

УДК 541.64:678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФУМАРАТА  
*N,N*-ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

Э. И. Аблякимов, Р. К. Гавурина

Известно, что сополимеризация солей ненасыщенных кислот с ненасыщенными аминами приводит к получению амфотерных сополимеров [1].

Полимеризационное поведение таких систем изучено пока еще недостаточно. В связи с этим в настоящей работе приведены результаты исследований системы *N,N*-диэтиламиноэтоксилметакрилат (ДЭАЭМА) ( $M_1$ ) — фумаровая кислота (ФК) ( $M_2$ ), а также данные по потенциометрическому изучению полученных полиамфолитов.

Экспериментальная часть

Мономеры. ДЭАЭМА освобождали от ингибитора вакуумной перегонкой\*. Степень чистоты контролировали определением показателя преломления ( $n_D^{20}$  1,4442).

Фумараты ДЭАЭМА и триэтиламина были получены при кристаллизации из нагретого до 50° концентрированного (40 вес.%) раствора в этаноле смеси компонентов, взятых при молярном соотношении амин : ФК = 1,5 : 1 (при любых соотношениях получаются соли состава 1 : 1). Полученные кристаллы отфильтровывали диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме при 40°. Очистку солей производили трехкратной перекристаллизацией из этанола. Выход солей составлял 50% в расчете на соль состава 1 : 1. Хлоргидрат ДЭАЭМА получали по методике [2].

Полученные фумараты растворимы в воде, спиртах, диметилформамиде (ДМФА), ацетоне, пиридине, хлороформе и нерастворимы в эфирах и ароматических углеводородах.

Соль ФК и ДЭАЭМА имела т. пл. 69—70°;  $d$  1,23  $\text{г}/\text{см}^3$ , соль ФК и триэтиламина: т. пл. 50—51°,  $d$  1,21  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах в атмосфере тщательно очищенного азота в присутствии 2,2-азо-бис-изобутиронитрила (ДАК) в среде ДМФА при 70°.

Сополимеры выделяли осаждением в ацетон, после чего растворяли в 0,5 н. HCl, отфильтровывали и переосаждали в охлажденный ацетон ( $-10^\circ$ ). Таким образом, сополимеры получали в виде хлоргидрата.

Состав полученных сополимеров определяли потенциометрическим титрованием катионных и карбоксильных групп 0,1 н. раствором KOH. Результаты такого определения удовлетворительно соответствовали данным элементарного анализа.

При изучении зависимости состава сополимера от состава исходной смеси процесс проводили до конверсий, не превышающих 10%.

Результаты и их обсуждение

При полимеризации фумаровой соли ДЭАЭМА с увеличением степени конверсии образующийся сополимер обогащается более активным компонентом (ДЭАЭМА), а исходная мономерная смесь — менее активным мономером (ФК) (рис. 1). Однако мономомеры в процессе сополимеризации находятся постоянно в солевой форме, так как общее соотношение между карбоксильными и аминогруппами в системе не нарушается. В связи с этим для того, чтобы смоделировать такую систему при изучении зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси, избыток компонентов по сравнению с эквимолекулярным необходимо вводить в солевой форме. ДЭАЭМА вводился в виде хлоргидрата, а ФК — в виде соли

\* ДЭАЭМА был предоставлен Ярославским НИИМСК.

с триэтиламином (ТЭА). Полученная таким путем зависимость представлена на рис. 2.

Содержание кислотного компонента в сополимерах не превышает 50 мол. %, что свидетельствует об отсутствии в них примыкающих друг к другу звеньев кислоты. Этот вывод является общим для 1, 2-дизамещенных этилена [3]. Константа сополимеризации ( $r_2$ ) таких мономеров прак-

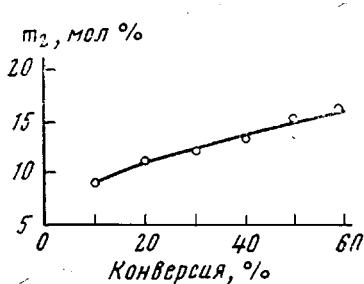


Рис. 1. Зависимость содержания ФК в сополимере от конверсии при полимеризации фумарата ДЭАЭМА при 70°

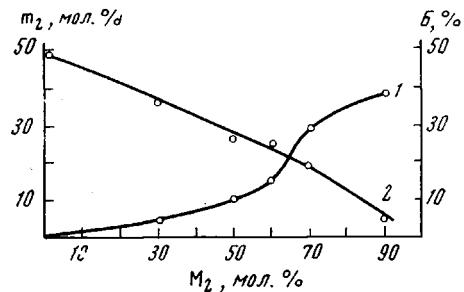


Рис. 2. Зависимость состава сополимера (1) и конверсии (2) от состава исходной смеси. Б — выход хлоргидрата сополимера за 45 мин.

