{1}{\varphi_\infty^2} \right) = \frac{k_X}{k_p} \frac{W_\infty}{M} t + A$$

где $\Phi_t = W_t/W_\infty$, $\Phi_\infty = W_\infty/W$, A — постоянная. Значения констант ингибирования k_x для различных мономеров составляют 10^4 — 10^5 дм³/моль·с (60°С), а энергия активации реакции ингибирования равна 23 кДж/моль.

VI. АНИОН-РАДИКАЛЫ

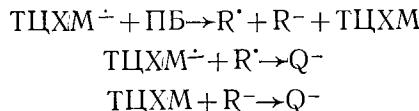
В отличие от нейтральных стабильных радикалов заряженные радикалы обычно инициируют ионную полимеризацию [145, 146]. Инициирующая активность анион-радикалов зависит от различия в электронном сродстве мономера и инициатора. Поэтому анион-радикалы, образованные из соединений с очень высоким сродством к электрону, могут оказаться неспособными к инициированию анионной полимеризации.

Имея избыточный электрон, анион-радикалы чаще всего обладают донорными свойствами и принимают участие в различных реакциях с переносом заряда.

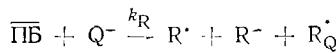
Влияние анион-радикалов на полимеризацию виниловых мономеров, протекающую по радикальному механизму, было исследовано на примере действия солей тетрацианхинодиметана, которые в растворе диссоциируют с образованием анион-радикала тетрацианхинодиметана (TЦХМ^{\cdot}). При инициировании полимеризации пероксидом бензоила

введение в раствор литиевой соли тетрацянхинодиметана (Li TЦХМ) приводит к резкому ускорению полимеризации и снижению молекулярной массы полимера. Увеличение скорости наблюдалось только в тех случаях, когда концентрация соли не превышала концентрацию пероксида более, чем в 2 раза, а наибольшая скорость процесса достигалась при равном содержании Li TЦХМ и ПБ [147—150].

На основе исследований кинетики полимеризации и взаимодействия ПБ и TЦХМ^{\pm} показано, что между анион-радикалом и молекулой пероксида происходит процесс одноэлектронного переноса с последующими реакциями между образующимися нейтральным TЦХМ и бензоатным анионом (R^-), а также бензоатным радикалом (R') и еще одним анион-радикалом TЦХМ^{\pm}



Эти реакции протекают с высокой скоростью еще до начала полимеризации. Инициирующие радикалы образуются при окислительно-восстановительном взаимодействии интермедиатов с непрореагировавшими молекулами ПБ ($\overline{\text{ПБ}}$):



Инициирование полимеризации под действием системы ПБ— Li TЦХМ происходит в несколько десятков раз быстрее, чем в результате термического распада ПБ.

Если начальная концентрация Li TЦХМ больше удвоенной концентрации пероксида, то в реакционной среде остаются свободные анион-радикалы TЦХМ^{\pm} , которые ингибируют полимеризацию.

Исследование реакций различных органических пероксидов с анион-радикалом TЦХМ^{\pm} показало, что в соответствии с предложенным механизмом анион-радикал взаимодействует лишь с теми пероксидами, которые обладают достаточно высокой электроноакцепторной способностью (пероксиды бензоила, лаурила). В противном случае TЦХМ^{\pm} только ингибирует полимеризацию (пероксид кумила). В присутствии пероксида лаурила, акцепторная способность которого ниже, чем ПБ, скорость инициирования полимеризации уменьшается.

Инициирование полимеризации системой пероксид — анион-радикал TЦХМ^{\pm} характеризуется небольшой энергией активации (~ 40 кДж/моль), что позволяет проводить реакцию с высокой скоростью при относительно низкой температуре.

Впервые возможность анион-радикалов выступать в роли ингибиторов радикальной полимеризации была показана на примере анион-радикальной соли 7,7,8,8-тетрацянхинодиметана с диметилвалогеном [151]. Оказалось, что TЦХМ^{\pm} эффективно ингибирует полимеризацию стирола, эфиров акриловой и метакриловой кислот и акрилонитрила, демонстрируя ярко выраженные индукционные периоды [152]. Установлено, что TЦХМ^{\pm} взаимодействует не только с активными радикалами, ингибируя полимеризацию, но и с молекулами мономера, что приводит к зарождению новых активных центров, которые сразу же обрываются на анион-радикалах. Такое дополнительное инициирование вызывает относительное сокращение периодов индукции с ростом концентрации ингибитора. Константа скорости дополнительного инициирования k_a существенно зависит от природы мономера и уменьшается в ряду: стирол $>$ метилметакрилат $>$ метилакрилат.

