

УДК 541(64+515)

**О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИНИЦИИРУЮЩИХ РАДИКАЛОВ
В СИСТЕМЕ ПЕРОКСИД — ТРЕТИЧНЫЙ АМИН**

*Ефремова Е. П., Чихачева И. П., Ставрова С. Д.,
Богачев Ю. С., Журавлева И. Л., Праведников А. Н.*

Исследовано взаимодействие пероксидов бензоила и лаурила с различными третичными ароматическими аминами. Доказано наличие двух стадий реакции взаимодействия пероксида бензоила с тетраметилфенилендиамином, различающихся по скоростям. Показано, что инициирующие полимеризацию стирола радикалы возникают как при распаде первичного комплекса пероксид — амин, так и в результате дальнейших превращений продуктов распада.

Ранее было показано [1], что взаимодействие пероксида бензоила (ПБ) с тетраметил-*p*-фенилендиамином (ТМФД) при пониженных температурах сопровождается образованием первичного комплекса с переносом заряда (КПЗ) с максимумом поглощения при 500 нм.

Исходя из основного энергетического уравнения комплексообразования [2] и литературных данных о положении полос поглощения комплекса с переносом заряда, образованного ТМФД с рядом электроноакцепторов, было рассчитано значение сродства к электрону ПБ, которое оказалось равными 0,23 эВ, что соизмеримо с соответствующими значениями для таких электроноакцепторов, как ангидриды фталевой и бензойной кислот (табл. 1).

Однако известно, что ПБ в сочетании с третичными аминами инициирует полимеризацию виниловых мономеров уже при комнатной температуре, в то время как системы ангидрид — амин, в аналогичных условиях не являются инициаторами и полимеризация наблюдается только при температурах выше 50°. Такое различие свидетельствует о меньшей устойчивости комплекса пероксид — амин по сравнению с комплексом ангидрид — амин, что, вероятно, определяется наличием в молекуле пероксида относительно непрочной связи —O=O— . Несмотря на имеющиеся литературные данные [3—5] по взаимодействию пероксидов с третичными аминами и использованию их в качестве инициаторов полимеризации, до настоящего времени остается спорным вопрос о механизме образования активных центров в таких системах.

Изучение кинетики полимеризации стирола проводили дилатометрически. Для исследования продуктов реакции пероксида с амином использовали методы УФ-, ИК- и ЭПР-спектроскопии. Спектры ПМР снимали на приборах «Брюкер НХ-60» и «Брю-

Таблица 1

**Некоторые характеристики комплексов с переносом заряда,
образованных различными электроноакцепторами и ТМФД ($E_a = 6,5$ эВ)**

Акцептор	E_a , эВ	λ_{\max} , нм
Хлоранил	1,35	870
Пиромеллитовый диангидрид	0,80	660
Тетрахлорфталевый ангидрид	0,50	580
Фталевый ангидрид	0,10	450
Бензойный ангидрид	0,10	380
Пероксид бензоила	0,23	500

Таблица 2

**Влияние природы амина на выход ПС, измеренный дилатометрическим (P_D) и весовым (P_W) методами
([ПБ]=0,0745 моль/л, продолжительность полимеризации 2 ч, 30°)**

Амин (с, моль/л)	I, эВ	P_D , %	P_W , %	P_D/P_W
ТМФД (0,01)	6,5	3,3	7,0	2,12
ДМТ (0,05)	7,1	5,9	8,9	1,55
ДМА (0,05)	7,3	5,15	6,5	1,25

Примечание. ДМТ — диметилтолуидин, ДМА — диметиланилин.

кер НХ-90» с Фурье-преобразованием. Растворителем служил дейтеробензол, имеющий сигнал в области 7,02 м. д., не совпадающий с сигналами, характерными для протонов исследуемых веществ. В качестве стандарта использовали гексаметилдисилоксан.

Ранее [1] с применением ИК-спектроскопии было показано, что процесс распада пероксида под действием аминов носит двухстадийный характер. Для системы ПБ — ТМФД скорость первой стадии также намного превышает скорость второй. Соотношения скоростей w_1/w_2 распада ПБ в стироле при 25° в зависимости от концентрации ТМФД при [ПБ]=0,0745 моль/л приведены ниже.

