

ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРГИДРАТА N, N-ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

Г. С. Сущенко, Э. Н. Аблякинов, А. Л. Мархман

На примере радикальной полимеризации хлоргидрата N,N-диэтиламиноэтоксилметакрилата (ХГ), акриловой кислоты и ее калиевой соли показано [1], что в некоторых средах соблюдается уравнение Борна, модифицированное для нашего случая

$$\ln(k_p/k_0^{0.5}) = \ln[k_p/k_0^{0.5}]^0 + (A/D), \quad (1)$$

где k_p и k_0 — константы скоростей роста и обрыва цепей; D — диэлектрическая проницаемость растворителя. Величина A непосредственно связана с величиной эффективного заряда растущей цепи.

Линейность зависимостей $\ln(k_p/k_0^{0.5})$ от $1/D$ соответствует довольно редкому случаю, когда влияние среды определяется главным образом полярным фактором, мало зависит от природы или специфической сольватирующей способности растворителя. При этом под природой растворителей следует понимать не только их способность к комплексообразованию, например через водородную связь, т. е. электрофильность или нуклеофильность, но и комплексообразование по диполь-дипольному механизму [2].

Очевидно, что специфические свойства среды, определяя эффективную степень диссоциации мономера и растущих цепей, ответственны за изменения величины $[k_p/k_0^{0.5}]^0$, позволяющие судить о вкладе химической активации, и A . Однако при этом лишь последняя, будучи непосредственно связана со степенью диссоциации растущих цепей, может служить косвенной мерой специфических свойств среды.

Принимая за основу уравнение (1), величину A можно найти либо графически, что, естественно, затруднено для широкого круга сред, либо аналитически, если известно $[k_p/k_0^{0.5}]^0$. Так как ранее [1, 3, 4] было показано, что в случае ХГ эффективами химической активации практически можно пренебречь, нами сделана попытка оценить специфическую природу ряда однокомпонентных и смешанных растворителей путем полимеризации ХГ в них с последующим аналитическим определением величин A .

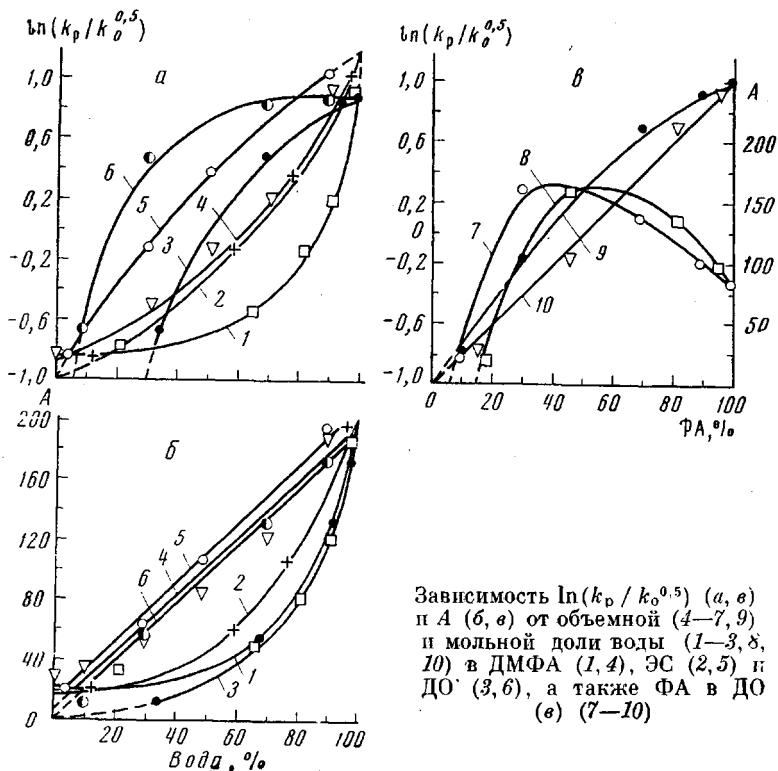
Экспериментальная часть

Очистку мономера и других реагентов, синтез ХГ и его полимеризацию осуществляли так же, как и ранее [1, 3, 4], в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Кинетику полимеризации изучали дилатометрически при 70°. Концентрации ДАК и ХГ составляли $6 \cdot 10^{-4}$ и 0,5 моль/л соответственно. Значения величин $k_p/k_0^{0.5}$ рассчитывали, как и в предыдущей работе [4], из начальных скоростей полимеризации. При расчете A полагали $[k_p/k_0^{0.5}]^0$ равным 0,2 [3, 4].

