

УДК 66.095.26 + 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ НЕКОТОРЫМИ
ПРОЦЕССАМИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
НА МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ.
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ
С АНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С. Б. Гольштейн, С. Д. Ставрова, С. С. Медведев

До настоящего времени вопрос о строении промежуточного комплекса в реакциях поликонденсации остается невыясненным. Однако можно представить себе, что таким комплексом является комплекс с переносом заряда (КПЗ).

Как нами было показано [1], КПЗ образуется при взаимодействии хлорангидридов карбоновых кислот с третичными аминами, т. е. в таких системах, которые являются некоторой моделью для рассмотрения первичных процессов в реакции поликонденсации. Кроме того, эти системы служат и инициаторами радикальной полимеризации винильных соединений [2].

Возможность образования КПЗ в подобных модельных системах была показана в работе [3], а также на примере взаимодействия тетраметил-*n*-фенилендиамина с пиromеллитовым диангидридом в растворе в диметилформамиде [4].

Нами было показано, что КПЗ образуются при взаимодействии третичных аминов с такими ангидридами, как бензойный, фталевый и тетрахлорфталевый; кроме того, в определенных условиях эти системы инициируют полимеризацию винильных соединений.

Результаты настоящей работы являются продолжением исследований, проводимых нами в области изучения взаимодействия хлорангидридов и ангидридов карбоновых кислот с аминами с целью выяснения связи между инициированием процессов полимеризации и элементарными актами в реакции поликонденсации.

В данной статье приводятся результаты изучения взаимодействия диметиланилина (DMA) с ангидридами карбоновых кислот и кинетика полимеризации метилметакрилата (MMA), инициированная такими системами в различных условиях.

Экспериментальная часть

Исследование взаимодействия ангидридов с DMA проводили спектроскопическими методами. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометрах СФ-4А и СФ-10 при комнатной температуре в кварцевых кюветах толщиной 10 мм. В качестве растворителя применяли ацетонитрил (АЦН) и MMA.

В случае полимеризации MMA при облучении в присутствии системы ангидрид — DMA применяли ртутную лампу ПРК-2 и фильтры Hg Mon-405 и Hg Mon-436 мк.

Изучение кинетики полимеризации MMA проводили дилатометрическим методом в отсутствие кислорода воздуха. Молекулярные веса образующихся полимеров определяли вискозиметрическим методом.

Ангидрид фталевой кислоты (ФА) два раза перекристаллизовывали из бензола и сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре; т. пл. 131°.

Ангидрид бензойной кислоты (БА) дважды перекристаллизовывали из этилового спирта, сушили и хранили в вакуум-эксикаторе; т. пл. 42°.

Тетрахлорфталевый ангидрид (ТХФА) сублимировали в вакууме при 120°; т. пл. 248°.

Очистка растворителей и остальных исходных веществ, дилатометрическая методика исследования кинетики полимеризации и определение молекулярных весов полимеров были описаны ранее [2, 5].

Результаты и их обсуждение

Предварительно нами были проведены качественные опыты по взаимодействию ДМА с БА, ФА и ТХФА в растворе в АЦН и ММА при комнатной температуре. В результате было установлено, что при слиянии растворов отдельных компонентов во всех случаях появляются окраски. Следовательно, если судить по изменению окраски, можно сказать, что

уже при комнатной температуре имеет место взаимодействие между ДМА и вышеперечисленными ангидридами.

Результаты спектральных исследований взаимодействия ангидридов с ДМА в растворе в АЦН представлены на рис. 1. Здесь можно видеть, что в спектрах поглощения растворов смеси БА + ДМА и ФА + ДМА наблюдается смещение полос поглощения в сторону больших длин волн по сравнению с полосами поглощения индивидуальных компонентов. В случае системы ТХФА — ДМА в растворе в АЦН полоса поглощения также смещена в красную область спектра по сравнению с поглощением отдельных компонентов; максимум поглощения этой полосы соответствует 4500—4800 Å.

Аналогичная картина наблюдается и в метилметакрилатных растворах смесей ДМА с этими ангидридами.

