

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXV

1983

№ 3

УДК 541.64:547 (39+223)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ СОЛИ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА С БРОМИСТЫМ ЭТИЛОМ

Чулпанов К. А., Исмаилов И., Рахматуллаев Х.,
Джалилов А. Т., Аскаров М. А.

Изучение полимеризации четвертичных солей N,N-диалкиламиноэтилметакрилатов представляет значительный теоретический интерес, так как системы, в которых мономеры ионизированы, недостаточно изучены. В работах [1—3], посвященных полимеризации солей диалкиламиноэтилметакрилатов, кроме ограниченного числа объектов исследования, недостаточно освещены некоторые моменты, подтверждающие предположение об участии ионизированных мономеров в окислительно-восстановительном инициировании и влияние такого метода инициирования на полимеризацию. Решение этих вопросов представляет существенный интерес для выяснения некоторых закономерностей полимеризации ионогенных мономеров.

N,N-Диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМА) является более эффективным ускорителем распада персульфата калия (ПК), чем N,N-диэтиламиноэтилметакрилат (ДЭАЭМА) [4]. Следовательно, четвертичные соли ДМАЭМА в присутствии ПК должны полимеризоваться быстрее, чем четвертичные соли ДЭАЭМА. В связи с этим в данной работе нами впервые исследована радикальная полимеризация мономерной четвертичной соли N,N-диметиламиноэтилметакрилата с бромистым этилом (ДМАЭМА·C₂H₅Br) в присутствии персульфата калия в среде воды при относительно невысоких температурах.

ДМАЭМА·C₂H₅Br синтезировали по методике [3]. ПК дважды перекристаллизовывали из воды, промывали последовательно метанолом, серным эфиром и сушили в вакууме.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Полимеры осаждали из водных растворов ацетоном. Полученные продукты представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в воде, ДМФ и в спирте. Вязкость водных растворов полимеров определяли в вискозиметре Уббелоде при 298 К.

Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-26 с использованием кварцевых кювет толщиной 0,1 см. Спектры ЭПР получали на радиоспектрофотометре РЭ-1301.

Экспериментально установили, что ДМАЭМА·C₂H₅Br полимеризуется в присутствии ПК в среде воды при комнатной температуре с образованием полимера высокой ММ ($[\eta] = 1,5$ дL/g). Для выяснения закономерностей реакции изучали кинетику полимеризации мономерной четвертичной соли ДМАЭМА с бромистым этилом (1,08—4,22 моль/л) в широком интервале концентрации персульфата калия (0,011—0,044 моль/л), в воде при 303 К. В результате проведенных исследований установили, что скорость реакции возрастает с увеличением в системе как концентрации ПК

(рис. 1, кривая 1), так и ДМАЭМА·C₂H₅Br (рис. 1, кривая 2). На основании кинетических данных были определены порядки реакции по инициатору и мономеру. Уравнение общей скорости полимеризации мономерной четвертичной соли N,N-диметиламиноэтилметакрилата с бромистым этилом

$$w = k [\text{ПК}]^{0.5} \cdot [\text{ДМАЭМА} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]^{1.83}$$

согласуется с уравнением, принятным для радикальных процессов; повышенное значение порядка реакции по мономеру, по-видимому, указывает на участие некоторой части мономерной четвертичной соли как в реакции роста цепи, так и в актах инициирования.

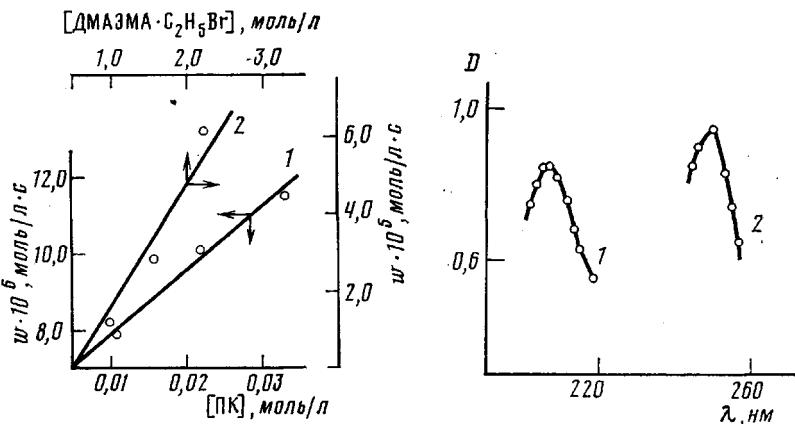


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ДМАЭМА·C₂H₅Br в воде от концентрации инициатора (1) и мономера (2). [ДМАЭМА·C₂H₅Br]=1,08, [ПК]=0,01 моль/л; 303 К

Рис. 2. Электронные спектры поглощения системы ДМАЭМА·C₂H₅Br+ПК в воде: 1 – ДМАЭМА·C₂H₅Br, 2 – ДМАЭМА·C₂H₅Br+ПК. [ДМАЭМА·C₂H₅Br]=1,08, [ПК]=0,011 моль/л

Скорость реакции увеличивается с повышением температуры, и ее зависимость от обратного значения температуры (в интервале 293–313 К) подчиняется уравнению Аррениуса. Значение эффективной энергии активации процесса составляет 58,2 кДж/моль, что значительно меньше энергии активации обычной радикальной полимеризации. Это является, очевидно, следствием понижения энергии активации распада персульфата калия. Полученные данные кинетических исследований — повышенное значение порядка реакции по мономеру и невысокое значение энергии активации — свидетельствуют о взаимодействии мономерной четвертичной соли с ПК с образованием промежуточного комплексного соединения, что ускоряет распад ПК на свободные радикалы SO₄[·], которые являются ответственными за полимеризацию ДМАЭМА·C₂H₅Br.