Результаты и их обсуждение

На рисунке, *a* и *в* представлены зависимости $\ln(k_p/k_0^{0.5})$ от объемной и мольной долей воды в этаноле (ЭС), диметилформамиде (ДМФА) и в диоксане (ДО). Во всех случаях величины $k_p/k_0^{0.5}$ возрастают с увеличением концентрации воды. Сами зависимости имеют криволинейный характер. Причем для водных растворов ЭС и ДМФА характер зависимостей аналогичен, несмотря на то, что ЭС является электрофильным растворителем, а ДМФА — аprotонным. По-видимому, это обусловлено высокой полярностью ДМФА ($D = 37,8$), благодаря чему он способен к специфической сольватации молекул ХГ по диполь-дипольному механизму. Послед-

нее приводит к такому же результату, что и комплексообразование за счет водородных связей; это также способствует диссоциации мономера и растворящих цепей. Интересно отметить, что зависимости $\ln(k_p / k_o^{0.5})$ от объемной доли воды для таких двухкомпонентных растворителей ближе к линейности, чем зависимости от мольной доли.



Зависимость $\ln(k_p / k_o^{0.5})$ (а, в) и *A* (б, в) от объемной (4–7, 9) и мольной доли воды (1–3, 8, 10) в ДМФА (1, 4), ЭС (2, 5) и ДО (3, 6), а также ФА в ДО (в) (7–10)

В случае системы ДО – вода зависимости $\ln(k_p / k_o^{0.5})$ от объемной доли воды более криволинейны, что, видимо, является характерным для смесей слабополярного растворителя с электрофильной высокополярной компонентой.

В конечном счете характер зависимостей $\ln(k_p / k_o^{0.5})$ от состава растворителя определяется изменением соотношения *A* / *D*, и поэтому объяснение их затруднено. Хорошей иллюстрацией тому является сложная зависимость $\ln(k_p / k_o^{0.5})$ от соотношения компонентов при полимеризации ХГ в системе ДО – формамид (ФА) (рисунок, в). В этом случае величина $k_p / k_o^{0.5}$ возрастает с увеличением содержания ФА примерно до 50 мол. %, после чего снижается.

Большой интерес представляют зависимости величины *A* от соотношения компонентов среды (рисунок, б и в). Оказалось, что в водных растворах зависимости *A* от мольной доли компонентов криволинейны, причем значения *A* возрастают с увеличением содержания воды. Криволинейность этих зависимостей объясняется, видимо, наличием сложного равновесия между сольватированными и гидратированными молекулами ХГ и их различной способностью к диссоциации. Следовательно, способность воды вызывать диссоциацию солей определяется не только полярностью. Интересно отметить, что зависимости *A* от объемной доли компонента практически линейны. Это значит, что изменения *A* в водно-органических средах фактически определяются простым эффектом разбавления, вероятно, в силу того, что ХГ является сильным электролитом. Отсюда следует прин-

ципиальная возможность определения величин A для водно-органических смесей, исходя из объемной аддитивности.

В случае полимеризации в системе ДО-ФА зависимость A , в противоположность водным растворам, линейна от мольной доли компонентов и криволинейна от объемной (рисунок, в). Это является свидетельством того, что здесь величины A фактически полностью определяются полярностью среды. Возможно, что это характерно для смесей аprotонных растворителей, различающихся полярностью.

Таким образом, специфические свойства смешанных растворителей в радикальной полимеризации ХГ могут быть определены из величин A чистых растворителей, исходя из объемнодольной или мольнодольной аддитивности. Дальнейшее развитие исследований в этом направлении, по-видимому, сделает возможным предсказание кинетического поведения ионогенного мономера при полимеризации в различных средах.

Выходы

1. Исследована кинетика радикальной полимеризации хлоргидрата N,N-диэтиламиноэтиленметакрилата в водных растворах этанола, диметилформамида, диоксана, а также в смесях диоксана и формамида (ДО и ФА) при различных концентрациях компонентов.

2. Установлено, что величины $k_p / k_o^{0.5}$ в водно-органических средах возрастают с увеличением содержания воды, причем их зависимости от мольной и объемной долей воды криволинейны. В случае системы ДО-ФА эта зависимость имеет максимум при ~ 50 мол. %.

3. Показано, что величины A в уравнении Борна, характеризующие специфические свойства среды, возрастают с увеличением содержания более полярного компонента. В водно-органических средах величины A находятся в линейной зависимости от объемной доли компонентов, а в системе диоксан — формамид — от мольной.

Институт химии
Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
26 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Сущенко, Э. И. Аблякиров, А. Л. Маркман, Труды Калининского политехнич. ин-та, 1972, вып. 13, стр. 79.
2. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, изд-во «Химия», 1967, стр. 290.
3. Э. И. Аблякиров, Диссертация, 1967.
4. Э. И. Аблякиров, Н. К. Шакалова, Р. К. Гавурина, Сб. Реакционная способность органических соединений, т. IV, 1967, стр. 838.

УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИБЕНЗОФЕНОНАМИДОВ

*В. К. Беляков, В. И. Логунова, А. А. Ессобуцкая,
Г. А. Кузнецов, Л. Б. Соколов, С. П. Сучилина*

Известно, что введение различных гетерогрупп в цепь макромолекул жесткоцепных полимеров значительно улучшает их перерабатываемость [1]. В работе [2] было показано, что при введении CO-группы между ядрами дифениловых фрагментов в ароматические полиамиды образуются термостойкие полимеры. Однако вопрос о возможности их практического