

УДК 678.01:54

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ
С АМИНАМИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

*A. M. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Р. Р. Одинцова,
A. A. Берлин*

Ароматические амины широко применяют при ингибиции процессов окисления и полимеризации. Обычно ингибирующее действие аминов связывают с реакцией передачи аминного атома водорода [1, 2], однако некоторые авторы [3, 4] допускают присоединение радикалов к ароматическому кольцу амина.

Работа посвящена исследованию реакций полимерных свободных радикалов с первичными (анилин, тритрет.бутиланилин, бензиламин), вторичными (дифениламин, карбазол, фентиазин) и третичными (диметиланилин, трифениламин) ароматическими аминами в твердой фазе при температурах от -180 до 20° . Методика работы та же, что и ранее при изучении взаимодействия макрорадикалов с мономерами, алкилбензолами, меркаптанами, фенолами и другими соединениями [5—9]. Метод деструкции полимеров в замороженных растворах дает возможность установить направление реакции и сравнить между собой реакционную способность различных аминов и макрорадикалов.

Полимерные радикалы получали механической деструкцией полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС), поливинилацетата (ПВА), поли- α -метилстиrolа (ПМС). Полимеры очищали переосаждением, карбазол — возгонкой, фентиазин и трифениламин — перекристаллизацией, анилин и диметиланилин — вакуумной перегонкой в токе аргона. Дифениламин (ч.д.а.) и бензиламин (ч.) использовали без дополнительной очистки. Тритрет.бутиланилин был синтезирован в ИХФ АН СССР А. А. Володькиным. 2—5%-ные растворы полимеров в аминах диспергировали в вакууме или на воздухе. В вакууме с растворителем реагировали алкилзамещенные макрорадикалы (R^\bullet), а на воздухе — перекисные радикалы (ROO^\bullet), образующиеся в результате присоединения молекулы кислорода к полимерным радикалам в процессе диспергирования.

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР некоторых азотных и азотокислых радикалов

Радикал	A	a_N	B	$a_{H(NH)}$	$a_{H(o)}$	$a_{H(n)}$	$a_{H(m)}$	Литература
I	19 ± 2			13 ± 2	$6,5 \pm 0,5$	13 ± 2		
II	17 ± 1	$6,8^*$	$9,5$	$11,9^*$	—		$1,9^*$	[20, 21]
III	$18,5 \pm 1$	$9,4^*$	$6,2$	—	$1,8^*$	$1,8^*$	$0,74^*$	[10]
IV	$18,5 \pm 1$			—	6 ± 1	6 ± 1		—
V	16 ± 1			—				
VI	$18,5 \pm 1$	$9,5^*$	$6,7$	—	$1,9^*$	$1,9^*$	$0,8^*$	[11]
		$10,8^*$	$6,1$	—	—	—	—	[12]

Примечание. Звездочкой отмечены значения, взятые из литературных источников, приведенных в последнем столбце.

Спектры ЭПР продуктов реакции показаны на рис. 1—3.

Тритрет.бутиланилин, анилин. Спектр продуктов реакции в тритрет.бутиланилине (рис. 1, а) состоит из двух сигналов: квадруплета с расстоянием между линиями 15 ± 1 гс и синглета шириной 10 гс. В анилине (рис. 1, б) также можно выделить два сигнала: спектр из 13 компонент СТС (расстояние между крайними линиями 80 гс) и синглет шириной 10 гс.

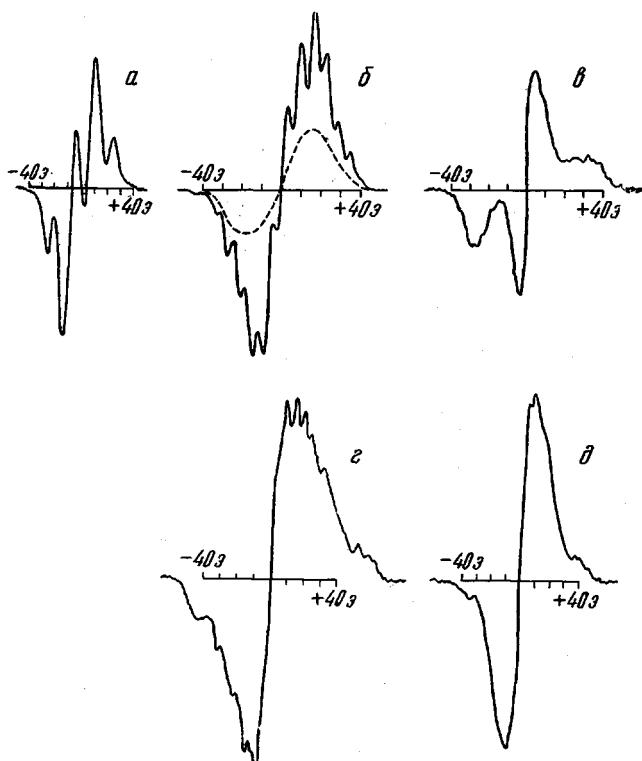
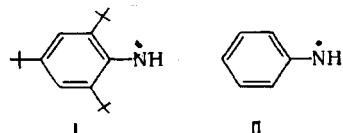