Анион-радикальные комплексы в растворе диссоциируют по-разному в зависимости от природы катиона, концентрации, состава среды и температуры. В общем случае анион-радикалы TЦХМ^{\pm} находятся в растворе в виде как свободных анионов, так и ионных пар, обладающих различной реакционной способностью. Показано, что дополнительное инициирование вызывают анион-радикалы TЦХМ^{\pm} , которые находятся в растворе в виде ионных пар с катионом, в то время как в реакции инги-

бирования более активны свободные анион-радикалы [153]. Изменение состава реакционной среды влияет на степень диссоциации комплексов ТЦХМ[±] и, следовательно, на вклад дополнительного инициирования в общую кинетику процесса. В результате длительность ингибиования полимеризации анион-радикалами ТЦХМ[±] определяется не только соотношением между концентрацией ингибитора и скоростью инициирования, но и факторами, влияющими на степень диссоциации анион-радикальных солей.

Зависимость длительности индукционного периода полимеризации стирола от концентрации ТЦХМ[±] имеет довольно сложный характер и определяется уравнением [152]:

$$\tau = [2k_{\text{pac}}f\alpha(1-\gamma)]^{-1} \ln \left\{ 1 - \alpha(1-\gamma) \frac{[X]_0}{[I]_0} \right\}$$

где $\alpha = k_{\text{u}}[M]/k_{\text{pac}}f$, k_{u} — константа скорости реакции дополнительного инициирования полимеризации ионными парами анион-радикала ТЦХМ[±], k_{pac} — константа скорости реакции распада инициатора, f — эффективность инициирования, $[I]_0$ и $[X]_0$ — начальные концентрации инициатора (в указанной работе — ДАК) и анион-радикальной соли ТЦХМ.

В результате протекания реакции дополнительного инициирования зависимость скорости ингибиранной полимеризации от времени уже не подчиняется уравнению Багдасарьяна — Бемфорда [3], а описывается более сложным выражением [151]:

$$-2 \ln(\varphi_t - \theta) - \left(\frac{1}{\theta} - 1 \right) \ln(1 - \varphi_t) + \left(\frac{1}{\theta} + 1 \right) \ln(1 - \varphi_t) + \\ + 0,5 \left(\frac{1}{\theta^2} - 1 \right) \ln \left| \frac{\varphi_t - \theta}{\varphi_t + \theta} \right| = \frac{k_x}{k_p} \frac{W_\infty}{M} \left(\frac{1}{\theta} - \theta \right) t + \text{const}$$

где $\theta = k_u[M]/k_x[R]_\infty$, $\varphi_t = W_t/W_\infty$, W_t — скорость полимеризации в момент t , W_∞ и $[R]_\infty$ — стационарные скорость и концентрация полимерных радикалов.

Графическая зависимость приведенной скорости полимеризации (φ_t) от времени имеет вид *s*-образной кривой с точкой перегиба. Параметр θ определяют по величине приведенной скорости полимеризации в этой точке $\varphi_{\text{пп}}$ по уравнению:

$$\theta^3 - \frac{2\varphi_{\text{пп}}}{1 + \varphi_{\text{пп}}^2} \theta^2 - \frac{3\varphi_{\text{пп}}^4 - \varphi_{\text{пп}}^2}{1 + \varphi_{\text{пп}}^2} \theta - \frac{\varphi_{\text{пп}}^5 - 2\varphi_{\text{пп}}^3 - \varphi_{\text{пп}}}{1 + \varphi_{\text{пп}}^2} = 0$$

Константы ингибиования k_x/k_p равны 10^3 — 10^4 и изменяются в широких пределах в зависимости от природы катиона, растворителя, мономера и температуры. Кроме того, они уменьшаются с увеличением концентрации ингибитора, тогда как константы дополнительного инициирования k_u увеличиваются.

Взаимодействие анион-радикалов ТЦХМ[±] с макрорадикалами происходит по различным механизмам. Наряду с присоединением, возможна передача электрона от анион-радикала к макрорадикалу с более выраженным акцепторными свойствами. Ингибиование по механизму передачи электрона наиболее вероятно при полимеризации мономеров, полимерные радикалы которых обладают более высоким электронным сродством, т. е. скорость реакции возрастает в ряду мономеров: стирол < метилметакрилат < метилакрилат. В результате передачи электрона анион-радикал превращается в нейтральный ТЦХМ, который сам способен обрывать реакционные цепи или же, реагируя с электронодонорным растворителем (например, диметилформамидом), вновь превращаться в анион-радикал [152].