тически мало отличается от нуля. Это объясняется наличием пространственных затруднений. В данном случае дополнительный эффект оказывает, по-видимому, электростатическое отталкивание.

Для этих систем простейшее уравнение сополимеризации имеет вид [3]:

$$n - 1 = r_1 x, \quad (1)$$

где

$$n = \frac{m_1}{m_2}, \quad x = \frac{M_1}{M_2}$$

а  $m$  и  $M$  — содержание мономера в сополимере и в исходной смеси мономеров, мол. %.

Величины  $r_1$ , рассчитанные из уравнения (1) и представленные в табл. 1, уменьшаются с увеличением содержания ФК в исходной смеси. Это свидетельствует о неприменимости уравнения (1).

Известно, что такие расхождения вызываются влиянием предшествующего звена на активность макрорадикала. Этот эффект учитывается уравнением [4]:

$$n - 1 = \frac{r_1' x (1 + r_1 \cdot x)}{(1 + r_1' \cdot x)}, \quad (2)$$

где  $r_1'$  — активность полярного макрорадикала с одинаковыми и неодинаковыми последним и предпоследним звеньями.

Таблица 1  
Результаты сополимеризации

$x$	(n-1)			$x$	(n-1)		
	опытные величины	расчетные значения при $r_1 = 8,30$ и $r_1' = 3,50$	Значения $r_1$ , найденные из уравнения (1)		опытные величины	расчетные значения при $r_1 = 8,30$ и $r_1' = 3,50$	Значения $r_1$ , найденные из уравнения (1)
2,33	18	18	8	0,43	1,5	2,7	3,36
1	8	7,2	7,7	0,11	0,36	0,53	3,2
0,666	4,25	4,52	6,36				

Действительно, величины  $(n - 1)$ , рассчитанные из уравнения (2) при значениях  $r_1 = 8,30$  и  $r_1' = 3,50$  (найдены методом проб и ошибок), удовлетворительно согласуются с опытными данными. Тот факт, что  $r_1 > r_1'$  обусловлен, видимо, понижением активности макрорадикала, дополнительно стабилизированного карбоксильной группой предпоследнего фумаратного звена.

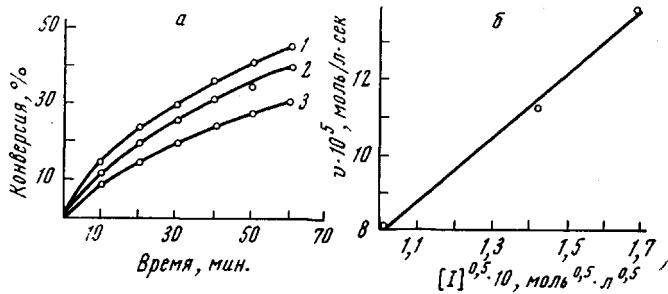


Рис. 3. Конверсия (а) и зависимость скорости полимеризации фумарата ДЭАЭМА от концентрации инициатора (б).  $[M_1] = [M_2] = 0,425$  моль/л,  $70^\circ$ :  
а: концентрация инициатора, моль/л · 10<sup>-2</sup>: 1 — 3, 2 — 0,2, 3 — 1

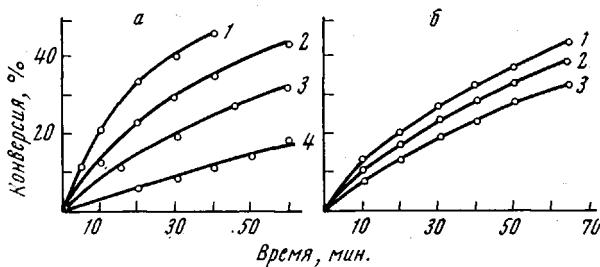


Рис. 4. Зависимость конверсии при полимеризации фумарата ДЭАЭМА от температуры (а) и концентрации фумарата (б):