Для доказательства образования комплекса между реагирующими компонентами снимали их УФ-спектры (рис. 2). В спектрах наблюдается появление новой полосы поглощения с $\lambda=250$ нм (рис. 2, кривая 2), сдвинутой в область больших длин волн по сравнению с полосами поглощения индивидуальных компонентов для (ДМАЭМА·C₂H₅Br $\lambda=205$ нм; в диапазоне длин волн от 200 до 260 нм полосы поглощения, характерной для ПК, зафиксировать не удалось). Согласно классической теории Малликена [4], образование новой полосы свидетельствует о возникновении в системе комплексных соединений.

Радикальный характер полимеризации ДМАЭМА·C₂H₅Br подтверждается ингибирированием процесса в присутствии таких радикальных ингибиторов, как гидрохинон, кислород воздуха, а также косвенной фиксацией

радикала спектрами ЭПР [5] в присутствии радикальной «ловушки» — 2,2,6,6-тетраметилпиперидилнитроксила (ТМПН) (рис. 3). Из рис. 3 видно, что ТМПН в воде дает спектр из трех линий, интенсивность спектральных линий которого в течение 8 ч не изменялась (рис. 3, кривая 1), а при добавлении в систему ТМПН+вода ДМАЭМА·C₂H₅Br+ПК интенсивность спектральных линий ТМПН со временем уменьшается (рис. 3, кривая 2). Это, по-видимому, объясняется уменьшением концентрации ТМПН в системе за счет связывания его радикалами SO₄²⁻, что является дополнительным подтверждением радикального характера полимеризации ДМАЭМА·C₂H₅Br.

Для водного раствора исследуемого полимера характерно резкое возрастание $\eta_{уд}/c$ при разбавлении (рис. 4, кривая 1). Зависимость приведен-

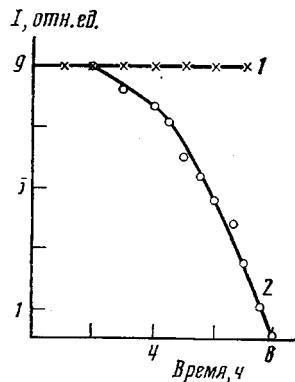


Рис. 3

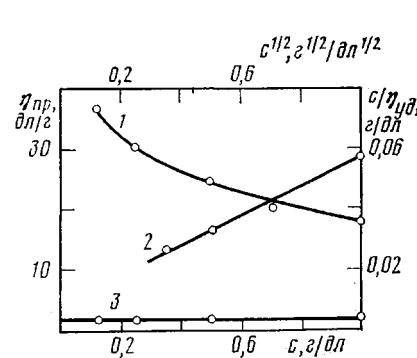


Рис. 4

Рис. 3. Изменение интенсивности сигнала ЭПР ТМПН во времени в отсутствие мономера и инициатора (1) и в системе ДМАЭМА·C₂H₅Br+ПК (2) в воде. [ДМАЭМА·C₂H₅Br]=1,08, [ПК]=0,01, [ТМПН]=0,004 моль/л

Рис. 4. Зависимость $\eta_{пр}$ от концентрации полимера c (1, 3) и $(\eta_{уд}/c)^{-1}$ от $c^{0.5}$ (2) в водном растворе (1, 2) и в растворе в 0,4 н. KCl (3)

ной вязкости водных растворов от концентрации описывается эмпирическим уравнением Фуосса и Штрауса [6] (рис. 4, кривая 2). Изучение поведения водных растворов синтезированных полимеров в присутствии низкомолекулярного сильного электролита (0,4 н. KCl) показывает, что зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера линейна (рис. 4, кривая 3), следовательно, синтезированный полимер имеет полиэлектролитный характер.

Таким образом, нами показана возможность осуществления низкотемпературной регулируемой радикальной полимеризации мономерной четвертичной соли N,N-диметиламиноэтилметакрилата с бромистым этилом в присутствии радикального инициатора ПК в водной среде по окисительно-восстановительному механизму. Конечным продуктом этой реакции является водорастворимый полиэлектролит.

ЛИТЕРАТУРА

- Аблякимов Э. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсона, 1967.
- Аскarov М. А., Мухитдинова Н. А., Назаров А. Полимеризация аминоалкилакрилатов. Ташкент: Фан, 1977.
- Мартыненко А. И., Рузиеев Р., Нечаева А. В., Джалилов А. Т., Топчиев Д. А., Ка-банов В. А. Узб. хим. ж., 1979, № 2, с. 59.
- Mulliken R. S. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 1, p. 600; 1952, v. 74, № 3, p. 811.
- Трубицына С. Н., Исмаилов И., Аскarov М. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2608.
- Fuoss R. M., Strauss V. P. J. Polymer Sci., 1948, v. 3, № 2, p. 246.

Ташкентский политехнический
институт им. Абу Райхана Беруни

Поступила в редакцию
5.VI.1981