

УДК 541.64:542.952

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АМИНОЭФИРОВ И ИХ СОЛЕЙ
В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

**Бунэ Е. В., Шейнкер А. П., Изюмников А. Л.,
Рогожкина Е. Д., Абкин А. Д.**

Определены элементарные константы скорости роста и обрыва при полимеризации диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭ) и его уксуснокислой и солянокислой солей в различных растворителях. Установлена корреляция между скоростью полимеризации уксуснокислой соли ДЭ в смесях диоксан – вода разного состава и положением частот $\nu_{\text{с}}$ мономера в этих растворителях. Увеличение скорости полимеризации ДЭ и его солей при переходе от органических растворителей к воде является результатом образования водородной связи между группой C=O мономера и растворителем. Существенный вклад в изменение скорости полимеризации также вносит различная конформация растущих полимерных цепей, обусловленная изменением степени ионизации этих мономеров в растворителях разной природы.

При полимеризации ионогенных мономеров в растворе особенно сильно проявляется влияние природы среды. Так, в работах [1–5] были установлены более высокие скорости полимеризации аминоэфиров и их солей в водоорганических смесях и в воде по сравнению с органическими растворителями. Нами при изучении полимеризации диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭ) и его уксуснокислой (ДЭ-1) и солянокислой (ДЭ-2) солей в различных растворителях¹ было также установлено, что скорость полимеризации увеличивается при добавлении воды к органическому растворителю (табл. 1).

Таблица 1

Величины k_p и k_o при полимеризации ДЭ, ДЭ-1 и ДЭ-2 в различных растворителях при 25°

Мономер	[M], моль/л	Растворитель	[ДА] $\cdot 10^3$, моль/л	$v \cdot 10^5$	$v_i \cdot 10^5$	$k_p \cdot 10^{-3}$	$k_o \cdot 10^{-3}$
				моль/л·с		л/моль·с	
ДЭ	0,833	Диоксан	19,5	4,3±0,3	15,4±0,4	0,09±0,027	0,06±0,016
		Диоксан – вода *	5,4	3,8±0,2	5,2±0,3	0,36±0,07	0,33±0,06
		Метанол	5,4	1,5±0,2	1,0±0,2	0,7±0,15	1,30±0,3
ДЭ-1	0,833	Диоксан	19,5	10,0±0,2	16,0±1,3	0,3±0,08	0,1±0,03
		Диоксан – вода *	5,4	8,9±0,4	4,2±0,7	1,8±0,63	1,2±0,42
		Вода	0,6	13,5±0,3	0,33±0,02	72±16	65±15
ДЭ-2	0,500	Метанол	0,6	2,6±0,2	0,42±0,04	3,3±0,7	0,9±0,2
		Метанол – вода *	0,6	3,0±0,2	0,37±0,04	10,8±2	6±1,2

* Содержание воды 5 об. %.

Более высокие скорости полимеризации в водоорганических смесях и в воде авторы работ [1, 2, 5] объясняли главным образом уменьшением скорости обрыва цепи в силу различных причин: электростатических взаимодействий, конформационных эффектов и др. Как видно из табл. 1,

¹ Методика полимеризации и определения элементарных констант скоростей роста и обрыва цепи приведена в работе [6].

наблюдаемые закономерности полимеризации мономеров катионной природы обусловлены увеличением k_p , а не уменьшением k_o , как это предполагалось ранее; k_o , так же как и k_p , при переходе от органических растворителей к воде возрастает. По нашему мнению, различные скорости полимеризации аминоэфиров и их солей в зависимости от природы растворителя обусловлены рядом причин. Одной из них является изменение реакционной способности радикалов и мономеров вследствие изменения сопряжения связей C=C и C=O при образовании водородной связи между группой C=O мономера и растворителем. Ранее в работе [7] для объяснения более высоких скоростей полимеризации акриламида в воде по

Таблица 2

Влияние природы растворителя на положение полос поглощения в УФ-спектрах ДЭ, ДЭ-1 и ДЭ-2