Таким образом, для ингибиования полимеризации метакриловых и, особенно, акриловых мономеров анион-радикалом ТЦХМ[±] характерны реакции регенерации ингибитора, что проявляется в удлинении периода индукции и изменении знака кривизны на графиках зависимости τ от $[X]$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
2. Гладышев Г. П. Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1964.
3. Багадасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
4. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
5. Gomberg M. Ber., 1900, B. 33, s. 3150.
6. Theilacker W., Ewald M. Naturwiss., 1943, B. 31, S. 302.
7. Mayo E. R., Gregg R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 1284.
8. Theilacker W., Schulz H., Baumgarten U., Drossler H. D., Konde W., Thater F., Uffmann H. Angew. Chem., 1957, B. 69, S. 322.
9. Ziegler K., Deparade W., Kuhlhorn H. Ann., 1950, B. 567, S. 157.
10. Кошкин Л. В., Мусабеков Ю. С. Возникновение и развитие представлений об органических свободных радикалах. М.: Наука, 1967, с. 215.
11. Russel K. F., Tobolsky A. V. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 395.
12. Кронгауз В. А., Багадасарьян Х. С. Докл. АН СССР, 1957, т. 114, с. 829.
13. Feng P., Mamula L. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 28, p. 507.
14. Hardwick T. J. J. Phys. Chem., 1964, v. 10, p. 339.
15. Zwiebel J., Bretton R. H. A. J. Ch. E. Journal, 1962, v. 66, p. 1611.
16. Matheson M. S., Auer E. E., Bevlacqua E. B., Hart E. J. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 1700.
17. I. Barlett P. D., Kwart H. Ibid., 1950, v. 72, p. 1051.
18. Синицына З. А., Багадасарьян Х. С. Журн. физ. химии, 1960, т. 34, с. 1110.
19. Bewinton J. C. J. Chem. Soc., 1956, p. 1127.
20. Tudos F., Furst V. Acta Chem. Acad. Sci. Hung., 1958, v. 15, p. 441.
21. Henglein A. Macromol. Chem., 1955, v. 15, p. 188.
22. Bawn C. E. H., Verdin D. Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, p. 815.
23. Hawthorn D. G., Solomon D. H. J. Macromol. Sci., 1972, v. 6A, p. 661.
24. Розанцев Э. Г., Шолле В. Д. Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979, с. 287.
25. Joshida H., Tsuski K., Hayashi K., Okamura S. Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto university, 1963, v. 41, p. 39.
26. Осуги Д., Сато М., Сасаки М. Ниппон кагаку дзасси, 1964, т. 85, с. 307; С. А., 1964, 61, 4181.
27. Osugi S., Sasaki N. Rew. Phys. Jap., 1964, v. 34, p. 65.
28. Hammond G. S., Sen J. N., Boozer C. E. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 3244.