Рис. 1. Спектры ЭПР в твердых растворах полимеров в некоторых аминах после диспергирования при $\sim -180^\circ$:

а — ПС в тритрет.бутиланилине (воздух); б — ПММА в анилине (воздух) (пунктирной линией обозначен спектр после прогрева радикалов до -78°); в — ПС в анилине (вакуум) после прогрева до температуры плавления раствора; г — ПММА в диметиланилине (воздух), 40 мин, при -130° , д — ПС в бензиламине (вакуум)

риной 30—35 гс; аналогичные спектры в анилине были зарегистрированы ранее [9]. При прогревании образца на воздухе сигнал из 13 компонент исчезает при -100° , а синглет — при -78° ; в вакууме наряду с падением интенсивности сигнала в 2—3 раза наблюдали превращение спектра в анизотропный триплет (рис. 1, в), устойчивый до температуры плавления раствора.

Можно предположить, что квадруплет в тритрет.бутиланилине и спектр из 13 компонент в анилине принадлежит соответственно радикалам:



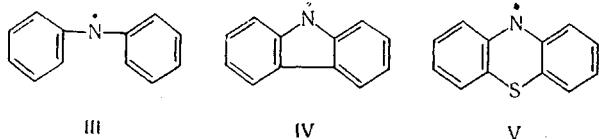
Параметры спектров этих радикалов приведены в табл. 1. Природа одиночных сигналов ЭПР осталась нерасшифрованной. Анизотропный триплет (рис. 1, в) принадлежит, по-видимому, продуктам вторичных реакций анильных радикалов — радикалам со свободной валентностью на атоме азота.

Бензиламин. На рис. 1, *δ* приведен спектр ЭПР свободных радикалов, возникающих при диспергировании растворов ПС в бензиламине в вакууме. Спектр продуктов реакции представляет собой одиничный сигнал со следами неразрешенной СТС, по краям видны линии спектра непрореагировавших полистирольных радикалов. Диспергирование растворов на воздухе приводит к возникновению сигнала перекисных радикалов. Спектр продуктов реакции в бензиламине почти не разрешен, поэтому однозначно определить направление реакции нельзя. Однако

со следами неразрешенной СТС, по краям видны линии спектра непрореагировавших полистирольных радикалов. Диспергирование растворов на воздухе приводит к возникновению сигнала перекисных радикалов. Спектр продуктов реакции в бензиламине почти не разрешен, поэтому однозначно определить направление реакции нельзя. Однако

очевидно, что свободная валентность локализована на атоме углерода. В этом случае можно допустить разрыв слабой C—N-связи и образование бензильных радикалов или отрыв H-атома от метиленовой группы, что должно привести к возникновению радикала $C_6H_5\dot{C}HNH_2$.

Дифениламин, карбазол, фентиазин. Спектры на рис. 2 соответствуют радикальным продуктам взаимодействия макрорадикалов (алкилзамещенных и перекисных) со вторичными аминами. Все спектры обладают сходной структурой и принадлежат азотным радикалам:



Параметры спектров этих радикалов приведены в табл. 1; там же указаны литературные данные для спектров дифенилазотных радикалов в жидкой фазе [10].

Спектры радикалов III—V в твердой фазе представляют собой асимметричные триплеты, крайние компоненты уширены сильнее, чем центральная, что приводит в искажению истинного соотношения интенсивности компонент (1 : 1 : 1). Спектр ЭПР в карбазоле близок к дифенилазотному триплету, но на нем видны следы СТС, вызванной, по-видимому, протонами фенильных колец. В фентиазине триплет несколько уже, что связано, очевидно, с присутствием в радикале атома серы.

Радикалы III—V характеризуются различной устойчивостью: в дифениламине они гибнут при -70° , в карбазоле — при 0° , а в фентиазине сохраняются длительное время при комнатной температуре.

