

С. Д. СТАВРОВА, И. П. ЧИХАЧЕВА, О. И. НЕПОГОДИНА, В. П. МИСИНА,  
академик С. С. МЕДВЕДЕВ

**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ,  
ИНИЦИИРОВАННОЙ КОМПЛЕКСАМИ ТРЕТИЧНЫХ  
АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРАМИ**

Как было показано в работах <sup>(1, 2)</sup>, комплексы с переносом заряда (к.п.з.), образованные третичными аминами с производными карбоновых кислот, инициируют радикальную полимеризацию виниловых соединений. Иницирующим радикалом является углеводородный радикал, образующийся при распаде к.п.з. Известно, что полярность среды существенным образом влияет на образование и распад комплексов с переносом заряда <sup>(3)</sup>. В работе <sup>(4)</sup> было установлено, что скорость полимеризации, инициированной комплексами диметиланилина (ДМА) с электроноакцепторами, зависит от диэлектрической постоянной среды ( $D_n$ ), причем характер зависимости определяется природой компонентов комплекса.

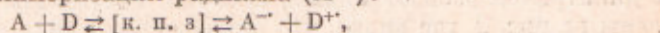
В настоящей работе исследовалась полимеризация метилметакрилата (ММА) и стирола (СТ), инициированная комплексами более сильного, чем ДМА, донора—тетраметил-пара-фенилендиамина (ТМПД) с ангидридами карбоновых кислот. Выбор в качестве электронодонорного компонента тетраметил-пара-фенилендиамина определялся тем, что в полярных средах комплексы распадаются на ион-радикалы. Это позволяло сравнивать закономерности образования и распада комплексов с полимеризацией в их присутствии в различных средах.

Взаимодействие ТМПД с акцепторами: бензойным (БА) и фталевым (ФА) ангидридами и распад комплексов изучались спектрофотометрическим методом на приборах СФ-4А и СФ-10 в кварцевых кюветах толщиной 10 мм в отсутствие кислорода воздуха. Кинетику полимеризации исследовали dilatометрическим способом, молекулярные веса полимеров определяли вискозиметрически из бензольных растворов. Влияние полярности среды на скорость полимеризации изучалось в присутствии бинарных смесей растворителей (полярный — неполярный).

Все применяемые растворители: гексан, бензол, ацетонитрил (АЦН), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАцА), мономеры и компоненты инициирующих систем тщательным образом очищались и высушивались по известным методикам.

При изучении взаимодействия ТМПД с ангидридами кислот (БА и ФА) в полярных средах оказалось, что, кроме полосы к.п.з., в электронных спектрах поглощения появляется новая полоса с  $\lambda_{max}$  при 575 и 620 мμ, что характерно для катион-радикала ТМПД. Концентрация катион-радикала амина растет с увеличением диэлектрической постоянной среды, что видно из данных табл. 1.

Поскольку по схеме инициирования полимеризации в присутствии к.п.з. с ростом концентрации катион-радикала амина увеличивается и концентрация инициирующего полимеризацию радикала ( $A^{\cdot+}$ ):



то при переходе к полярным средам следовало ожидать и увеличения скорости полимеризации, как это имело место для комплексов ДМА с хлорангидридами кислот <sup>(4)</sup>.

Распад к. п. з. в полярных средах

Растворитель	Диэлектрическая постоянная, $D_K$	Концентрация катион-радикала амина, мол/л ( $\lambda = 575$ м $\mu$ ) в системах		
		(ТМПД + БА) · 10 <sup>4</sup>	(ТМПД + ФА) · 10 <sup>4</sup>	(ТМПД + ТХФА) · 10 <sup>4</sup>
Бензол	2,27	Нет распада к. п. з.		
ДМФА: бензол-1:4 (об.%)	6,25	0,61	—	—
ДМФА: бензол-1:1 (об.%)	14,8	1,25	—	—
ДМФА	36,5	1,4	2,8	4,53
АЦН	38,5	1,5	3,0	5,62
ДМАцА	48,5	1,8	3,1	—

Однако в случае применения в качестве инициатора комплексов БА — ТМПД и ФА — ТМПД увеличение диэлектрической постоянной среды (за счет прибавления к бензолу ДМФА и ДМАцА соответственно) приводит, наоборот, к снижению скорости полимеризации ММА, что не согласуется со схемой распада к.п.з. и увеличением концентрации радикалов в полярных средах. Определение молекулярных весов образующихся полимеров показало, что при переходе к полярным средам с уменьшением скорости полимеризации снижаются и молекулярные веса полимеров (см. рис. 1), что,

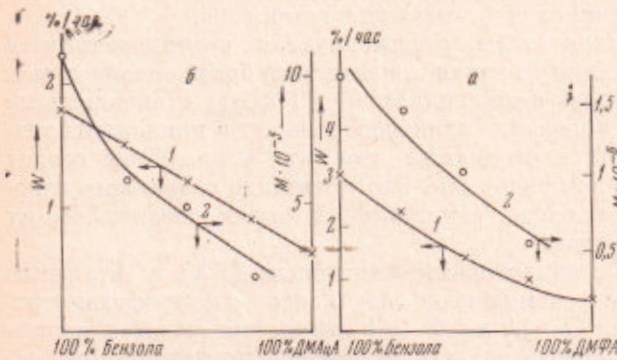


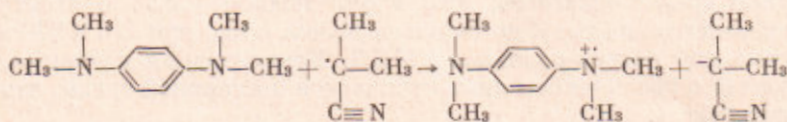
Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ММА при 60° (1) и молекулярных весов полимеров (2) от полярности среды в присутствии систем: а — [БА] = [ТМПД] = 0,05 мол/л; б — [ФА] = [ТМПД] = 0,05 мол/л

по-видимому, объясняется ингибированием полимеризации этого процесса в присутствии системы ТМПД — ангидрид в полярных средах.