29. Solomon D. H., Swift S. D. J. Pol. Sci., 1965, v. 3A, p. 3107.
30. Bengough W. J. Chem. and Ind., 1955, S. 599.
31. Barr W. J., Bengough W. J., Beweridge G., Park C. B. Europ. Polym. J., 1978, v. 14, p. 245.
32. Wiesner S., Mehnert P. Kolloid Z. und Z. Pol., 1973, B. 251, S. 607.
33. Курбатов В. А. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 1346.
34. Малышева Л. И., Дьячков А. И., Овчинникова Ю. И., Чувилин В. Б., Зубов В. П. Там же, 1982, т. 24А, с. 1535.
35. Braun D. Amer. Chem. Soc. Polym. Prep., 1967, v. 8, № 1, p. 683.
36. Braun D. J. Polym. Sci., C, 1968, № 24, p. 7.
37. Джодж М. В кн.: Полимеризация виниловых мономеров. М.: Химия, 1973, с. 157.
38. Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970, с. 90.
39. Rehak A., Tudos F. Europ. Polym. J., 1980, p. 241.
40. Tudos F., Berezhnikh T., Agori M. Acta Chem. Acad. Sci. Hung., 1960, v. 24, p. 91.
41. Braun D., Pesch G. Macromol. Chem., 1973, B. 164, S. 61.
42. Braun D., Pesch G. Ibid., 1973, B. 164, S. 75.
43. Kuhn R., Trischmann H. Monatsh. Chem., 1964, B. 95, s. 557.
44. Миура И., Нисигаки М., Киношида М. Когэ кагаку дзасси, 1968, т. 71, № 6, с. 739; С. А., 1968, v. 69, 67757.
45. Kinoshita M., Miura J. Macromol. Chem., 1969, B. 124, S. 211.
46. Neugebauer F. A. Monatsh. Chem., 1966, B. 97, № 3, S. 853.
47. Мисюра А. В., Полумбрюк О. М., Лозинский М. О., Марковский Л. Н. Докл. АН УССР, 1976, т. Б, № 12, с. 1105.
48. Дворко Г. Ф., Пономарева Э. А., Тарасенко П. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 6, с. 1312.
49. Ярмолюк Б. М., Полумбрюк О. М., Дворко Г. Ф. В сб.: Реакционная способность органических соединений. Тарту: Изд-во Тартусского ун-та, 1973, т. 10, № 4, с. 893.
50. Полумбрюк О. М., Ярмолюк Б. М. Нефтехимия, 1975, т. 15, № 2, с. 306.
51. Походенко А. Д. Феноксильные радикалы, Киев: Наук. думка, 1969, с. 103.
52. Nelsen S. F., Bartlett P. D. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 68, p. 143.
53. Green P. D., Adam W., Cantrill J. Ibid., 1961, v. 83, p. 3461.
54. Walling C., Waits H. P., Milovanovic J., Pappiannou C. B. Ibid., 1970, v. 92, p. 4927.
55. Ельнинский А. П., Коротенко В. И. Вестн. Белорусского ун-та, 1975, сер. 2, № 1, с. 77.
56. Bartlett P. D., Funahasi T. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 2596.
57. Pryor W. A., Masashi J., Newhome G. P. Ibid., 1977, v. 99, p. 6003.
58. Bevington J. C., Ghenem N. A. J. Chem. Soc., 1956, v. 2, p. 3506.