а: 1 — 90; 2 — 80; 3 — 70; 4 — 60°.  $[M_1] = [M_2] = 0,425$  моль/л;  
 $[I] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л; б: 1 — 0,8; 2 — 0,6; 3 — 0,425 моль/л;  
 $[I] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $70^\circ$ ,  $[M_1] = [M_2]$

Скорость процесса сополимеризации, как и следовало ожидать, уменьшается с увеличением содержания ФК в исходной смеси (рис. 2). Кинетический порядок по инициатору, найденный графически (рис. 3) из результатов изучения кинетики полимеризации фумаровой соли ДЭАЭМА \*, составляет 0,5, что соответствует бимолекулярному механизму обрыва цепи. Скорость процесса возрастает с повышением температуры и с увеличением концентрации фумарата (рис. 4).

Известно, что скорость сополимеризации в случае малой активности одного из мономеров ( $r_2 \approx 0$ ) может быть выражена следующим упрощенным уравнением [3]:

$$-\frac{d([M_1] + [M_2])}{dt} = ([M_1] + 2[M_2]/r_1) \cdot \frac{k_{p1,1}}{k_{0,5}^{0,5}} (2f \cdot k_d)^{0,5} \cdot [I]^{0,5} \quad (3)$$

или

$$v = k_{M_1} \cdot [I]^{0,5} \cdot ([M_1] + 2[M_2]/r_1), \quad (4)$$

\* Абсолютные значения скоростей находили по начальным участкам кинетических кривых.

где  $k_{p,i}$  — константа скорости роста цепи при взаимодействии радикала ДЭАЭМА с собственным мономером;  $k_{0,i}$  — константа скорости обрыва цепи при взаимодействии двух макрорадикалов, оканчивающихся звеньями ДЭАЭМА;  $[I]$  — концентрация инициатора, моль/л;  $[M_1]$ ,  $[M_2]$  — концентрация мономеров, моль/л.

Проверка применимости уравнения (4) была осуществлена сопоставлением величины  $k_m$ , найденной по уравнению из начальной скорости полимеризации фумарата при  $70^\circ$ , со значением общей константы скорости полимеризации хлоргидрата ДЭАЭМА в тех же условиях [2]. Оказалось, что эти величины действительно близки и составляют  $2 \cdot 10^{-3}$  и  $2,25 \cdot 10^{-3}$  моль $^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$ , соответственно.

Хлоргидраты сополимеров ДЭАЭМА с ФК при потенциометрическом титровании (рис. 5) обнаруживают 2 четких перегиба, соответствующие примерно 100%-ной нейтрализации карбоксильных и катионных групп. Из-за близости констант диссоциации первичных и вторичных карбоксильных групп они титруются одновременно.

При титровании в воде сополимеры, содержащие меньше 13 мол. % ФК, нерастворимы в узкой щелочной области pH около изоэлектрической точки (табл. 2). С уменьшением содержания кислого компонента от 13 до 5 мол. % эта область несколько расширяется (табл. 2). При содержании ФК больше 13 мол. % сополимеры растворимы во всей области pH (3—11) как при титровании в воде, так и в 50%-ном этаноле и 0,5 M KCl (рис. 5).

Хорошая растворимость полученных полiamфолитов объясняется, видимо, высокой концентрацией цвиттер-ионов в изоэлектрической точке [5].

Таблица 2

Результаты потенциометрического титрования хлоргидратов сополимеров

Сополимеры	$m_2$ , мол. %	Кажущиеся значения $pK_a$		Область нерастворимости, pH	$pK_a^0$ катионных групп
		катионных групп	карбоксильных групп		
Ф-1	5	6,6	3,3	8,4—9,3	—
Ф-2	10	6,75	3,4	8,6—9,2	—
Ф-3	13	6,9	3,45	8,9—9,1	—
Ф-4	15	7,0	3,4	—	8,5
Ф-5	29	7,3	3,45	—	—
Ф-6	38	7,4	3,5	—	8,9

Кажущиеся значения  $pK_a$  катионных групп (табл. 2), найденные в точках полунейтрализации, с увеличением содержания звеньев ДЭАЭМА в сополимере от 62 до 95 мол. %, изменяются от 7,4 до 6,6, по-видимому, из-за усиления их электростатического взаимодействия [5].

