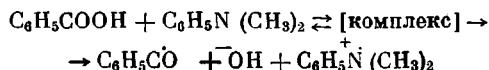


О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СИСТЕМАМИ ОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА — ТРЕТИЧНЫЙ АМИН

Глубокоуважаемый редактор!

Ранее нами было показано [1, 2], что инициирование полимеризации винильных соединений осуществляется в присутствии систем карбоновая кислота — третичный амин (диметиланилин). Была предложена схема инициирования, предусматривающая образование промежуточного комплекса, в результате распада которого продуктируются свободные радикалы, инициирующие полимеризацию.

Например, для бензойной кислоты (БК) и диметиланилина (DMA)



предполагалось, что инициирующим радикалом является углеводородный (бензоильный) радикал. Однако прямого экспериментального подтверждения этой схемы не было дано.

В настоящее время получено непосредственное подтверждение приведенной выше схемы.

Так, на примере DMA и более сильного, чем бензойная кислота, электроноакцептора — 3,5-динитробензойной кислоты спектроскопическим методом доказано образование комплекса с переносом заряда (КПЗ). В электронных спектрах поглощения раствора смеси DMA и 3,5-динитробензойной кислоты в ацетонитриле появляется новая полоса, сдвинутая в область более длинных волн по сравнению с поглощением индивидуальных компонентов, что свидетельствует об образовании КПЗ.

Показано, что в присутствии системы DMA — 3,5-динитробензойная кислота также имеет место полимеризация метилметакрилата (ММА) при 60°, однако скорость полимеризации меньше, чем в присутствии системы DMA — БК при прочих равных условиях. По-видимому, этот факт объясняется меньшей реакционноспособностью радикала динитробензойной кислоты.

Таким образом, установлено, что при взаимодействии карбоновых кислот с DMA образуются КПЗ, аналогично образованию КПЗ при взаимодействии хлорангидридов и ангидридов карбоновых кислот с DMA [3, 4].

Кроме того, нами непосредственно доказано, что инициирующим полимеризацию радикалом является углеводородный радикал, образующийся при распаде комплекса. Так, полиметилметакрилат, образовавшийся при полимеризации MMA в присутствии системы DMA — тетрахлорфталевый ангидрид, содержит хлор. Найденное в полимере содержание хлора соответствует теоретическому, рассчитанному для известного молекулярного веса полимера.

Поступило в редакцию
18 XI 1968

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

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Маргаритова, С. Д. Евстратова, Высокомолек. соед., 3, 390, 1961.
2. С. Д. Ставрова, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 717, 725, 1965.
3. С. Д. Ставрова, Г. В. Перегудов, С. Б. Гольштейн, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 169, 630, 1966.
4. С. Б. Гольштейн, С. Д. Ставрова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., A10, 657, 1968.