59. Tudos F., Bereznikh T., Azori M. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1960, v. 24, № 1, p. 91.
 60. Simonyi M., Tudos F., Heidt J. Magyar kem. tol., 1965, v. 71, № 12, p. 524.
 61. Зайцев Ю. С., Анисимова Л. М. Докл. АН УССР, 1977, № 11, с. 988.
 62. Szafrko J., Manczyk K. Makromol. Chem. Rapid. Commun., 1980, v. 1, p. 327.
 63. Ratzsch M., Hayer R., Steinert V., Arnold M. Acta Polym., 1979, v. 30, p. 643.
 64. Розанцев Э. Г., Лебедев О. Л., Казарновский С. Н. Открытие СССР № 248 (1959); Бюл. изобр., 1982, № 8.
 65. Rozantsev E. G. Free nitroxyl radicals. N. Y.—L.: Plenum Press, 1970.
 66. Розанцев Э. Г., Нейман М. Б., Лихтенштейн Г. И. А. с. СССР 166133; (1962); Бюл. изобр., 1963, № 21.
 67. Розанцев Э. Г., Криницкая Л. А., Троицкая Л. С. Хим. Пром-сть, 1964, № 3, с. 20.
 68. Розанцев Э. Г., Нейман М. Б. Тез. докл. конф. по старению и стабилизации полимеров. М.: 1964.
 69. Нейман М. Б., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964, № 7, с. 1178.
 70. Хлопянкина М. С., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Васильева А. Г. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 394.
 71. Ясина Л. Л., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А., Скрипко Л. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 8, с. 1481.
 72. Matisova-Rychla A., Karpukhin O. N., Pokholok T. O. Photochem. Photobiol., 1973, v. 18, p. 303.
 73. Thomas J. R., Tolman C. A. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 2930.
 74. Корицкий А. Т., Луковников А. Ф. Докл. АН СССР, 1962, т. 147, с. 1126.
 75. Калашникова Л. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Розанцев Э. Г., Скрипко Л. А. Пласт. массы, 1966, № 7, с. 10.
 76. Шапиро А. Б., Осипова А. В., Скрипко Л. А., Разумовский С. Д., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 5, с. 1086.
 77. Forrester A. R., Thomson R. H. Nature, 1964, v. 203, p. 741.
 78. Ковтун Г. А., Голубев В. А., Александров А. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 4, с. 793.
 79. Плисс Е. М., Александров А. Л., Могилевич М. М. Там же, 1977, № 6, с. 1441.
 80. Muragata K., Moritura S., Yoshioka T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 1640.
 81. Нейман М. Б., Криницкая Л. А., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 11, с. 2055.
 82. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 2313.
 83. Тавадян Л. А., Маслов С. А., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. Журн. физ. химии, 1977, № 6, с. 1301.
 84. Судник М. В., Романцев М. Ф., Шапиро А. Б., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 12, с. 2813.
 85. Некипелова Т. Д., Гагарина А. Б. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 626.
 86. Rozantsev E. G. II Intern. Symp. on organic Free Radicals., Aix-en-Provence, 1977.
 87. Dagonneau M., Ivanov V. B., Rozantsev E. G., Sholle V. D., Kogan E. S. J. Macromol. Sci., 1982—1983, v. C22, p. 169.
 88. Шляпников Ю. А., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед., 1979, т. 21Б, с. 521.
 89. Solomon D. Australian OCCA Proc. and News, 1981, v. 18, № 11, p. 4, 8.
 90. Griffiths P. G., Rizzardo E., Solomon D. H. J. Makromol. Sci., 1982, v. 17A, p. 45.
 91. Moad G., Rizzardo E., Solomon D. H. Ibid., 1982, v. 17A, p. 51.
 92. Cuthberson M. J., Rizzardo E., Solomon D. H. Polym. Bull., 1982, v. 6, p. 647.
 93. Moad G., Rizzardo E., Solomon D. H. Macromolecules, 1982, v. 15, № 3, p. 909.
 94. Moad G., Rizzardo E., Solomon D. H. Makromol. Chem. Rapid Commun., 1982, v. 3, № 8, p. 533.
 95. Solomon D. H., Cuthberson M. J., Griffiths P. G., Hawthorn D. G., Moad G., Rizzardo E., Serelis A. K. Int. Union Pure and Appl. Chem., XXVIII Macrom. Symp., Amherst, Mass. 1982, v. 5, 1, p. 116.
 96. Rizzardo E., Serelis A. K., Solomon D. H. Austral. J. Chem., 1982, v. 35, p. 2013.
 97. Самвелян А. Л., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Гаспарян Т. Н. Арм. хим. журн., 1970, т. 23, № 7, с. 659.
 98. Рубан Л. В., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Коханов Ю. В. Высокомолек. соед., 1966, т. 8А, с. 1642.
 99. Розанцев Э. Г., Голубев В. А., Нейман М. Б., Коханов Ю. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 3, с. 572.
 100. Розанцев Э. Г., Голубев В. А., Нейман М. Б. Авт. свид. СССР 175504 (1964); Бюл. изобр., 1965, № 20.
 101. Розанцев Э. Г. Теорет. и эксперим. химия, 1966, т. 2, № 3, с. 415.
 102. Рубан Л. В., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б. Высокомолек. соед., 1967, т. 9А, № 7, с. 1559.
 103. Жуллин В. П., Сташина А. Г., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 7, с. 1511.
 104. Жуллин В. П., Сташина А. Г. Там же, 1977, № 11, с. 2586.
 105. Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1289.
 106. Moad G., Rizzardo E., Solomon D. H. Polym. Bull., 1982, v. 6, p. 589.
 107. Курбатов В. А., Лукьянов Е. Н., Аллилуева Р. А., Борейко Н. П. Высокомолек. соед., 1983, т. 25Б, с. 4.
 108. Нейман М. Б., Карапетян Н. Г., Тарзанян А. С., Любимова А. Н., Розанцев Э. Г. Там же, 1966, № 7, с. 1237.
 109. Розанцев Э. Г., Павелко Г. Ф. Там же, 1967, т. 9Б, № 12, с. 866.

