

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XI

1969

№ 9

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 66.095.26:678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГИДРОХЛОРИДА N,N-ДИЭТИЛАМИНО-
ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. Н. Логинова, Р. К. Гавурина, М. Л. Александрова

Некоторые солевые мономеры, как известно, обнаруживают склонность к спонтанной полимеризации в концентрированных водных растворах [1, 2]. На примере солей винилпиридиния показано [3, 4], что полимеризация отличается целым рядом особенностей. Предложен специфический механизм процесса, основанный на представлениях о химической активации мономеров [5].

Интересно было проследить закономерности подобного процесса на мономере, отличающемся отсутствием сопряженной системы, характерной для винилпиридиниевых соединений. В качестве объекта настоящего исследования выбран гидрохлорид N,N-диэтиламиноэтилметакрилата (ГХДЭ).

Экспериментальная часть

ГХДЭ получили пропусканием газообразного HCl через раствор N,N-диэтиламиноэтилметакрилата в эфире. Очистку соли проводили 3-кратной перекристаллизацией из ацетона; т. пл. 102,5—102,8°.

Полимеризацию проводили без применения инициирующих добавок в стеклянных ампулах в атмосфере очищенного азота; кинетику снимали гравиметрическим методом.

Для измерения вязкости применяли вискозиметр Убеллоде. Растворителем служил 0,5 н. водный раствор хлористого калия. Значения $[\eta]$ использовали для косвенной оценки молекулярного веса.

Результаты опытов и их обсуждение

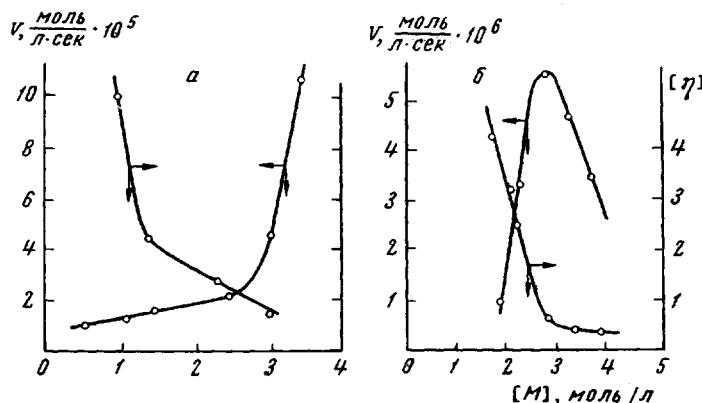
Изучали полимеризацию ГХДЭ в водных растворах в области концентраций 75—20 вес.% (3,69—0,94 моль/л) в интервале температур 10—70°.

В процессе получения соли и при ее длительном хранении при комнатной температуре самопроизвольная полимеризация не наблюдается. Длительное нагревание растворов ГХДЭ в спирте также не приводит к образованию полимера. Водные растворы ГХДЭ обнаруживают способность к спонтанной полимеризации, идущей с высокой скоростью и приводящей к образованию высокомолекулярного продукта.

Полимеризация не происходила при добавке радикального ингибитора (хинона) и сильно замедлялась в присутствии кислорода воздуха (в интервале температур 5—100°), который в большинстве случаев является ингибитором радикальных процессов. В то же время наблюдался длительный индукционный период при проведении полимеризации в атмосфере CO₂, который был использован авторами работы [4] для доказательства специфического механизма процесса.

Основные результаты исследования полимеризации ГХДЭ приведены на рисунке, где представлены зависимости скорости процесса и $[\eta]$ от температуры и концентрации мономера.

Наблюдается понижение скорости с уменьшением концентрации ГХДЭ и понижением температуры. На кривой зависимости скорости от концентрации мономера при 60° можно видеть довольно четкий изгиб при



Зависимость скорости полимеризации и $[\eta]$ от концентрации мономера 60° (a) и 20° (б)

$[M] \approx 2-2,5$ моль/л, который делит всю кривую на две части. Оказалось, что обе части этой кривой описываются различными уравнениями скорости полимеризации. Для области $[M] = 3,69-2,5$ моль/л было получено уравнение:

$$v = k[M]^{4,7}$$

При переходе к более разбавленным исходным растворам (1,6—0,94 моль/л) порядок по мономеру уменьшается, достигая значения 1,2. Этот факт указывает на важность концентрационного фактора в исследованном процессе.