В литературе имеются данные о взаимодействии третичных ароматических аминов с радикалами (5, 6).

В настоящей работе было показано, что и тетраметил - парафенилендиамин взаимодействует с радикалами, образующимися при распаде динитрила азоизо-

масляной кислоты (ДН). При нагревании смеси (ДН + ТМПД) в растворе бензола в электронных спектрах поглощения возникает полоса, характерная для катион-радикала ТМПД, т. е. амин реагирует с радикалами по схеме:



Взаимодействие ТМПД с радикалами было подтверждено полимеризацией стирола в присутствии ДН с добавками амина, который не реагирует с динитрилом азоизомаляной кислоты. Результаты этих опытов представлены на рис. 2, где видно, что прибавление амина в реакционную систему приводит к снижению скорости полимеризации и уменьшению молекулярных весов полимеров. Аналогичное уменьшение скорости полимеризации метилметакрилата и молекулярных весов полимеров с увеличением кон-

центрации амина наблюдалось в присутствии систем ТМПД + БА и ТМПД + ФА (зависимость скорости от концентрации амина имеет экстремальный характер с максимумом при концентрации ТМПД, равной 0,1 мол/л).

В настоящей работе была оценена константа образования комплексов ТМПД с ангидридами спектрофотометрическим методом в растворе бензола и диметилформамида. Поскольку оптическая плотность растворов комплексов зависит от константы образования комплекса  $K_p$ , можно определить произведение  $K_p \epsilon$  (где  $\epsilon$  — коэффициент экстинкции комплекса при данной длине волны, величина постоянная и практически не зависит от растворителя<sup>(4)</sup>). Эти произведения равны:

Система	БА + ТМПД ( $\lambda$ 395 м $\mu$ )	ФА + ТМПД ( $\lambda$ 460 м $\mu$ )
Бензол	123	89
ДМФА	340	90

Как видно, произведение  $K_p \epsilon$  для обоих комплексов больше в растворе бензола, т. е. константа образования комплексов ТМПД — БА и ТМПД —

ФА уменьшается при переходе к полярным средам, сдвигая равновесие в сторону исходных компонентов. В связи с этим значительное количество амина находится в свободном состоянии и может реагиро-

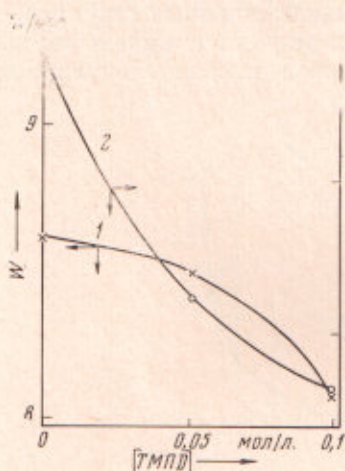


Рис. 2. Влияние концентрации ТМПД на скорость полимеризации стирола (1) и величину молекулярных весов полимеров (2) в присутствии ДН. ( $t = 60^\circ$ ,  $[ДН] = 0,1$  мол/л)

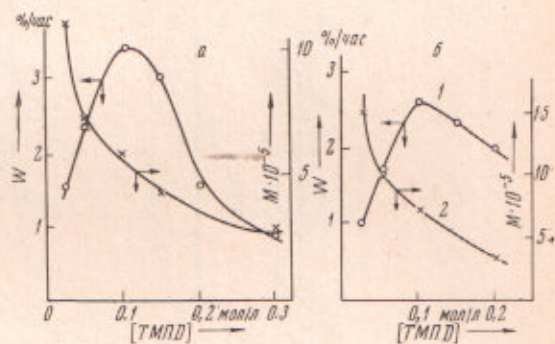


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации ММА в растворе ДМФА + бензол (1 : 1) при  $60^\circ$  (1) и молекулярных весов полимеров (2) от концентрации ТМПД при постоянных концентрациях ангидрида: а —  $[ФА] = 0,05$  мол/л, б —  $[БА] = 0,05$  мол/л

вать с радикалами, ингибируя процесс полимеризации, что особенно проявляется в полярных средах.

Такое anomальное поведение систем БА — ТМПД и ФА — ТМПД в процессе полимеризации, не подчиняющееся схеме распада к.п.з. в полярных средах, объясняется природой амина: ТМПД, являясь сильным электронодонором, взаимодействует с радикалами, ингибируя полимеризацию, что не наблюдается в случае комплексов с диметиланилином<sup>(1)</sup> (потенциал ионизации ДМА 7,3 эв; ТМПД 6,5 эв).

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
4 V 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Б. Гольштейн, Кандидатская диссертация, М., 1969. <sup>2</sup> С. Б. Гольштейн, С. Д. Ставрова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 10А, 657 (1968). <sup>3</sup> G. Briegleb, J. Czekalla, Angew. Chem., 72, 401 (1960). <sup>4</sup> С. Д. Ставрова, И. П. Чихачева и др., ДАН, 188, 852 (1969). <sup>5</sup> F. Volker, Chem. Ber., 88, 1697 (1955). <sup>6</sup> K. H. Hausser, Naturwiss., 46, 597 (1959).