

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ
N,N-ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА
И ЕГО ХЛОРИСТОВОДОРДНОЙ СОЛИ**

Н. Н. Логинова, Р. К. Гавурина, С. И. Куличева

Хотя аминоалкильные эфиры ненасыщенных карбоновых кислот описаны уже сравнительно давно [1], они лишь в последнее время начали приобретать практическое значение. В основном эти эфиры используют в реакциях сополимеризации с другими винильными соединениями. Введением аминоалкильных эфиров в полимерные цепи достигают повышения маслостойкости, теплостойкости, улучшения окрашиваемости и т. п. [2]. Так как сополимеризационное поведение указанных мономеров не изучено, нами проведены исследования в этом направлении. В качестве объекта исследования выбраны N,N-диэтиламиноэтилметакрилат (ДЭАЭМА) и его гидрохлорид (ГХ). Сомономерами являлись стирол и акрилонитрил.

Экспериментальная часть

Материалы. Мономеры очищали двукратной перегонкой непосредственно перед применением. Константы ДЭАЭМА: т. кип. 99°/12 мм, d_4^{20} 0,922, n_D^{20} 1,4440; литературные данные [3]: d_4^{20} 0,920, n_D^{20} 1,4438.

Критерием чистоты стирола и акрилонитрила служило совпадение их констант с литературными данными.

Гидрохлорид ДЭАЭМА получали пропусканием газообразного хлористого водорода через раствор ДЭАЭМА в эфире. Полученную кристаллическую соль очищали двукратной перекристаллизацией из ацетона; т. пл. 102,5—102,8°.

Растворители сушили и перегоняли.

Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах, в среде азота при 70°. В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты; концентрация — 0,03 моль/л. Суммарные концентрации мономеров — 0,36 и 1,5 моль/л; конверсия — 5—10%.

Сополимеры перед осаждением обрабатывали соляной кислотой для перевода аминного компонента в солевую форму и осаждали в смесь ацетона с диэтиловым эфиром (1 : 1). Очистку сополимеров проводили переосаждением из раствора в спирте смесью ацетона с эфиром. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию азота, которое определяли методом потенциометрического титрования растворов сополимера в спирте 0,1 н. раствором КОН. Константы сополимеризации рассчитывали по методу Файнмана — Росса и Майо — Льюиса.

Результаты и их обсуждение

Целью работы являлось сопоставление сополимеризационного поведения ДЭАЭМА в нейтральной среде (блок, диоксан) в присутствии активного растворителя, способного к взаимодействию с мономером (этанол), и в ионизированном состоянии при полимеризации его соли в подходящем растворителе (80%-ный водный этанол).

В последнее время уделяется большое внимание влиянию среды на полимеризацию мономеров с функциональными группами, способными к взаимодействию с растворителем, в частности, образующими водородные связи [4, 5].

Опытам по сополимеризации предшествовало исследование взаимодействия ДЭАЭМА с этанолом.

Вискозиметрическими исследованиями нами было обнаружено образование комплекса ДЭАЭМА с этанолом при соотношении компонентов 1 : 3 (рис. 1). Дополнительно с помощью ИК-спектроскопии * было проведено образование водородных связей.

В молекуле ДЭАЭМА имеются две группы, способные к взаимодействию с гидроксильной группой спирта, поэтому в качестве моделей были

* Авторы выражают благодарность Е. Д. Андреевой за снятие ИК-спектров.

использованы метилметакрилат и триэтиламин. В обоих случаях наблюдалось образование водородных связей. В спектре раствора, содержащего 5% ДЭАЭМА и 0,5% этанола в CCl_4 , обнаружена широкая полоса около 3550 cm^{-1} , характерная для OH-валентного колебания в комплексе типа $-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}$, и полоса вблизи 3200 cm^{-1} , характерная для OH-валентного колебания в комплексе типа $-\text{O}-\text{H}\dots\text{N}-$. 96%-ный этанол является общим растворителем для ДЭАЭМА и ГХ. Для прямого сопоставления их друг с другом опыты по сополимеризации в этаноле были проведены также для ГХ.

Результаты экспериментов по сополимеризации со стиролом приведены на рис. 2 и в табл. 1.

Результаты показывают, что использованный аминоэфир проявляет активность, близкую к активности алкилакрилатов, и несколько превышает активность метилметакрилата [6].