Общая энергия активации, рассчитанная для полимеризации раствора концентрации 3,69 моль/л, оказалась равной 15,6 ккал/моль, что значительно меньше энергии активации обычной термической полимеризации.

Наблюданное во всех случаях понижение молекулярного веса при изменении концентрации ГХДЭ от 0,9 до 3,69 моль/л, видимо, связано с возможной передачей цепи на молекулы мономера и полимера.

При полимеризации ГХДЭ при 20° получена аномальная зависимость скорости от концентрации мономера. Подобное явление описано для винилсульфоната натрия [2].

Появление максимума на кривой можно объяснить одновременным действием двух противоположных факторов: вероятностью существования организованных агрегатов при высоких концентрациях и высокой вязкостью раствора, ограничивающей подвижность реагирующих частиц.

На важность последнего фактора указывает обнаруженное при 20° явление гель-эффекта. Сильное возрастание скорости процесса наблюдалось при достижении 12%-ной конверсии. Замечено также, что молекулярный вес полимера по мере увеличения степени превращения не остается постоянным ($[\eta]$ возрасала от 0,3 до 2,4 при изменении степени конверсии от 4 до 26%).

Перегиб на кривой время — $[\eta]$, указывающий на резкое возрастание молекулярного веса, совпадал с началом гель-эффекта.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при спонтанной полимеризации ГХДЭ, не имеющего сопряжения двойной связи с атомом азота, наблюдается более сложная картина по сравнению с винилпиридиновыми соединениями.

Ряд фактов свидетельствует в пользу радикального механизма (действие кислорода и хиона), который наблюдался также другими авторами [1, 2]. Одновременно большое влияние исходной концентрации раствора на кинетику процесса и избирательность к растворителю указывают на то, что исследованный процесс протекает со специфическими особенностями, связанными, по-видимому, с ионогенной природой мономера.

Выводы

1. Исследована самопроизвольная полимеризация гидрохлорида N,N-диэтиламиноэтилметакрилата в водных растворах при $-10\text{--}70^\circ\text{C}$ в пределах концентраций мономера $3,69\text{--}0,9$ моль/л. Установлено, что при $40\text{--}70^\circ\text{C}$ и высоких концентрациях мономера процесс протекает с высокой скоростью.

2. На кинетику полимеризации оказывает большое влияние начальная концентрация раствора мономера; разные участки кривой зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера описываются различными кинетическими уравнениями.

3. Полученные данные указывают на то, что закономерности процесса полимеризации гидрохлорида N,N-диэтиламиноэтилметакрилата отличаются от закономерностей, установленных для солей винилпиридиновых соединений.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
1 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. W. P. Shyluk, J. Polymer Sci., A2, 2191, 1964.
2. D. S. Breslow, A. Kuttner, J. Polymer Sci., 27, 295, 1958.
3. Т. И. Патрикееva, Т. Е. Нечаев, М. И. Мустафаев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 332, 1967.
4. В. А. Кабанов, Т. И. Патрикееva, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 168, 1350, 1966.
5. В. А. Кабанов, Успехи химии, 36, 217, 1967.

УДК 678.01:53

О ПРИРОДЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПАРЦИАЛЬНОГО УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

B. Е. Эскин, О. З. Короткина

В ряде работ [1—4] мы указали на тесную связь между температурным коэффициентом парциального удельного объема полимеров в растворе $a = (1/\bar{v}) \cdot (d\bar{v}/dT)$ и конформацией макромолекул. При этом было отмечено, что в величину a вносит вклад как подвижность основной цепи макромолекулы, так и подвижность ее боковых групп. С точки зрения использования измерений a для детального изучения конформационных превращений (переходов) в макромолекулах выяснение сравнительного вклада в величину a отдельных форм внутримолекулярной подвижности имеет принципиальное значение. Для такого выяснения необходимо проводить изме-