Таким образом, появление окраски и возникновение интенсивных полос поглощения, смещенных в сторону больших длин волн, говорит об образовании КПЗ при взаимодействии ДМА с ангидридами карбоновых кислот.

Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов индивидуальных компонентов и систем ангидрид — ДМА в АЦН; толщина кюветы 10 мк (концентрация, моль/л):

1 — БА (0,1), 2 — ФА (0,1), 3 — ДМА (0,1),
4 — ТХФА (0,025), 5 — БА + ДМА (эквимолекулярные концентрации, 0,1), 6 — ФА + ДМА (0,1), 7 — ТХФА + ДМА (0,025)

Ранее нами было отмечено [1], что в спектрах поглощения КПЗ, образованных хлорангидридами карбоновых кислот с ДМА, в присутствии кислорода появляется полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 4700 \text{ \AA}$, характерная для ион-радикала ДМА. В настоящей работе также была сделана попытка выяснить влияние кислорода на спектры комплексов, которые образуются при взаимодействии ДМА с ангидридами.

Оказалось, что как в спектре поглощения системы БА — ДМА в растворе в АЦН, так и в спектре поглощения системы ФА — ДМА не наблюдается появления полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 4700 \text{ \AA}$ в присутствии кислорода. Это, по-видимому, объясняется очень слабыми электроноакцепторными свойствами этих ангидридов ($E_a^{\text{ФА}} = 0,1 \text{ эв}$ [6]; $E_a^{\text{БА}} \approx 0$). В случае ТХФА, который является довольно сильным электроноакцептором ($E_a^{\text{ТХФА}} = 0,5 \text{ эв}$ [6]), зафиксировать появление ион-радикала ДМА трудно, так

как в этой области спектра поглощает с большой интенсивностью КПЗ (см. рис. 1).

Полимеризация MMA в присутствии системы ангидрид — DMA при облучении светом. В работе [1] было показано увеличение скорости по-

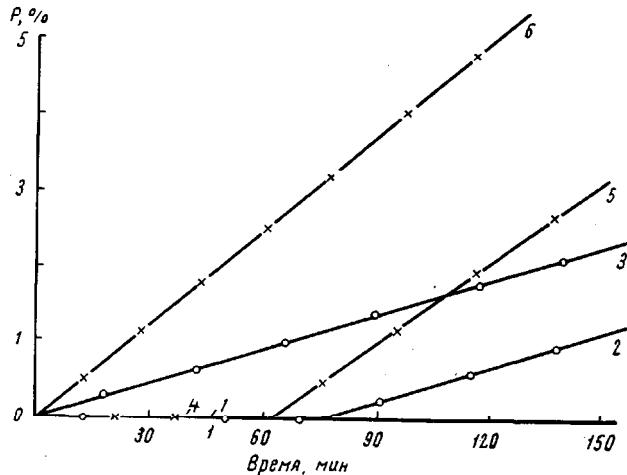


Рис. 2. Полимеризация MMA в массе при облучении в присутствии систем ФА — DMA и ТХФА — DMA при 30°; фильтр Hg Mon-436 мк:

1, 2, 3 — система ФА — DMA (эквимолекулярные концентрации, 0,1 моль/л);
4, 5, 6 — система ТХФА — DMA (эквимолекулярные концентрации, 0,025 моль/л);
1, 4 — без облучения; 2, 3, 5, 6 — при облучении. Р — глубина полимеризации, %

лимеризации MMA в присутствии системы хлорангидрид — DMA при облучении светом с длиной волны, соответствующей поглощению КПЗ.

В данной работе была проведена полимеризация MMA в массе при 30° с применением систем BA — DMA, FA — DMA и TXFA — DMA при облучении светом в области соответствующей полосы переноса заряда. Результаты приведены на рис. 2 и 3, откуда видно, что при облучении MMA полимеризуется со значительной скоростью, тогда как темновая полимеризация не имеет места.

Таким образом, результаты полимеризации MMA при облучении в присутствии системы ангидрид — DMA служат непосредственным подтверждением образования КПЗ при взаимодействии BA, FA и TXFA с DMA. Эти результаты согласуются с литературными данными, где отмечено, что в такого рода комплексах при облучении в области поглощения полосы переноса заряда комплекс распадается на ион-радикалы [7].