110. Drefahl G., Morhold H. H., Hofmann K. D. J. Pract. Chem., 1968, v. 37, p. 137.
111. Azori M., Tüdös F., Rockenbauer A., Simon P. React. Kinet. and Catal. Letters, 1978, v. 8, p. 137.
112. Azori M., Tüdös F. Europ. Polym. J., 1980, v. 16, p. 425.
113. Zhu Lisi, Pau Zhensoao, Li Jiliang, Su Pinlo, Sheu Dekang. G. T. Polym. Commun., 1982, № 5, p. 388.
114. Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А., Степухович А. Д., Скрипко Л. А. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, № 3, с. 672.
115. Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 2187.
116. Плюснин А. Н., Чирков А. С. Теоретич. и эксперим. химия, 1966, т. 2, с. 777.
117. Савинова И. В., Курилова А. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1971, т. 197, с. 355.
118. Гальперина Н. И., Гугунава Т. А., Хромов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Высокомолек. соед., 1975, т. 17А, с. 1455.
119. Малахов А. И., Сухов В. Д., Королев Г. В., Могилевич М. М., Голиков И. В. Там же, 1976, т. 18А, № 10, с. 2166.
120. Акопян Р. М., Бейлерян И. М., Баяджян А. З. Арм. хим. журн., 1975, т. 28, с. 522.
121. Szafrko J., Manozyk K. Makromol. Chem., Rapid Commun., 1980, v. 1, p. 449.
122. Nagelmann H. J., Ouegeert T. Ibid., 1981, v. 2, p. 719.
123. Баёрис Г. И., Алишаускене Т. М., Славницкая Н. М., Эльсон В. Г., Егоров В. А. Высокомолек. соед., 1981, т. 23Б, с. 86.
124. Коршак В. В., Сайд-Галиев Э. Е., Ашхотова Л. М., Полякова А. М., Павлова С. А. Там же, 1983, т. 25Б, с. 668.
125. Южакова О. А., Фурман В. М., Герасимов Г. Н., Абкин А. Д. Там же, 1983, т. 25Б, с. 454.
126. Розанцев Э. Г. Авт. свид. СССР 166032; (1962); Бюл. изобр. 1963, № 21.
127. Miura Y., Masuda S., Kinoshita M. Makromol. Chem., 1972, B160, S. 243.
128. Brownlie J. T., Ingold K. U. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 2427.
129. Шляпников Ю. А., Монахова Т. В., Гапонова И. С. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 875.
130. Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А., Кожевников Н. В., Степухович А. Д., Трубников А. В. Там же, 1975, т. 17А, с. 1671.
131. Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Степухович А. Д., Рафиков Э. А. Там же, 1976, т. B18Ж, с. 419.
132. Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Рафиков Э. А., Степухович А. Д., Томашук В. И. Там же, 1978, т. 20А, с. 2248.
133. Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Степухович А. Д. Там же, т. 18Б, с. 733.
134. Low H., Paterson J., Tedder J., Walton J. J. Amer. Chem. Soc. Chem. Commun., 1977, p. 171.
135. Плисс Е. М., Александров А. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 4, с. 753.
136. Бейлерян Н. М., Согомонян Б. П., Чалтыкян О. А. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 1131.
137. Кавун С. М., Буяченко А. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, № 8, с. 1483.
138. Рыков С. В., Шолле В. Д. Там же, 1971, № 10, с. 2351.
139. Карташева З. С., Касацкина О. Т., Гагарина А. Б., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 4, с. 885.
140. Moad G., Rizzardo E., and Solomon D. H. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 1165.
141. Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Степухович А. Д. Высокомолек. соед., 1983, т. 25Б, с. 495.
142. Буяченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. с. 150.
143. Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Степухович А. Д. Высокомолек. соед., 1983, т. 25А, с. 2150.
144. Chalfout G. R., Perkins H. J. J. Chem. Soc., 1971, p. 245.
145. Гейлорд Н. Д. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 1067.
146. Мак-Келанд В. И. Там же, 1966, т. 35, с. 508.
147. Кожевников Н. В., Степухович А. Д. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, № 4, с. 872.
148. Степухович А. Д., Кожевников Н. В., Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А. Авт. свид. СССР 602508 (1977); Бюл. изобр., 1978, № 14.
149. Кожевников Н. В., Степухович А. Д. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 963.
150. Кожевников Н. В. В сб.: Исследования по оптике, химической и ядерной физике. Саратов: Изд-во СГУ, 1980, с. 54.
151. Степухович А. Д., Кожевников Н. В., Леонтьева Л. Т. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 1522.
152. Кожевников Н. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Саратов: Изд-во СГУ им. Н. Г. Чернышевского, 1977.
153. Кожевников Н. В. В сб.: Химия и биология народному хозяйству. Саратов: Изд-во СГУ, 1979, с. 42.
154. Маслов С. А., Блюмберг Э. А., Розанцев Э. Г. Авт. свид. СССР 429055 (1974); Бюл. изобр., 1974, № 19.
155. Трубников А. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Саратов: Изд-во СГУ им. Н. Г. Чернышевского, 1982.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности,
Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского