

УДК 541.64:547 (233+39)

**ИССЛЕДОВАНИЕ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ,
ПРОТЕКАЮЩЕЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
 α -БРОМАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ**

A. T. Джалилов, K. M. Муминов, M. A. Аскаров

Установлено, что при взаимодействии α -бромакриловой кислоты с третичными аминами в массе и различных растворителях протекает процесс самопроизвольной полимеризации при невысоких температурах и в отсутствие инициаторов. ЯМР-спектроскопическим методом изучен процесс самопроизвольной полимеризации и проведено исследование влияния различных факторов на процесс полимеризации. Отмечено, что продукты самопроизвольной полимеризации являются эффективными растворимыми и нерастворимыми полиэлектролитами амфотерного характера и регулярной структуры.

Большой интерес представляют исследования процессов самопроизвольной полимеризации, протекающей при взаимодействии азотсодержащих винильных мономеров (винилпиридины, N-винилкарбазол и др.) с галогеналкилами, галогенводородами, малеиновым ангидридом и прочими соединениями [1-4].

Ранее нами было установлено, что при взаимодействии винилбензилгалогенидов с третичными аминами при невысоких температурах протекает процесс самопроизвольной полимеризации [5].

Настоящая работа посвящена изучению процесса самопроизвольной полимеризации при взаимодействии α -бромакриловой кислоты (α -БАК) с третичными аминами, в качестве которых использовали пиридин, хинолин, 2-метил-5-винилпиридин и др. Эти исследования представляют интерес и в связи с возможностью получения на основе продуктов самопроизвольной полимеризации растворимых полиэлектролитов, обладающих

**Условия проведения реакции самопроизвольной полимеризации и некоторые
свойства полимеров**

(Мольное соотношение мономер:амин=1:1)

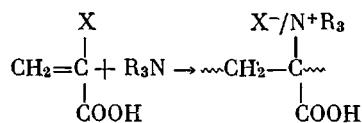
Мономер	Амин	Среда	T, °C	Время реакции, часы	Выход, %	$\eta_{\text{ДР}}$ 0,5%-ного раствора, дл/г	Найдено, %		Обменная емкость, мэ-экв/г
							N	галогена *	
α -БАК	Пиридин	Бензол	30	0,5	23,3	0,15	5,9	34,76/33,75	4,21
	Хинолин		20	1,5	26,0	0,03	4,9	28,52/27,39	3,41
	Аллиламин **	»	20	—	49,4	0,06	6,5	38,45/37,14	4,63
	2-Метил-5-ви- нилпиридин	»	2	15	50,2	—	4,5	29,60/25,73	3,21
α -Хлоракрило- вая кислота	Пиридин	»	2	3	61,9	1,57	7,1	19,10/18,01	5,07

* В числителе найдено при сжигании, в знаменателе — аргентометрически.

** Взаимодействие α -БАК с аллиламином протекает мгновенно при смешении.

регулярной структурой, высокой обменной емкостью и хорошими физико-химическими свойствами.

Схема реакции самопроизвольной полимеризации при взаимодействии α -галоидакриловых кислот с третичными аминами может быть представлена следующим образом (X — галоген)



Основные свойства образующихся полимеров представлены в таблице

Как следует из таблицы, при использовании третичных аминов, не содержащих винильных групп, образуются растворимые продукты, в то время как при применении 2-метил-5-винилпиридинина получен нерастворимый трехмерный полимер. При использовании аллиламина образование трехмерного полимера не наблюдается, что связано с относительно меньшей реакционной способностью винильной группы аллиламина, которая не вступает в полимеризацию при данных условиях реакции. Следует отметить, что растворимые продукты самопроизвольной полимеризации α -БАК с третичными аминами, в том числе с аллиламином, при стоянии в течение нескольких часов при комнатной температуре в виде концентрированных растворов или в отсутствие растворителей переходят в структурированное состояние. Это обстоятельство связано с внутри- и межмолекулярным взаимодействием между карбоксильными и основными группами полимера с образованием солевых комплексов и выделением HBr [6].

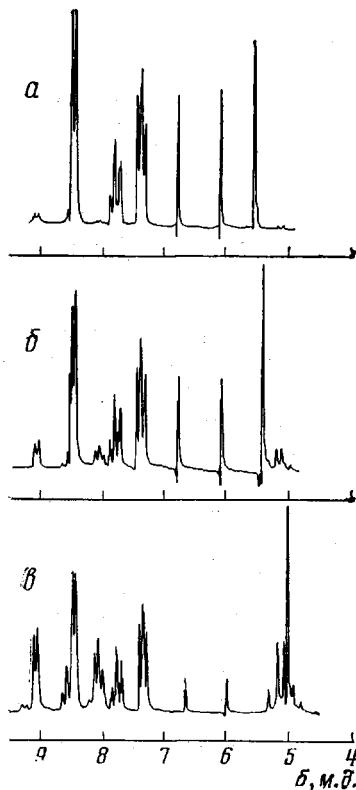
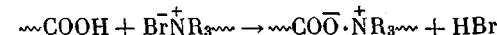


Рис. 1. ЯМР-спектры продуктов взаимодействия α -БАК с пиридином в CD_3OH :

a — сразу после смешения, *b* — через 45 мин., *c* — через 24 часа

В спектре *a*, снятом сразу же после смешения α -БАК с пиридином в среде дейтерометанола, обнаружены сигналы α -, β - и γ -протонов пиридина (8,38; 7,41 и 7,85 м.д.) и олефиновых протонов α -БАК (6,81 и 6,13 м.д., $J=1,5$ Гц). Сигнал при 5,55 м.д. относится к протону OH -группы кислоты и растворителя. Кроме них обнаружены дублеты при 9,06 м.д., квартет — 8,05 м.д. (α - и β -протоны пиридиний-иона) и квартет 5,05 и 5,25 м.д. с $J=12$ Гц, который, очевидно, относится к протонам групп CH_2 в полимерной цепи макромолекул.

Как видно из рис. 1, в спектрах *b* и *c* с течением времени сигналы пи-



С целью изучения влияния различных факторов на исследуемый процесс нами проведено подробное исследование самопроизвольной полимеризации, протекающей при взаимодействии α -БАК с пиридином.

На протекание реакции полимеризации по приведенной выше схеме указывают результаты ЯМР-спектрологического исследования (рис. 1).

ридиний-иона и $-\text{CH}_2-$ — увеличиваются по интенсивности, а интенсивности сигналов олефиновых протонов уменьшаются.

Взаимодействие третичного амина с карбоксильной группой α -БАК с образованием солевых групп, по-видимому, протекает в незначительной степени, на что указывают ЯМР-спектры, где наблюдается сохранение сигналов при 5,55 м.д., относящихся к протонам OH-группы кислоты.

В ИК-спектрах α -БАК валентные колебания карбоксильной группы проявляются в виде интенсивной полосы при 1710 cm^{-1} , а в спектрах полимеров, полученных взаимодействием α -БАК с пиридином, эта полоса практически сохраняется по интенсивности и частоте. Последнее дает основание считать, что реакция взаимодействия пиридина протекает с

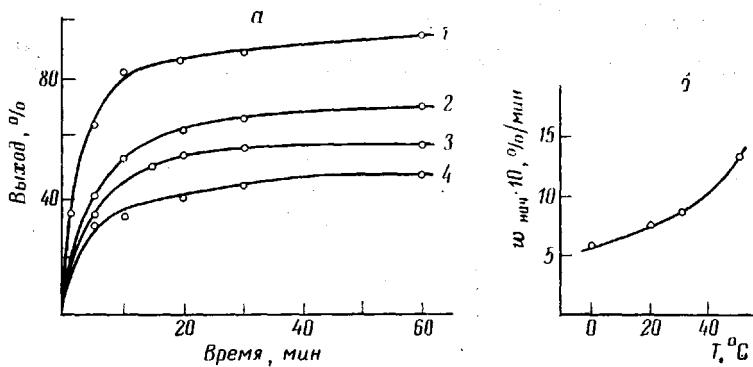


Рис. 2. Зависимость выхода продукта взаимодействия α -БАК с пиридином от времени (а) и начальной скорости $w_{\text{нac}}$ самопроизвольной полимеризации от температуры реакции (б)

Полимеризация в массе при температуре: 1 — 50, 2 — 30, 3 — 20, 4 — 0°; мольное соотношение α -БАК : пирдин = 1 : 1

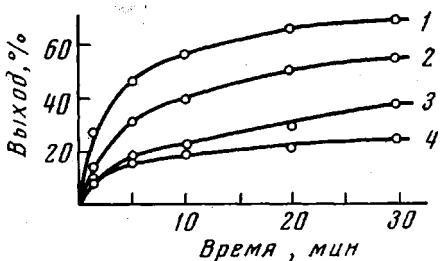


Рис. 3. Зависимость выхода продукта взаимодействия α -БАК с пиридином от времени в различных растворителях при 30°:

1 — вода, 2, 3 — метанол, 4 — бензол; мольное соотношение а-БАК : пиридин : растворитель = 1 : 1 : 6 (1, 2, 4) и 1 : 1 : 12 (3)

атомом галогена, так как в случае взаимодействия пиридина с карбоксильной группой с образованием $-\text{COO}^+ \text{N}^- \text{HR}_3$ -групп в ИК-спектрах по-
лоса  должна была сместиться на $100-150 \text{ cm}^{-1}$ в область низ-
ких частот.

Начальная скорость реакции возрастает с повышением температуры реакции (рис. 2), а также с повышением полярности среды (рис. 3).

Следует отметить, что продукты самопроизвольной полимеризации α -БАК являются эффективными полиэлектролитами и ионитами амфотерного характера с регулярным расположением ионогенных групп и обладают достаточно высокой обменной емкостью (таблица).

α -БАК получали бромированием акриловой кислоты с последующим дегидробромированием в присутствии $\text{Ba}(\text{OH})_2$ по методике [7]; т. пл. 69–70°. Спектр ПМР показал

зат отсутствие других примесей. Пиридин использовали свежеперегнанный. Реакцию самопроизвольной полимеризации осуществляли в ампулах в отсутствие кислорода воздуха, для чего реакционную смесь обезгаживали путем замораживания и размораживания в вакууме (10^{-2} tor). Продукты полимеризации обрабатывали метанолом, осаждали в серном эфире и сушили в вакууме.

Ташкентский политехнический институт

Поступила в редакцию
12 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, Успехи химии, 36, 217, 1967.
2. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцов, Е. С. Домнина, Успехи химии, 38, 892, 1969.
3. M. Hallensleben, J. Makromolek. Chem., 142, 903, 1971.
4. J. C. Salomone, B. Shider, W. L. Fitch, Polymer Preprints, 11, 652, 1970.
5. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, К. М. Муминов, Высокомолек. соед., Б15, 592, 1973.
6. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., Б11, 826, 1970.
7. C. S. Marvel, J. Dec, H. G. Cooke, Jr., J. C. Cowan, J. Amer. Chem. Soc., 62, 3495, 1940.