Мономер	Растворитель	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^4$, л/моль·см
ДЭ	Циклогексан	200,5	1,15
	Метанол	203	1,24
	Метанол – вода (1 : 1)	205	0,86
	Вода	210	0,92
ДЭ-1	Циклогексан	201	0,96
	Метанол	205	1,10
	Метанол – вода (1 : 1)	208	0,84
ДЭ-2	Вода	209,5	0,78
	Метанол	204	1,06
	Метанол – вода (1 : 1)	206	0,91
	Вода	210	0,94

сравнению с другими растворителями также высказывалось предположение о повышении реакционной способности радикала акриламида вследствие присоединения к нему протона по связи C=O. О силе взаимодействия растворителя с группой C=O мономера можно судить по изменению частоты валентного колебания группы C=O в ИК-спектрах. В связи с этим нами было проведено измерение частот $\nu_{C=O}$ ДЭ-1 в различных растворителях и измерены скорости полимеризации в этих растворителях. Было установлено, что $\nu_{C=O}$ уменьшается при переходе от диоксана и ацетонитрила к смешанному растворителю диоксан – вода и к воде, что указывает на образование Н-комплекса между группой C=O мономера и растворителем. При сопоставлении скоростей полимеризации с частотами $\nu_{C=O}$ ДЭ-1 было обнаружено, что эти параметры, как и следовало ожидать, коррелируют между собой (рис. 1). Наличие такой корреляции позволяет рассматривать специфическое взаимодействие мономера с растворителем с образованием Н-комплекса как один из факторов, влияющих на изменение электронной плотности двойной связи C=C молекулы мономера и образующегося из него радикала и, следовательно, на их реакционную способность.

Об изменении электронной структуры ДЭ и его солей при изменении природы растворителя можно судить также по УФ-спектрам мономеров. Большие интенсивности полос поглощения ($\epsilon \sim 10^4$ л/моль·см) исследованных мономеров (табл. 2) свидетельствуют о π-π*-переходе, определяемом сопряжением групп C=C и C=O (табл. 2), а наблюденный сдвиг максимума полосы поглощения в длинноволновую область при π-π*-переходе указывает на образование водородной связи с растворителем [8].

Для подтверждения представления о взаимосвязи положения частоты $\nu_{C=O}$ мономера со скоростью полимеризации мы рассмотрели также имеющиеся в литературе кинетические данные для других мономеров. И в этом случае была установлена корреляция между скоростями полимеризации, величинами $k_p/k_o^{1/2}$ и $\nu_{C=O}$ в разных растворителях². На рис. 2 приведены

² Частоты $\nu_{C=O}$ акриламида в воде, в метаноле, в ТГФ и в ацетонитриле были определены нами, а $\nu_{C=O}$ в ДМСО и в диоксане взяты из работы [9]. В случае солей ДЭ-3 и ДМ-3 в связи с отсутствием данных по частотам $\nu_{C=O}$ этих мономеров были использованы частоты $\nu_{C=O}$, измеренные нами для ДЭ-1 и ДМ-1.