Кроме того, в процессе выполнения данной работы было опубликовано письмо в редакцию [8], где сообщалось о возможности полимеризации MMA и акрилонитрила при облучении в присутствии систем BA — DMA и FA — DMA.

Для выяснения характера инициирования полимеризации винильных соединений в присутствии системы ангидрид — DMA была проведена со-полимеризация MMA со стиролом при эквимолекулярном соотношении

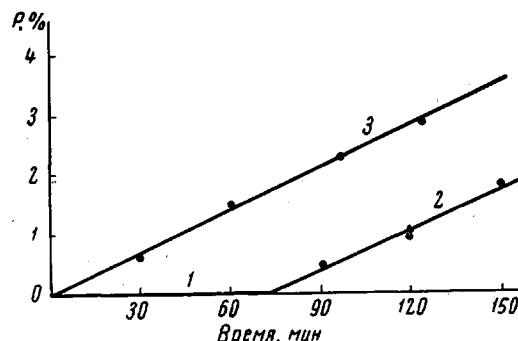


Рис. 3. Полимеризация MMA в массе при облучении в присутствии системы BA — DMA (эквимолекулярные концентрации, 0,1 моль/л) при 30°; фильтр Hg Mon-405 мк:

1 — без облучения; 2, 3 — при облучении

мономеров. Сополимеризацию осуществляли в ампулах в условиях исключения кислорода воздуха при 60° в течение 10—20 час.

Сравнение данных элементарного анализа о содержании углерода и водорода в полученных сополимерах с литературными данными говорит в пользу радикального механизма инициирования полимеризации в присутствии системы ангидрид — DMA.

Были получены концентрационные зависимости скорости полимеризации MMA в массе и в растворе в АЦН (при 60°), инициированной системами BA — DMA и FA — DMA (эквимолекулярные концентрации компонентов менялись в пределах от 0,1 до 1,2 моль/л).

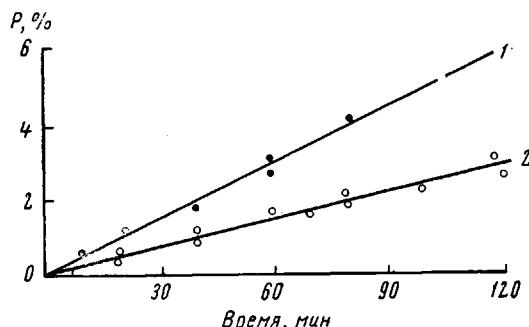
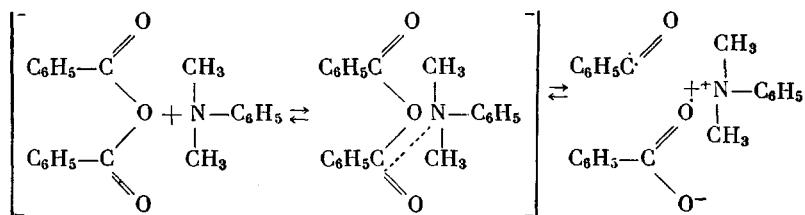


Рис. 4. Полимеризация MMA в растворе в присутствии системы FA — DMA (эквимолекулярные концентрации, 0,3 моль/л) при 60° :

1 — в ДМСО, 2 — в АЦН

Концентрационные зависимости скорости реакции и молекулярных весов образующихся полимеров также подтверждают радикальный характер инициирования полимеризации такими системами.

На основании полученных данных взаимодействие ангидридов с DMA можно представить себе следующей схемой на примере BA и DMA:



Инициирующим радикалом, по-видимому, является бензоильный радикал.

Для определения общей энергии активации полимеризации MMA, инициированной системой FA — DMA в массе, опыты проводили при 40, 50 и 60° ; $[\text{FA}] = [\text{DMA}] = 0,1$ моль/л. На основании результатов опытов была вычислена энергия активации, которая оказалась равна 12,0 ккал/моль.