[ТМФД], моль/л	0,005	0,010	0,019	0,025
w_1/w_2	13,6	16,2	39,9	64,0

Большая часть бензойной кислоты как основного продукта реакции получается на первой стадии процесса (рис. 1), причем время ее образования соответствует времени исчезновения катион-радикала амина, регистрируемого УФ- и ЭПР-спектрами. Однако полимеризация не ограничивается этим временем (рис. 2), что вступает в противоречие с известными из литературы схемами процесса [5]. При изучении полимеризации стирола, инициируемой системой ПБ — ТМФД, наблюдалась разница между количеством полимера, определяемым по контракции реакционной смеси

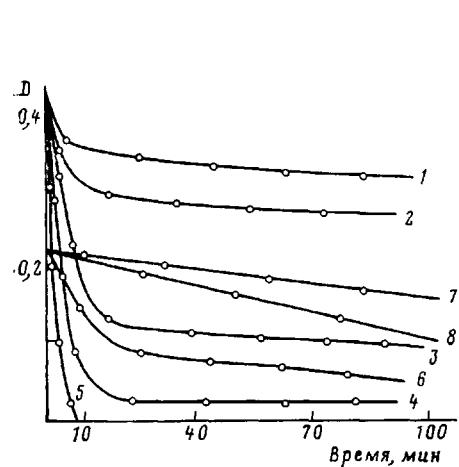


Рис. 1

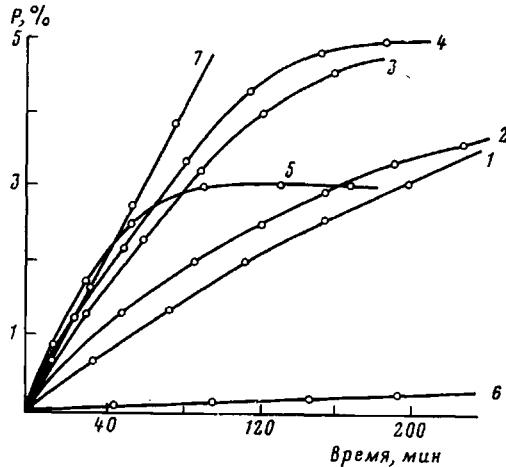


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые распада ПБ (1-5) и ПЛ (6-8) под действием ТМФД и ДМТ (данные ИК-спектроскопии). 1-5 — [ПБ]=0,0745 моль/л, [ТМФД]=0,005 (1), 0,01 (2), 0,0186 (3), 0,0248 (4) и 0,037 моль/л (5); 6-8 [ПЛ]=0,0745 моль/л, [ТМФД]=0,0248 моль/л (6), [ДМТ]=0,05 (7) и 0,2 моль/л (8)

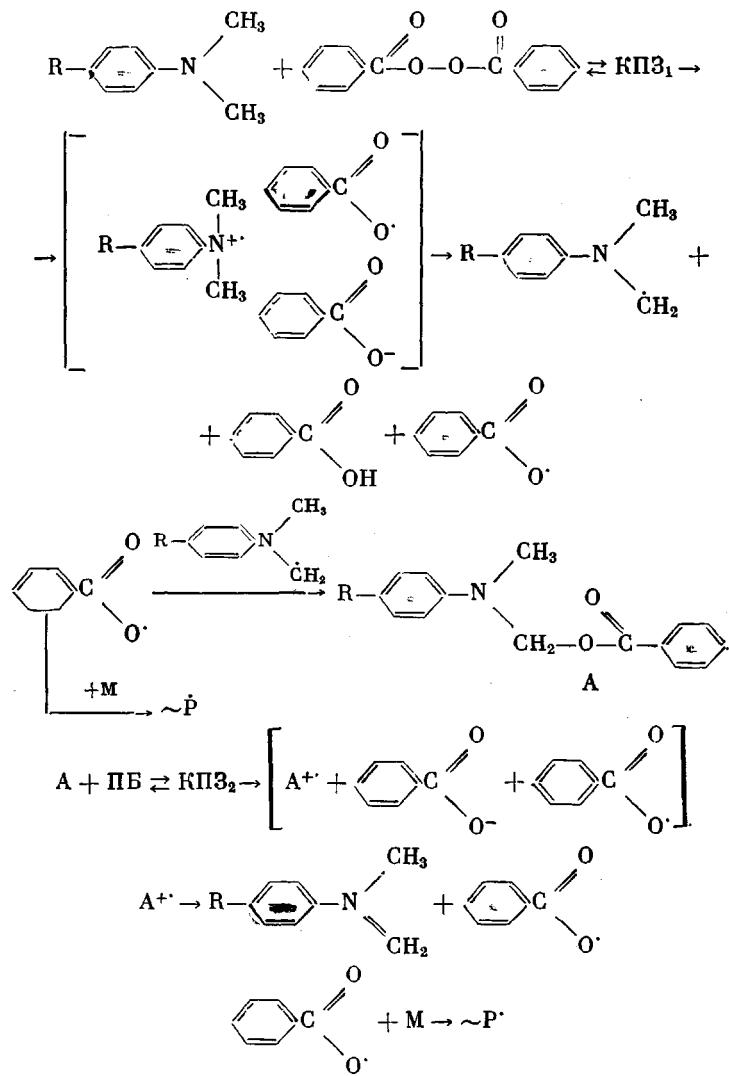
Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации стирола, инициированной системами ПБ — ТМФД и ПЛ — ДМТ при 30°. 1-6 — [ПБ]=0,0745 моль/л, [ТМФД]=0,005 (1), 0,01 (2), 0,015 (3), 0,0186 (4), 0,0248 (5), 0,037 моль/л (6); 7 — [ПЛ]=0,0745 моль/л, [ДМТ]=0,05 моль/л

