

6. Нурмухамедов Р. Н., Милешина Л. А., Шигорин Д. Н. Оптика и спектроскопия, 1967, т. 22, № 5, с. 740.
7. Powdall H. J., Mantulin W. W. Molec. Phys., 1976, v. 31, № 5, p. 1393.
8. Tecada T., Koyanagi M., Kanda Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, № 2, p. 356.
9. Meyer S. Chem. Ber., 1873, v. 26, p. 1276.
10. Gurgenjanizm K. Chem. Ber., 1895, v. 28, p. 2310.

Институт физико-органической химии
и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
20.IV.1981

УДК 541.64:547.39:532.77

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ РЯДА N,N-ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Мартыненко А. И., Крапивин А. М., Зезин А. Б.,
Топчев Д. А. Кабанов В. А.*

При исследовании реакций радикальной полимеризации таких виниловых аминоэфиров, как N,N-диметиламиноэтилметакрилат (I), N,N-диэтиламиноэтилметакрилат (II), а также некоторых их производных — мономерных четвертичных солей и бромгидратов в водных растворах — был обнаружен ряд неожиданных результатов, в частности, нечувствительность кинетики полимеризации исследованных ионогенных мономеров к величине pH, ионной силе раствора и природе противоионов [1].

Совокупность ранее полученных экспериментальных данных [2] позволила сделать вывод о том, что поведение указанных мономеров в условиях полимеризации в отличие от случая непредельных акриловых кислот [3] близко к поведению электронейтральных соединений.

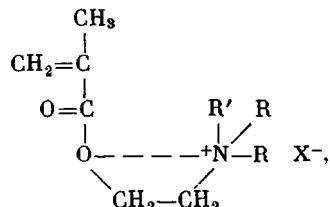
Для выяснения причин, обусловливающих обнаруженные кинетические закономерности, целесообразно, по-видимому, рассмотреть некоторые физико-химические свойства полимеризующихся частиц. С этой целью была измерена электрофоретическая подвижность рассматриваемых мономеров и соответствующих им полимеров.

Синтез мономеров (производных I) и соответствующих полимеров осуществлялся по методикам, описанным в работе [2]. Поскольку из литературы известно [4], что в водных растворах при $pH > 7$ и $pH < 1$ рассматриваемые мономеры гидролизуются с заметной скоростью, кинетические измерения дилатометрическим методом проводили при pH в интервале 1–7.

Для всех исследованных систем строго соблюдался первый порядок реакции по концентрации мономера и половинный по концентрации радикального инициатора ДАК. Электрофоретическую подвижность измеряли на приборе для горизонтального электрофореза марки «Labor» (Венгрия) при 5–10°. ММ исследованных методом электрофореза полимеров были близки. Значения их характеристических вязкостей, измеренных вискосиметрическим методом в 1 н. водном растворе NaCl при 20°, изменялись в пределах 1,4–1,8 дL/g.

Ранее в работе [5] описаны результаты исследования структуры насыщенного аналога рассматриваемых мономеров — ацетилхолина, а также некоторых его производных. Показано, что эти соединения в разных по природе растворителях характеризуются специфическим строением — наличием *гош*-конформации относительно связи $\text{N}^+ - \text{C} = \text{C} - \text{O}$, стабилизированной внутримолекулярной ассоциацией (посредством электронного взаимодействия между четвертичным азотом N^+ и эфирным кислородом). С учетом этих данных, а также в результате анализа полученных нами данных ^{13}C -ЯМР-спектроскопических исследований рассматриваемых мономеров и соответствующих им полимеров в водных растворах и в эта-

ноле, было высказано предположение о том, что в водных растворах сами непредельные аминоэфиры (которые в соответствии со значениями pK_a I 7,94, pK_a II 8,66 в основном протонированы в изученном диапазоне значений pH раствора) и их производные — мономерные четвертичные соли и бромгидраты — существуют в условиях полимеризации в виде подобных внутримолекулярных ассоциативных структур, которые, по-видимому, сохраняются и в звеньях полимерных цепей



где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

Электрофоретическая подвижность мономеров и соответствующих полимеров в 0,01 н. водных буферных растворах ($V=1200$ В, 30 мин, $I=5$ мА)

Вещество	$U \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{B} \cdot \text{с}$	Вещество	$U \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{B} \cdot \text{с}$
Мономеры		Полимеры	
III	20,0	III	7,0
I	17,0	I	1,0
I-C ₂ H ₅ Br	17,0	I-C ₂ H ₅ Br	0,8
β -бетаин (pH 2,0)	16,0	β -бетаин (получен при pH 2,0)	9,0
β -бетаин (pH 5,5)	2,0	β -бетаин (получен при pH 3,5)	2,0
		β -бетаин (получен при pH 5,5)	0,6

Гипотеза, в рамках которой делается попытка объяснить обнаруженные кинетические эффекты, заключается в следующем: в водных растворах соответствующие рассматриваемым мономерам поликатионы (характеризующиеся, по-видимому, наличием в звеньях макромолекул и, следовательно, макрорадикалов указанной выше внутренней ассоциативной структуры) обладают повышенным средством к низкомолекулярным противоионам и образуют достаточно стабильные ионные пары и, что особенно важно, концевые даже при довольно малых ионных силах раствора. Этому, кроме влияния электростатического поля поликатиона, должна дополнительно способствовать относительно высокая гидрофобность рассматриваемых полимеров.