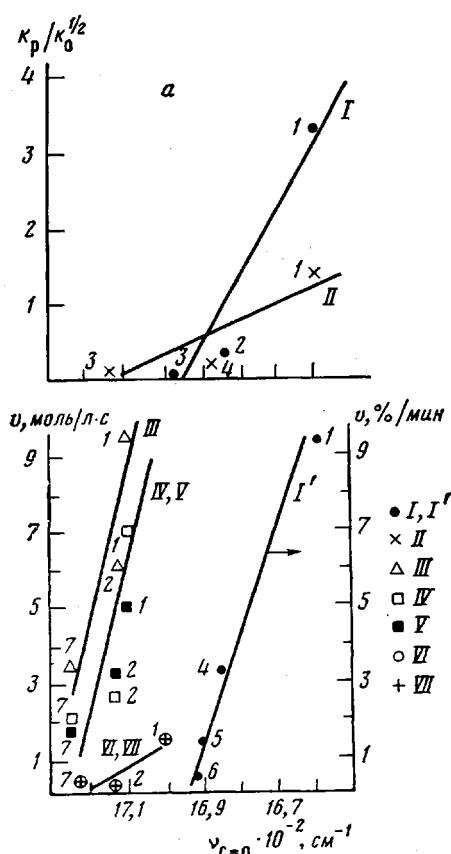


Рис. 2

Рис. 1. Корреляция между скоростью полимеризации ДЭ-1 и частотой $\nu_{c=0}$ мономера в различных растворителях: 1 – ацетонитрил; 2 – диоксан; 3 – диоксан, содержащий 30, 4 – 50, 5 – 70 и 6 – 97 мол. % воды

Рис. 2. Корреляции между $k_p/k_o^{1/2}$ (а), скоростью полимеризации (б) и частотами $\nu_{c=0}$ акриламида по данным [9] (I) и [10] (I'), N-винилпирролидона [12] (II), ДЭ-3 (III), ДМ-3 (IV) и ДЭ-4 (V), ДЭ (VI) и ДМ (VII) [3, 4] в воде (1), в ДМСО (2), в ТГФ (3), в метаноле (4), в диоксане (5), в ацетонитриле (6) и в этаноле (7)

Рис. 3. Корреляция между скоростью полимеризации и содержанием ионных пар (ИП) ДЭ-1 в смеси вода – диоксан

соответствующие данные для акриламида [10, 11], N-винилпирролидона [12], ДЭ, диметиламиноэтилметакрилата (ДМ), их четвертичных солей с бромистым этилом (ДЭ-3, ДМ-3) и бромгидрата (ДЭ-4) [3, 4]. Как видно из рис. 2, величины скоростей полимеризации и отношений $k_p/k_o^{1/2}$ для различных мономеров связаны линейно с $\nu_{c=0}$ мономера. Взаимосвязь скоростей полимеризации и частот $\nu_{c=0}$ наблюдалась для циклогексил-, циклододецилакрилата [13] и N-винилпирролидона [14]. Увеличение скорости в протонных растворителях объясняено [14] образованием водородной связи между группой C=O N-винилпирролидона и растворителем, что, по мнению авторов, приводит к возрастанию активности мономера. На самом деле такая сольватация увеличивает активность радикала, что и обуславливает повышение скорости полимеризации.

Таким образом, совокупность наших и литературных данных подтверждает представление о том, что влияние на скорость полимеризации природы растворителя в первую очередь связано с изменением реакционной способности мономеров и их радикалов в результате изменения степени сопряжения связей C=O и C=C при взаимодействии мономера с растворителем.

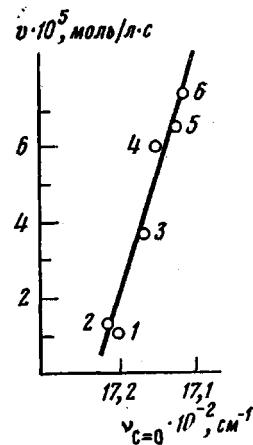


Рис. 1

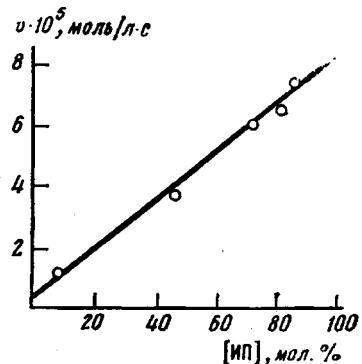


Рис. 3

В работах [3, 4] высказывается предположение о том, что более высокие скорости полимеризации в воде по сравнению с органическими растворителями связаны со специфической гидратацией мономера. Авторы работ [3, 4], однако, не обсуждают, почему такая гидратация приводит к возрастанию скорости полимеризации.

Ранее нами было показано [15], что соли аминоэфиров существуют в растворе в зависимости от природы растворителя в виде молекулярных комплексов, ионных пар и свободных ионов.