и весовым методом (табл. 2). Следует отметить, что от момента смешения растворов исходных компонентов в дилатометре на дозировочной гребенке до установления дилатометра в термостат проходит время, соизмеримое со временем исчезновения катион-радикала ТМФД, т. е. фиксируемая дилатометрическим методом скорость полимеризации относится, по-видимому, уже ко второй стадии распада пероксида, а возникающие на первой стадии радикалы образуют полимер до установления дилатометра в термостат.

Ослабление электронодонорных свойств аминов ($I_{\text{ТМФД}} < I_{\text{ДМТ}} < I_{\text{DMA}}$) приводит к уменьшению разницы между P_d и P_v (табл. 2), снижаются скорости взаимодействия аминов с ПБ, уменьшаются различия в скоростях обеих стадий реакции и увеличивается время полного исчерпывания пероксида.

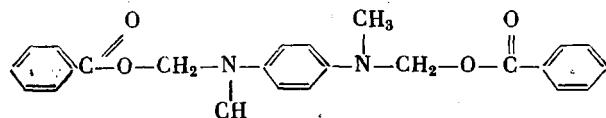
По данным ИК-спектров, при взаимодействии ПБ с ТМФД к началу второй стадии расходуется такое количество пероксида, которое соответствует участию в реакции обеих аминогрупп, т. е. на 1 моль амина приходится 2 моля пероксида. Для доноров, имеющих одну аминогруппу (ДМТ, DMA), расход пероксида соответствует эквимольному.

Обобщая полученные результаты, можно предположить, что инициирующие радикалы возникают не только при распаде первичного комплекса пероксид — амин, но и в результате дальнейших превращений продуктов распада по следующей схеме:



По предложенной схеме первая стадия двустадийного процесса взаимодействия ПБ с аминами включает образование первичного комплекса с переносом заряда КПЗ, распад его на катион-радикал амина, бензоатный анион и бензоатный радикал, дешпротонизацию катион-радикала с получением бензойной кислоты и формирование соединения А (аминоэфира). Вторая стадия реакции представляет собой взаимодействие аминоэфира с пероксидом, протекающее, по-видимому, через комплекс с переносом заряда КПЗ₂. Образование аминоэфира является результатом рекомбинации бензоатного и иминиевого радикалов, конкурирующей в среде мономера с выходом бензоатных радикалов из клетки, т. е. с инициированием полимеризации.