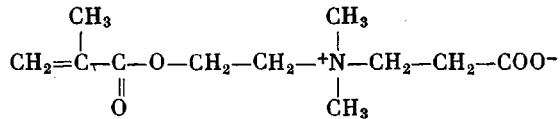
Таким образом, в водном растворе в отмеченном диапазоне pH концевые звенья макрорадикалов уже существуют в виде ионных пар с адсорбированными низкомолекулярными противоионами, поэтому дополнительное увеличение ионной силы раствора при добавлении неполимеризующейся соли практически не влияет на концентрацию ионных пар и, следовательно, не изменяет природу активных центров.

Важные доказательства справедливости выдвинутой гипотезы были получены при исследовании электрофоретической подвижности U ряда поликатионов (таблица). В этой же таблице приведены значения U и для соответствующих мономеров, которые, как видно, приблизительно одинаковы (за исключением β -бетаина при pH 5,5, особенности поведения которого будут обсуждены ниже).

Из данных, представленных в таблице, следует, что для таких полимеров, как I-C₂H₅Br и I, обнаружена аномально низкая (практически нулевая) электрофоретическая подвижность. Из таблицы следует также, что такой типичный катионный полиэлектролит, как полидиметилдиаллилам-

монийхлорид (III), характеризуется довольно высоким значением электрофоретической подвижности.

Отметим, что в случаях, когда отмеченная выше внутренняя ассоциативная структура в молекуле мономера не может, по-видимому, реализоваться в силу электростатических или стерических факторов, обнаруживается заметное влияние ионной силы раствора на кинетику полимеризации, что прослеживается, в частности, на примере β -бетамина (производного I и β -пропиолактона) следующей формулы:



При полимеризации этого мономера в водном растворе добавление NaCl при $\text{pH} 2$, т. е. когда мономер и звенья полимера существуют в виде катионов (для мономера $\text{pK}_a \text{ COOH} 3,5$, для полимера $\text{pK}_a \text{ COOH} 2,9$), приводит к значительному кинетическому эффекту [1]. В соответствии с этим данные электрофореза свидетельствуют о высокой подвижности поли- β -бетамина и исходного мономера в водных растворах при $\text{pH} 2$. Указанный кинетический эффект отсутствует, однако, при $\text{pH} 5,5$, когда полимеризующиеся частицы существуют в виде цвиттер-ионов. С этим согласуется отсутствие электрофоретической подвижности для β -бетамина и для его полимера при $\text{pH} 5,5$.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что полимеры на основе мономеров указанного ряда, несмотря на их формальную поликатионную природу, ведут себя в водных растворах фактически как электронейтральные соединения, что, по-видимому, позволяет рассматривать их как отдельную группу полимеров класса полиэлектролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Topchiev D. A., Kurilova A. I., Karaputadze T. M., Mkrtchian L. A., Kabanov V. A. International symposium on Macromolecular Chemie: Preprints. Madrid, 1973, № 1–8, p. 23.
2. Мартыненко А. И., Рузев Р. Р., Нечаева А. В., Джалилов А. Т., Топчев Д. А., Кабанов В. А. Узб. хим. ж., 1979, № 2, с. 59.
3. Кабанов В. А., Топчев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975, с. 7.
4. Турьян Я. И., Игнатьева Ф. К., Коршунов М. А., Михлин В. С. Успехи химии, 1976, т. 45, вып. 2, с. 224.
5. Kunz H. Liebigs Ann. chem., 1973, S. 2001.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчева АН СССР

Поступила в редакцию
22.IV.1981

УДК 541(64+127):546.13

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА, ИНИЦИИРУЕМОЙ НСІ

Мизеровский Л. Н.

Экспериментальному исследованию катионной полимеризации капролактама, инициируемой галоидводородными кислотами и их солями, посвящен ряд публикаций [1–7], однако ни в одной из них не дается математического описания кинетики процесса, что, как нам представляется, затрудняет оценку достоверности предложенных механизмов реакции. Попытка такого описания была предпринята в работе [8], где показано,