Диметиламин и диметиламилини. Полимерные радикалы (алкилзамещенные и перекисные) реагируют при низких температурах (-180 — -100°) с диметиланилином. Спектр продуктов реакции (рис. 1, *г*) обладает плохо различимой СТС, расстояние между линиями 5—6 гс. Наиболее вероятно, что спектр принадлежит радикалам $C_6H_5\dot{N}(CH_3)_2$.

Трифениламин. На рис. 3 показаны спектры ЭПР в растворе ПММА в трифениламине. После диспергирования в вакууме при -180° спектр (рис. 3, *а*) соответствует радикалам ПММА, которые при низких температурах не реагируют ни с одним из исследованных аминов. При контакте с кислородом воздуха (температура -95°) макрорадикалы переходят в перекисную форму (рис. 3, *б*), суммарная концентрация радикалов при этом остается постоянной. При повышении температуры раствора

до $-20 - 0^\circ$ наблюдается взаимодействие ROO^{\cdot} с трифениламином (рис. 3, в, г), превращение спектра сопровождается падением интенсивности сигнала в 8–10 раз. Спектр продуктов реакции перекисных радика-

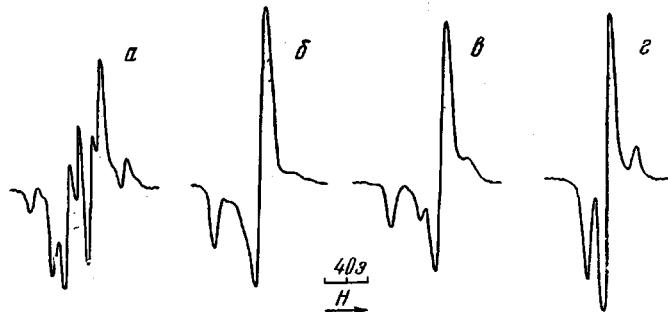
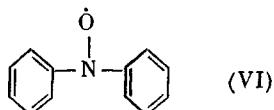


Рис. 3. Спектры ЭПР в 5%-ном растворе ПММА в трифениламине:

α — после диспергирования в вакууме при $\sim -180^\circ$; β — то же, после контакта с воздухом при -95° ; γ — 30 мин. при -20° ; δ — 10 мин. при 20° .
(Спектры записаны при разном усилении. Концентрация радикалов упала при переходе от б к г в 10 раз)

лов с трифениламином совпадает со спектром, присущим дифенилазотоксичным радикалам



в твердых матрицах (табл. 1).

Таким образом, в данном случае можно проследить последовательные стадии процесса: превращение R^{\cdot} в ROO^{\cdot} и далее в продукты реакции.

В табл. 1 собраны параметры спектров ЭПР радикальных продуктов реакции со свободной валентностью на атоме азота. Для азотных (а также азотокислых) радикалов в твердых матрицах характерна анизотропия сверхтонкого взаимодействия и g -фактора [12–18]. Анизотропия g -фактора для радикалов, приведенных в таблице, не превышает $5 \cdot 10^{-3}$. Величина А — расстояние между компонентами азотного триплета, характерного для радикалов в твердой фазе, — определена из экспериментальных данных. В тех случаях, где известно изотропное расщепление a_N , рассчитана величина В, введенная Лордом и Блиндером [13] для характеристики анизотропной составляющей СТС в твердых матрицах.

Таким образом, в первичных и вторичных аминах макрорадикалы способны отрывать аминный водород при низких температурах ($-180 - -130^\circ$). В бензиламине отрыв аминного водорода энергетически невыгоден, так как отсутствует выигрыш энергии, обусловленной резонансной стабилизацией радикала, и действительно он не зафиксирован; в результате реакции возникают либо радикалы $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNH}_2$, либо $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$. В третичных аминах при взаимодействии со свободными радикалами следует допустить разрыв слабых C—N-связей. Интересно, что недавно разрыв C—N-связей в третичных аминах наблюдали при действии перекисей [19]. Детальный механизм взаимодействия свободных радикалов с третичными аминами выявить не удалось; по-видимому, реакция перекисных радикалов с трифениламином многостадийная, и спектр г на рис. 3 принадлежит дифенилазотоксичным радикалам.

В реакциях со свободными радикалами в твердой фазе, так же как и в жидкой, наиболее активны вторичные амины. Константа скорости отрыва атома водорода k при $\sim -180^\circ$ перекисными радикалами превышает $10^{-4} \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$ (способ оценки величины k указан в [8]). Скорость отрыва атома водорода от анилина несколько ниже (табл. 2). Медленнее всего

реагируют со свободными радикалами третичные амины. При сравнении между собой реакционной способности макрорадикалов по отношению к одному и тому же амину можно составить следующий ряд реакционности: $\text{ROO} \cong \text{ПВА} > \text{ПС} \gg \text{ПММА} = \text{ПМС}$ (табл. 2).