При участии в реакции второй аминогруппы в случае ТМФД соединение А, по-видимому, имеет вид



С целью подтверждения природы и структуры предполагаемого промежуточного соединения А были использованы методы ИК- и ПМР-спектроскопии. По химическим сдвигам спектров ПМР удалось установить кинетическую картину быстрых реакций в системах ПБ – ТМФД и ПБ – ДМА. Так, спектр ПМР чистого ТМФД состоит из двух групп линий с хим. сдвигами 2,5 и 6,7 м.д., которые относятся к протонам четырех эквивалентных метильных групп –CH₃ и протонам бензольного кольца соответственно. Спектр продукта взаимодействия ПБ с ТМФД через 5 мин от начала реакции (соотношение реагирующих компонентов 1:0,2) состоит из четырех групп линий. Линия с хим. сдвигом 2,5 м.д. исчезает, вместо нее появляются две линии с разной интенсивностью и хим. сдвигами 2,4 и 2,6 м.д., отнесенные нами к протонам двух разных CH₃-групп соединения А. Две линии с хим. сдвигами 5,29 и 5,43 м.д. и с разной интенсивностью были отнесены к протонам группы –CH₂ в предполагаемом соединении А на основании следующих рассуждений. Из литературных данных [6] извест-

но, что хим. сдвиги протонов групп –CH₂ во фрагменте $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \end{array}$ на-

ходятся в интервале от 4,9 до 5,3 м.д. в зависимости от заместителя. Кроме того, сравнивая значения хим. сдвигов протонов –CH₂-групп по фрагментам

$\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \end{array}$ и $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{N}- \end{array}$ [6], отметим, что

за счет большей плотности электронного облака гетероатома N уменьшается плотность электронного облака связанный с атомом азота группы –CH₂

в соединении $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{N}- \end{array}$, что приводит к сдвигу сигнала –CH₂-

группы в слабое поле на 1–1,5 м.д. Это дает основание полагать, что линии ПМР с хим. сдвигами 5,3 и 5,43 м.д. относятся к сигналам групп –CH₂ в соединении А. Через 15 мин от начала реакции в спектре ПМР наблюдается увеличение числа сигналов в области 5–6 м.д., что может быть обусловлено большей глубиной замещения протонов в –CH₂-группе амина на бензоатный остаток пероксида. Спектры ПМР, снятые при соотношении компонентов системы ПБ – ТМФД, равном 1:1, еще раз подтвердили предполагаемую схему. Через 7 мин от начала реакции также наблюдается исчезновение сигнала ПМР с хим. сдвигом 2,5 м.д. и появление сигналов с хим. сдвигами в области 2,4–2,6 и 5,5 м.д., т. е. повторяется спектральная картина системы ПБ – ТМФД, полученная при соотношении компонентов 1:0,2. Однако в данном случае в области 5–6 м.д. имеется только один сигнал ПМР, и даже через 30 мин от начала реакций увеличения числа сигналов не происходит.

В спектре ПМР системы ПБ – ДМА (соотношение исходных компонентов 1 : 1) наблюдается исчезновение сигнала с сдвигом 2,4 м.д. относящегося к группам $-\text{CH}_3$, чистого ДМА и появление сигналов 2,6; 5,3 и 5,6 м.д. лишь через 30 мин от начала реакции. Это свидетельствует о более медленной реакции ПБ с ДМА.

Для доказательства наличия карбонильной группы в образующемся соединении А были выбраны такие условия реакции ПБ с ТМФД, при которых через определенное время пероксид был полностью исчерпан

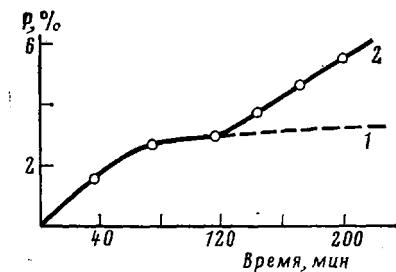


Рис. 3. Кинетика полимеризации стирола, инициированной системой ПБ – ТМФД с дополнительным введением ПБ, при 30°. 1 – исходная кривая при $[\text{ПБ}] = 0,0745$ моль/л, $[\text{ТМФД}] = 0,0248$ моль/л; 2 – кривая с дополнительным введением ПБ (0,037 моль/л, момент ввода указан стрелкой)

(рис. 1, кривая 4). Образующуюся бензойную кислоту связывали раствором NaHCO_3 . После разделения бензольного и водного слоев, осушки и удаления растворителя выделяли осадок. В ИК-спектрах последнего появлялись полосы в области 1740 см^{-1} , отнесенные нами к поглощению карбонильной группы аминоэфира.