В случае инициирования системой BA — DMA (эквимолекулярные концентрации = 0,3 моль/л) общая энергия активации реакции полимеризации MMA в массе (50, 55, 60 и 65°) получилась равной 13,2 ккал/моль.

Также были получены температурные зависимости скорости полимеризации MMA, инициированной системами BA — DMA и FA — DMA в растворе в АЦН. На основании экспериментальных данных вычислены общие энергии активации, которые оказались практически равны: $E_{\text{BA-DMA}} = 11,0$ ккал/моль; $E_{\text{FA-DMA}} = 11,5$ ккал/моль.

При сравнении значений общих энергий активаций полимеризации MMA в присутствии систем ангидрид — DMA со значениями энергий

активации, полученными для систем хлорангидрид — DMA [2], видно, что в последнем случае энергии активации значительно ниже; это, по-видимому, объясняется более сильными электроноакцепторными свойствами хлорангидридов.

Как можно видеть, значения энергий активации полимеризации MMA в растворе в АЦН в присутствии системы ангидрид — DMA несколько ниже, чем при полимеризации в массе, что можно объяснить более благоприятными условиями для распада КПЗ в полярных средах.

Полимеризация MMA, инициированная системой ФА — DMA, проводилась в растворе в АЦН и диметилсульфоксиде (ДМСО). Как видно из рис. 4, скорость полимеризации MMA возрастает с увеличением диэлектрической постоянной растворителя ($\epsilon_{\text{дмсо}} = 48,9$; $\epsilon_{\text{АЦН}} = 38,5$).

Выводы

1. Спектроскопическими методами показано, что при взаимодействии ангидридов бензойной (БА), фталевой (ФА) и тетрахлорфталевой (ТХФА) кислот с диметиланилином (DMA) образуются комплексы с переносом заряда (КПЗ). Образование КПЗ в таких системах подтверждено результатами полимеризации метилметакрилата (MMA) при облучении светом с длиной волны, соответствующей поглощению КПЗ.

2. По составу сополимеров, полученных сополимеризацией MMA со стиролом в присутствии систем БА — DMA, ФА — DMA и ТХФА — DMA, показано, что имеет место радикальный механизм инициирования.

3. Радикальный характер полимеризации подтвержден данными о зависимости скорости полимеризации MMA и молекулярных весов образующихся полимеров от концентрации инициирующих систем (на примере БА + DMA и ФА + DMA).

4. Определены значения общей энергии активации полимеризации MMA в присутствии систем ФА — DMA и БА — DMA как в массе, так и в растворе в ацетонитриле.

Московский институт тонкой химической технологии Поступила в редакцию
им. М. В. Ломоносова 26 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Д. Ставрова, Г. В. Переходов, С. Б. Гольштейн, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **169**, 630, 1966.
2. С. Д. Ставрова, И. П. Чихачева, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **Б9**, 443, 1967.
3. И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **169**, 876, 1966.
4. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, **164**, 1293, 1965.
5. С. Д. Евстратова, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **5**, 1574, 1963.
6. G. Briegleb, Angew. Chem., **76**, 326, 1964.
7. D. F. Ilten, M. Calvin, J. Chem. Phys., **42**, 3760, 1965.
8. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., **8**, 1136, 1966.

STUDY OF RELATIONSHIP OF SOME POLYMERIZATION AND POLYCONDENSATION PROCESSES ON MODEL SYSTEMS. REACTIONS OF TERTIARY AMINES WITH ANHYDRIDES OF CARBOXYLIC ACIDS

S. B. Gol'shtein, S. D. Stavrova, S. S. Medvedev

Summary

The system of anhydride (e. g. benzoic (BA), phthalic (PhA) and tetrachlorophthalic (TCPPhA) and dimethylaniline (DMA) which can be considered as model of polycondensation systems is initiator of vinyl polymerization. A found spectroscopically reaction of BA, PhA, and TCPPhA with DMA in acetonitrile solution gives charge transfer complexes (CTC). Rising of CTC is confirmed with methylmethacrylate polymerization in presence of system anhydride — DMA at irradiation. The mechanism shown is radical.