Таблица 2

Значения констант скоростей реакций полимерных радикалов с некоторыми аминами при $\sim -180^\circ \text{ A/моль\cdotсек}$

Амины	Макрорадикалы			
	ROO^{\cdot}	ПВА	ПС	ПММА, ПМС
Тритрет.бутиланилин	$\geq 10^{-4}$	—	—	—
Анилин	$\sim 10^{-5}$	—	$10^{-6}-10^{-5}$	Не реагируют
Дифениламин, карбазол, фентиазин	$\geq 10^{-4}$	$\geq 10^{-4}$	$\sim 10^{-5}$	То же
Диметиланилин	$10^{-6}-10^{-7}$	—	$10^{-6}-10^{-7}$	»

Наибольшей реакционностью характеризуются перекисные радикалы, к ним близки по активности радикалы ПВА. В случае ПС в реакцию с аминами при низких температурах вступает только часть радикалов (обычно не более 30%). Радикалы ПММА и ПМС при низких температурах с аминами не взаимодействуют, со вторичными аминами они реагируют лишь при комнатной температуре.

Пользуемся случаем выразить благодарность А. Л. Бучаченко и В. А. Радигу за интерес к работе и обсуждение ее результатов.

Выводы

1. Полимерные радикалы в твердой фазе при низких температурах взаимодействуют с различными ароматическими аминами. Реакционность аминов падает в ряду: $R_1 - NH - R_2 > R - NH_2 > R_1 - N - R_2$.

2. Вторичные амины (дифениламин, карбазол, фентиазин) и первичные амины (анилин, тритрет.бутиланилин) способны к передаче аминного атома водорода при $\sim -180^\circ$ к полимерным радикалам. В диметиланилине, трифениламине и бензиламине обнаружены иные направления реакции.

3. Реакционность полимерных радикалов падает в следующем ряду: $\text{ROO}^{\cdot} \cong \text{ПВА} > \text{ПС} \gg \text{ПММА} = \text{ПМС}$.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, П. Г. Ангерт, Докл. АН СССР, 96, 1187, 1954.
2. М. Б. Нейман, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 8.
3. G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3238, 1955.
4. Х. С. Багдасарьян, З. А. Синицына, Симпозиум по макромолекулярной химии, М., 1960, секция II, 22.
5. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 159, 595, 1964.
6. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, Высокомолек. соед., Б9, 103, 1967.
7. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Р. Р. Одипова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., Б9, 525, 1967.
8. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., А10, № 3, 1967.
9. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 148, 129, 1963.
10. J. Pappell, Molek. Phys., 5, 291, 1962.
11. J. Deguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 910, 1961.
12. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Ж. структ. химии, 7, 673, 1966.
13. N. Lord, S. Binder, J. Chem. Phys., 34, 1693, 1961.

14. Н. С. Гарифьянов, А. В. Ильясов, Ю. В. Яблоков, Докл. АН СССР, 149, 876, 1963.
15. В. И. Тупиков, С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии, 38, 2511, 1964.
16. М. Evert, J. Law, Nature, 205, 4977, 1193, 1965.
17. O. H. Griffith, D. W. Cornell, H. M. McConnell, J. Chem. Phys., 43, 2908, 1965.
18. T. J. Stone, T. Buckman, P. L. Nordio, H. M. McConnell, Proc. Nat. Acad. Sci., USA, 54, 1010, 1965.
19. Г. А. Абакумов, А. А. Абрамова, Г. А. Разуваев, Докл. АН СССР, 163, 579, 1966.
20. E. Land, G. Porter, J. Chem. Soc., 1961, 3540.
21. K. Scheffler, Z. Elektrochem., 65, 439, 1961.

REACTION OF POLYMER RADICALS WITH AMINES AT LOW
TEMPERATURES

A. M. Dubinskaya, P. Yu. Butyagin, R. R. Odintsova, A. A. Berlin

Summary

As found by means of ESR method aromatic amines (aniline, di-tert-butylaniline, phenthiazine, carboazol, diphenylamine, triphenylamine, dimethylaniline, benzylamine) react in solid state with polymer radicals (peroxide and alkyl) at temperatures from -180 to +20°C. The reaction routes and rate constants at -180°C have been determined.