Из данных табл. 1 видно, что в опытах 1—3 не наблюдается существенного различия (оно лежит в пределах погрешности определения) во всех величинах, характеризующих сополимеризационное поведение. Отличие имеет место лишь в опыте 4, где был использован ионизирующий растворитель и одновременно понижена концентрация ГХ, т. е. созданы условия для увеличения степени ионизации. В этом случае заметно уменьшились значения r_1 , $r_1 \cdot r_2$ и увеличилась величина e_1 . Изменение r_1 , по-видимому, следует приписать уменьшению константы k_{11} из-за электростати-

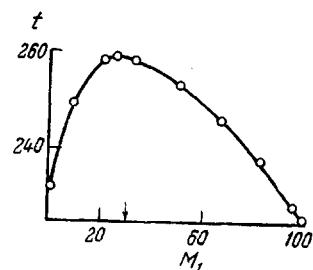


Рис. 1. Зависимость времени истечения смеси ДЭАЭМА — этиловый спирт от соотношения компонентов. M_1 — моль % ДЭАЭМА в смеси; t — время истечения, сек.

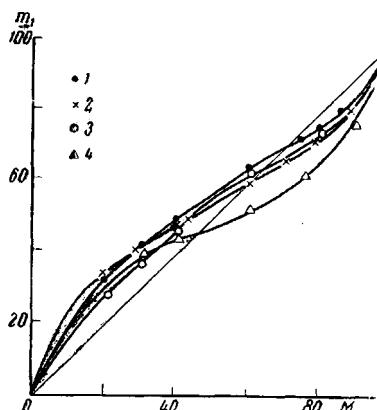


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации стирола (M_2) с ДЭАЭМА или ГХ. M_1 и M_2 — моль % ДЭАЭМА или ГХ в смеси мономеров и в сополимере, соответственно:

1 — сополимеризация с ДЭАЭМА в блоке и диоксане, 2 — в 96%-ном этаноле; 3 — сополимеризация с ГХ в 96%-ном этаноле, 4 — 80%-ном водном этаноле

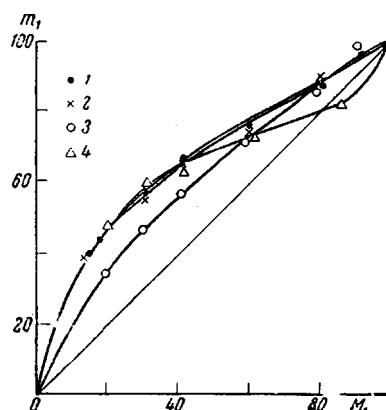


Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации акрилонитрила (M_2) с ДЭАЭМА или ГХ. M_1 и M_2 — моль % ДЭАЭМА или ГХ в исходной смеси и в сополимере, соответственно:

1 — сополимеризация с ДЭАЭМА в блоке, 2 — в 96%-ном этаноле, 3 — сополимеризация с ГХ в 96%-ном этаноле, 4 — в 80%-ном водном этаноле

ческого отталкивания одноименно заряженных радикал-иона и мономер-иона и одновременному увеличению k_{12} . Последнее связано с разной по знаку поляризацией двойной связи стирола и ГХ.

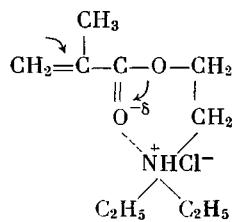
Небольшое значение произведения $r_1 \cdot r_2$ указывает на склонность мономеров к чередованию, которая возрастает с увеличением степени ионизации. Это соответствует более высокому положительному значению e_1 (опыт 4), рассчитанному по схеме Алфрея — Прайса.

Таблица 1

Результаты сополимеризации ДЭАЭМА и ГХ со стиролом в различных условиях
 $Q_2=1$, $e_2 = -0,8$

Опыт. №	M_1	Условия сополимеризации		r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	Q_1	e_1
		среда	начальная концентрация мономеров, моль/л					
1	ДЭАЭМА	Блок, диоксан	1,5	$0,66 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,1$	$0,231$	1,1	0,41
2	То же	96%-ный этанол	1,5	$0,55 \pm 0,1$	$0,37 \pm 0,02$	$0,204$	1,0	0,45
3	ГХ	То же	1,5	$0,55 \pm 0,1$	$0,43 \pm 0,1$	$0,236$	0,88	0,40
4	То же	80%-ный водный этанол	0,36	$0,25 \pm 0,05$	$0,3 \pm 0,02$	$0,075$	0,92	0,81

Наличие гибкой эфирной связи в молекуле ДЭАЭМА делает возможным образование 6-членного внутримолекулярного цикла по следующей схеме:



Тогда появление заряда на атоме азота, несмотря на его удаленность от двойной связи, должно оказать влияние на электронную плотность двойной связи, что и наблюдается в действительности.