Найдено, что скорость полимеризации коррелирует с количеством ионных пар соли (рис. 3). Наличие такой корреляции, по-видимому, обусловлено тем, что способность к образованию водородной связи и ионизирующая сила растворителя меняются симбатно [16].

Существенный вклад в изменение скорости полимеризации вносит также различная конформация растущих полимерных цепей, обусловленная изменением степени ионизации этих мономеров в растворителях разной природы. В работе [6] было показано, что относительная вязкость растворов полимерно-мономерных смесей ДЭ-1 и, следовательно, размеры полимерного клубка увеличиваются по мере возрастания количества воды в смешанном растворителе диоксан – вода. Положительные заряды мономерных звеньев соли в растущем макрорадикале способствуют выпрямлению цепи, что, по-видимому, должно облегчать реакцию роста в результате уменьшения стерических препятствий. Метанол, обладающий высокой ионизирующей способностью [16], среди органических растворителей занимает особое место. Число ионизованных мономерных молекул соли в метаноле составляет более 50%. Поэтому в метаноле, как и в воде, полимеры ДЭ-2 обладают полизелектролитным эффектом. В воде, где молекулы соли полностью ионизованы, характеристическая вязкость полимера ДЭ-2 заметно выше, чем в метаноле, однако при добавлении мономера в раствор вязкость в обоих растворителях уменьшается и по мере увеличения концентрации его в растворе наблюдается сближение величин вязкости в воде и в метаноле. При концентрации мономера 0,5 моль/л³ и выше вязкость растворов полимера ДЭ-2 в этих растворителях практически одинакова, следовательно, растущие макромолекулы имеют одинаковые размеры полимерного клубка. Поэтому, вероятно, при переходе от метанола к воде изменение скорости полимеризации происходит только в 3,6 раза, в то время как при переходе от диоксана к воде – в 9 раз. Эти данные указывают на меньший вклад изменения конформации растущих макромолекул при переходе от полимеризации в метаноле к полимеризации в воде.

Следует иметь в виду, что вискозиметрические измерения проводились с «мертвым» полимером. В полимеризующейся системе в момент роста цепи, когда равновесное состояние макромолекулы в растворе не успевает установиться, конформационные различия для растущего радикала в воде и метаноле могут быть, по-видимому, больше, чем для «мертвого» полимера.

В некоторых работах [17, 18] высказывалось предположение о том, что увеличение k_p при полимеризации ионогенных мономеров может быть связано с возрастанием локальной концентрации мономера в объеме растущего макрорадикала. Методом светорассеяния [19] нами проведено исследование адсорбции ДЭ и ДЭ-2 соответствующим полимером в различных растворителях (в диоксане, метаноле и в метаноле в присутствии 5 и 10% воды) и установлено, что концентрация мономера в растворе и в полимерном клубке практически одинакова. Таким образом, увеличение скорости полимеризации аминоэфиров и их солей при добавлении воды к органическому растворителю не связано с возрастанием локальной концентрации мономера в объеме растущего макрорадикала.

Есть основание считать, что разная конформация растущих макрорадикалов аминоэфиров и их солей в растворе является основной причиной более высоких скоростей полимеризации солей по сравнению с аминоэфи-

³ Полимеризация ДЭ-2 изучалась при концентрации 0,5 моль/л.

рами [6]. О различном конформационном состоянии макромолекул соли и аминоэфира в растворе свидетельствуют данные по характеристической вязкости этих полимеров в метаноле в присутствии LiCl. Характеристические вязкости полимеров ДЭ-2 и ДЭ одной и той же ММ, полученных в различных условиях, отличаются в ~1,7 раза. Эти данные указывают на более развернутую конформацию макромолекул соли по сравнению с макромолекулами аминоэфира, что обуславливает более высокую скорость полимеризации солей в силу причин, указанных выше. Более благоприятная конформация макрорадикала соли в актах роста цепи обусловлена наличием в нем ионных пар и свободных ионов и приводит к большим значениям k_p соли по сравнению с k_p аминоэфира. Так, k_p для ДЭ-1 в диоксане в ~3 раза, а для ДЭ-2 в метаноле в ~5 раз выше, чем для ДЭ в этих растворителях (табл. 1).