При титровании в 50%-ном этаноле кажущиеся значения  $pK_a$  карбоксильных и катионных групп заметно сближаются (рис. 5), так как при

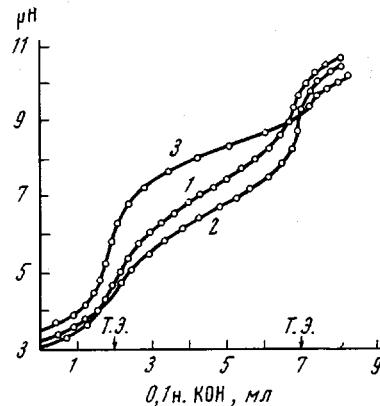


Рис. 5. Потенциометрическое титрование хлоргидрата сополимера Ф-4:

1 — в воде, 2 — в 50%-ном этаноле,  
3 — в 0,5 M KCl

переходе от воды к спирту происходит некоторое уменьшение силы карбоновых кислот и возрастание силы катионных групп [6].

Характеристическую константу диссоциации катионных групп ( $K_a^0$ ) находили графически из зависимости  $(\text{pH} + \lg \frac{\beta}{1-\beta})$  от  $\beta$  ( $\beta$  — степень ионизации аминогрупп). Значения  $\text{p}K_a^0$ , найденные при  $\beta = 0$  (табл. 2), хорошо согласуются с  $\text{p}K_a$  мономерного ДЭАЭМА (8,66) [7].

При титровании в 0,5 M KCl кажущиеся значения  $\text{p}K_a$  катионных групп приближаются к значениям  $\text{p}K_a^0$  благодаря уменьшению электростатической свободной энергии макроиона [5, 7]. Как известно, точка пересечения этой кривой с кривой титрования в воде соответствует изоэлектрической точке (PI) [5]. Найденные таким путем значения [PI] смещаются к более высоким значениям pH с увеличением содержания основных групп в сополимере (от pH = 8,9—9 для Ф-4 до pH = 8,3—8,4 для Ф-6).

Таким образом, полученные сополимеры являются типичными полiamфолитами.

### Выводы

1. Получена и охарактеризована соль N,N-диэтиламиноэтилметакрилата с фумаровой кислотой, полимеризация которой приводит к образованию амфотерных сополимеров.
2. Изучена кинетика сополимеризации полученной соли в диметилформамиде и найдены константы сополимеризации.
3. Методом потенциометрического титрования изучены электрохимические свойства сополимеров и установлено, что они являются типичными полiamфолитами, хорошо растворимыми в широком интервале pH.

Калининский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
14 III 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Лебедев, Диссертация, 1963.
2. Э. И. Аблякимов, Р. К. Гавурина, Н. К. Шакалова, Сб. Реакционная способность органических соединений, т. 4, 1967, стр. 838.
3. Т. Алfrey, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
4. E. Mergz, T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 1, 75, 1946.
5. T. Alfrey, R. M. Fuoss, H. Morawetz, H. Pinner, J. Amer. Chem. Soc., 74, 438, 1952.
6. А. Альберт, Е. Серджент, Константы ионизации кислот и оснований, изд-во «Химия», 1964.
7. Я. И. Турьян, Г. С. Доколина, М. А. Коршунов. Ж. общ. химии, 38, 2181, 1968.

### POLYMERIZATION OF FUMARATE OF N,N-DIETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE

E. I. Ablyakimov, R. K. Gavurina

### Summary

Kinetics of polymerization of fumarate of N,N-diethylaminoethylmethacrylate has been studied in dimethylformamide in presence of azo-bis-isobutyronitrile. The reaction gives rise to the copolymers. Copolymerization kinetics and the copolymer composition in dependence on the monomers charge have been also studied under similar conditions. The reactivity ratios are  $r_1 = 0.83$ ,  $r_1' = 3.5$  and  $r_2 \approx 0$ . The copolymers are polyampholites easily soluble in water in wide pH interval.