Результаты опытов по сополимеризации ДЭАЭМА и ГХ с акрилонитрилом представлены на рис. 3 и в табл. 2.

Таблица 2

Результаты сополимеризации ДЭАЭМА и ГХ с акрилонитрилом

Опыт. №	M_1	Условия сополимеризации		r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
		среда	начальная концентрация мономеров, моль/л			
1	ДЭАЭМА	Блок	—	$1,6 \pm 0,1$	$0,15 \pm 0,1$	0,241
2	То же	96%-ный этанол	1,5	$1,85 \pm 0,1$	$0,19 \pm 0,08$	0,361
3	ГХ	То же	0,36	$0,9 \pm 0,2$	$0,24 \pm 0,05$	0,216
4	То же	80%-ный водный этанол	0,36	$0,85 \pm 0,15$	$0,13 \pm 0,1$	0,110

Установлено, что так же как в опытах по сополимеризации со стиролом, константа r_1 уменьшается с увеличением степени ионизации.

Попытки рассчитать значения Q_1 и e_1 привели к неустойчивым результатам, отличающимся от значений, полученных при сополимеризации со стиролом. Это вызвано, вероятно, дополнительным взаимодействием между мономерами.

Из литературных данных [7, 8] известно, что для некоторых систем, особенно в случае ионизируемых мономеров, схема $Q - e$ теряет свою применимость.

Выводы

1. Исследована сополимеризация N,N-диэтиламиноэтилметакрилата и его гидрохлорида со стиролом и акрилонитрилом; определены константы сополимеризации, а для системы со стиролом и значения Q и e . Активность N,N-диэтиламиноэтилметакрилата в сополимеризации близка к активности метилметакрилата.

2. Установлено, что растворители (типа этанола), образующие комплексы с функциональными группами мономера, мало изменяют сополимеризационные характеристики ДЭАЭМА.

3. Найдено, что с увеличением степени ионизации гидрохлорида N,N-диэтиламиноэтилметакрилата относительная активность мономера значительно уменьшается, что, по-видимому, связано с электростатическими взаимодействиями.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
6 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gilman, L. C. Heckert, R. Gracken, J. Amer. Chem. Soc., 50, 437, 1928.
2. Японск. пат. 20972, 1963; Chem. Abstrs, 60, 1154, 1964; Пат. США 2 831 826, 1928; Chem. Abstrs, 53, 1768, 1959; Пат. США 3 082 186, 1963; Chem. Abstrs, 60, 14182, 1964.
3. P. Longi, E. Pellino, Chim. e industria, 46, 2, 1964.
4. R. Kegger, Makromolek. Chem., 96, 30, 1966.
5. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, В. И. Вахрушева, Докл. АН СССР, 154, 1135, 1964.
6. Т. А. Алфрей, Д. Ж. Борер, Р. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
7. I. N. Duling, Ch. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 84, 578, 1962.
8. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Тр. по химии и химической технологии, вып. 2 [8], 334, 1963, Горький.

УДК 541.64:678.86

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАЛЮМОБРОМФЕНИЛСИЛОКСАНА

Т. П. Авилова, В. Т. Быков, Г. Я. Золотарь,
Г. В. Лещева

В литературе описаны полиорганосилоксаны, содержащие атомы хлора в органических радикалах. В ряде случаев это приводило к улучшению некоторых свойств полимеров [1, 2]. Представлялось интересным получить соответствующие соединения с атомами брома в органических радикалах. С этой целью нами из бромфенилсилоксандиолята натрия и хлористого алюминия синтезирован полиалюмобромфенилсилоксан.

Бромфенилсилоксандиолят натрия был получен из бромфенилтрихлорсилана по методике, описанной для синтеза фенилсилоксандиолята натрия [3]. Выделенный продукт в литературе не описан; он представляет собой белое твердое вещество, легко растворимое в ацетоне, спиртах, но нерастворимое в бензоле, петролейном эфире, η -гептане.

Найдено, %: С 25,0; Н 3,6; Br 28,3; Si 10,3; Na 7,6. Br $C_6H_4Si(OH)_2ONa \cdot 1,5 H_2O$ (I). Вычислено, %: С 25,3; Н 3,2; Br 28,4; Si 9,9; Na 8,0%.