Различия в скоростях полимеризации аминоэфиров и их солей нельзя объяснить разной степенью сопряжения связей C=C и C=O этих мономеров. На одинаковую степень сопряжения указывают близкие значения частот $\nu_{C=O}$ в ИК-спектрах аминоэфиров и солей в соответствующих растворителях. Так, например, $\nu_{C=O}$ в диоксане для ДЭ — 1719 см⁻¹, для ДЭ-1 — 1721 см⁻¹. Данные по УФ-спектрам также показывают, что степень сопряжения для молекул ДЭ и его солей примерно одинакова, поскольку положения $\lambda_{\text{ макс}}$ полос поглощения ДЭ и солей ДЭ-1 и ДЭ-2 (табл. 2) практически совпадают. Следовательно, различная реакционная способность аминоэфира и его солей и соответствующих радикалов в одном и том же растворителе определяется главным образом разной конформацией растущих макрорадикалов этих мономеров вследствие разной степени их ионизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аблякимов Э. И., Гавурина Р. К., Шакалова Н. К. В кн.: Реакционная способность органических соединений. Тарту: Изд-во Тартуского ун-та, 1967, т. 4, вып. 4, с. 838.
2. Егоян Р. В., Галстян Л. М., Бейлерян Н. М. Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 520.
3. Мартыненко А. И., Рузиеев Р., Нечеева А. В., Джалилов А. Т., Топчиев Д. А., Кабанов В. А. Узб. хим. ж., 1979, № 2, с. 59.
4. Мартыненко А. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1981. 24 с.
5. Логинова Н. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1969. 19 с.
6. Бунэ Е. В., Шейнкер А. П., Козлова Н. В., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1841.
7. Громов В. Ф. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1969. 138 с.
8. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1973, с. 218.
9. Minsk L. M., Kotlarchik C., Darlak R. S. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 2, p. 353.
10. Gromov V. F., Galperina N. I., Osmanov T. O., Khomikovskii P. M., Abkin A. D. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 6, p. 529.
11. Chapiro A., Perec-Spritzer L. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 1, p. 59.
12. Гальперина Н. И., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д., Завьялова Е. Н. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 4, с. 287.
13. Daimon H., Kitamoto J. Makromolek. Chem., 1975, v. 176, № 8, p. 2359.
14. Кирш Ю. Э., Кокорин А. И., Карапутадзе Т. М., Казарин Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 444.
15. Шейнкер А. П., Козлова Н. В., Бунэ Е. В., Абкин А. Д. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 4, с. 953.
16. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979, с. 229.
17. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975, с. 16.
18. Топчиев Д. А., Мкртчян Л. А., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 4, с. 883.
19. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 193.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
28.VII.1981

POLYMERIZATION OF AMINOESTERS AND THEIR SALTS IN VARIOUS
SOLVENTS

*Bune Ye. V., Sheinker A. P., Izyumnikov A. L.,
Rogozhkina Ye. D., Abkin A. D.*

S u m m a r y

The elementary rate constants of the chain propagation and termination for the polymerization of diethylaminoethyl methacrylate (DE) and its acetic and hydrochloride acids salts in various solvents have been determined. The correlation between the rate of the polymerization of the DE acetic acid salt in dioxane - water mixtures of various composition and the position of $\nu_{C=O}$ frequencies of the monomer in these solvents was found. The increase of the rate of polymerization of DE and its salts at the transition from the organic solvents to water is a result of the formation of the hydrogen bond between C=O group of the monomer and the water molecule. The contribution of various conformation of growing polymer chains related with the change of the ionization degree of these monomers in solvents of various nature into the change of the rate of polymerization is also essential.