Подтверждением возможности распада ПБ под действием аминоэфира явились результаты ИК-спектроскопии и полимеризации стирола при дополнительном введении в систему пероксида. Дополнительное количество пероксида вводили, когда первая порция ПБ была полностью израсходована, и наблюдали его распад. Показано, что в момент введения пероксида в системе отсутствовал исходный амин, так как в спектрах ЭПР не наблюдалось появления сигнала катион-радикала ТМФД. При полимеризации в аналогичных условиях, когда конверсия достигала предельного значения, вводили дополнительное количество ПБ (рис. 3). Полимеризация при этом возобновлялась, что подтверждает предположение о возможности инициирования полимеризации системой пероксид – аминоэфир. Распаду КПЗ₂ и образованию инициирующих радикалов в этой системе, способствует, очевидно, появление при распаде комплекса иминевого-катиона $\text{N}^+=\text{CH}_2$, что дает выигрыш энергии в 84 кДж/моль.

Усиление донорных свойств амина увеличивает разницу в скорости обеих стадий его реакции с ПБ. При этом чем выше скорость первой стадии, тем большая часть пероксида расходуется именно на этой стадии, что в свою очередь вызывает исчерпывание его и, как следствие, замедление полимеризации при низких степенях конверсии. Обратное действие должно оказывать ослабление акцепторных свойств пероксида. В связи с этим для создания условий полимеризации без раннего затухания в реакции с ТМФД использован пероксид лаурила (ПЛ) – диацильный алифатический пероксид, который в силу своего строения является более слабым акцептором электронов, чем ПБ. Из кинетических данных (рис. 1) можно сделать вывод, что в случае системы ПЛ – ТМФД различие в скоростях обеих стадий взаимодействия меньше, чем для системы ПБ – ТМФД. Меньше и концентрация лауратных радикалов, о чем свидетельствуют результаты изучения указанных систем методом ЭПР с применением «радикальных ловушек» [7]. Аналогичные данные были получены и для других аминов (ДМТ, ДМА). При распаде ПЛ в присутствии ДМТ скорости обеих стадий практически не различаются (рис. 1), что исключает затухание полимеризации в значительно более широком диапазоне концентраций компонентов и их соотношений (рис. 2).

Таким образом, варьируя донорные и акцепторные свойства компонентов, а также их концентрации и соотношения, можно направленно влиять

на скорость распада пероксида, а следовательно, на скорость полимеризации виниловых мономеров. Для практических целей необходимо достижение высоких степеней конверсии, поэтому бинарные системы следует подбирать таким образом, чтобы незначительно различались скорости стадий взаимодействия между компонентами [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ефремова Е. П., Чихачева И. П., Могов С. А., Ставрова С. Д., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 2, с. 354.
2. Гурьянова Е. Н., Гольштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973, с. 397.
3. Horner L., Schwenk E. Liebigs Ann. Chem., 1950, v. 56, № 1, p. 69.
4. Horner L. J. Polymer Sci., 1955, v. 18, № 3, p. 438.
5. Horner L. Angew. Chemie, 1951, v. 63, № 2, p. 531.
6. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М.: Мир, 1978, т. 2, с. 431.
7. Шапиро Б. И., Ставрова С. Д., Чихачева И. П. Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 1, с. 104.
8. Праведников А. Н., Ставрова С. Д., Чихачева И. П., Ефремова Е. П., Еремина М. Г., Буданова Е. Н. Пласт. массы, 1980, № 12, с. 10.

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

Поступила в редакцию
15.VII.1983

ON THE MECHANISM OF FORMATION OF INITIATING RADICALS IN PEROXIDE -- TERTIARY AMINE SYSTEM

*Yefremova Ye. P., Chikhacheva I. P., Stavrova S. D.,
Bogachev Yu. S., Zhuravleva I. L., Pravednikov A. N.*

Summary

Interaction of benzoyl and lauryl peroxides with various tertiary aromatic amines has been studied. The existence of two stages of the reaction of interaction of benzoyl peroxide with tetramethylphenylene diamine having different rates was proved. The radicals initiating polymerization of styrene were shown to arise both during the decay of primary peroxide - amine complex and as a result of further transformation of decay products.