

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА АЛЬТЕРНАТНЫХ
СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ СОЛИ
N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ХЛОРИСТОГО
БЕНЗИЛА С НЕКОТОРЫМИ АМИНАМИ**

Каприелова Г. В., Джалилов А. Т., Топчиев Д. А.

При взаимодействии мономерной четвертичной соли N, N-диметиламиноэтоксилметакрилата и хлористого бензила (ДМАЭМА·ХБ) с 2-метил-, 5-винилпиридином (ВП) и ДМАЭМА протекает спонтанная сополимеризация, приводящая к образованию альтернатного сополимера. Для определения механизма обнаруженной реакции были проведены кинетические исследования дилатометрическим методом в этанольных растворах при 303 К.

ДМАЭМА очищали от ингибиторов при пониженном давлении (1,07 кПа, т. кип. 338 К), d_4^{20} 0,9321; ХБ очищен перегонкой при 452 К, d_4^{20} 1,0227; ВП использовали перегнанным непосредственно перед реакцией, отбирая фракцию с т. кип. 348–349 К/2 кПа, d_4^{20} 1,5454.

Мономерную четвертичную соль синтезировали по методике [1]. Полученный продукт имеет следующий состав: С 65,9%, Н 8,0%, N 4,87%, Cl 12,8%.

Приведенные результаты (таблица) свидетельствуют о том, что независимо от состава исходной смеси сильно выражена тенденция к чередованию звеньев в макромолекулах образующихся сополимеров.

Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров
(Среда – этанол, время сополимеризации 2 ч, 303 К)

M ₁	M ₂	Выход, %	Содержание Cl, %	Мольный состав сополимеров, %	
				m ₁	m ₂
ДМАЭМА·ХБ – ДМАЭМА (M₂)					
20	80	8,72	8,0	49,16	50,84
30	70	13,67	8,19	51,14	48,86
50	50	32,13	8,09	50,28	49,72
70	30	26,16	8,22	51,41	48,59
80	20	23,73	8,30	52,12	47,88
ДМАЭМА·ХБ – ВП (M₂)					
20	80	12,63	8,77	49,51	50,49
30	70	17,06	8,81	49,81	50,19
50	50	31,19	8,81	49,91	50,09
70	30	19,21	8,87	50,48	49,52
80	20	14,32	8,91	50,87	49,13

Наличие в молекуле мономерной четвертичной соли кватернизованного азота, т. е. положительного заряда на атоме, делает возможным участие этого мономера в донорно-акцепторном взаимодействии в качестве акцептора, донором же может служить мономерный амин.

Для непосредственного подтверждения наличия донорно-акцепторного взаимодействия между сомономерами были зарегистрированы УФ-спектры поглощения. В области 279 нм обнаружена полоса поглощения, отсутствующая в спектрах исходных компонентов (система ДМАЭМА·ХБ – ДМАЭМА), которую можно отнести к комплексу с переносом заряда (КПЗ). Для системы ДМАЭМА·ХБ – ВП полоса поглощения зарегистрирована в области 312 нм.

Составы комплексов изучали методом «изомольных серий» [2]. Исследовали растворы, приготовленные путем смешения различных объемов исходных растворов донора и акцептора одинаковой мольной концентрации, причем суммарная концентрация при этом оставалась постоянной. Из диаграммы оптических свойств «изомольных серий» (рис. 1) видно, что максимум оптической плотности наблюдается при соотношении компонентов 1:1, а характер кривых не изменяется в сравнительно широком диапазоне длин волн.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в системе образуется КПЗ только одного состава 1:1. Дополнительным аргументом в пользу образования КПЗ служит отсутствие сополимеров в случае замены этанола на воду (образуется только гомополимер соли), так как при этом

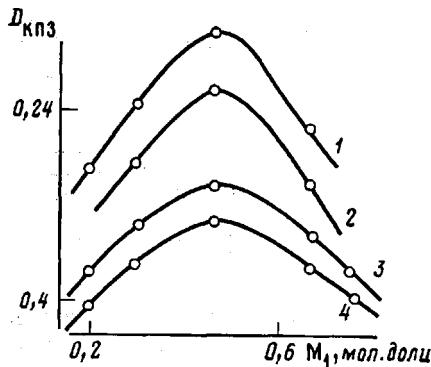


Рис. 1

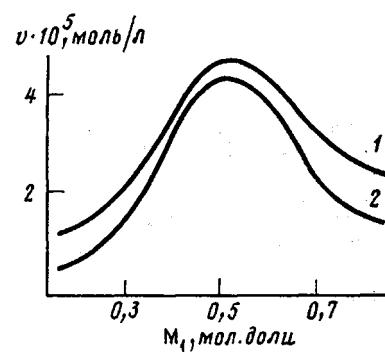


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма «изомольных серий» ДМАЭМА·ХБ (M_1) – ДМАЭМА при $\lambda=279$ (1), 284 (2), 300 (3) и 312 нм (4)

Рис. 2. Зависимость скорости спонтанной сополимеризации ДМАЭМА·ХБ (M_1) с ДМАЭМА (1) и ВП (2) от состава исходной смеси сомономеров

происходит протонирование азота в молекулах ДМАЭМА и ВП, и он не может выступать донором в межмолекулярном взаимодействии с ДМАЭМА·ХБ.

Дальнейший рост цепи происходит по радикальному механизму, доказательством которого служит подавление реакции при введении в реакционную смесь ингибитора 2, 2, 6, 6-тетраметилпиперидил-1-оксида.

Однако приведенных данных недостаточно для решения вопроса о механизме чередующейся сополимеризации, поэтому был проведен ряд дополнительных кинетических исследований в изучаемых системах.

Изучение кинетических закономерностей (рис. 2) показало, что максимальная скорость наблюдается при эквимольном исходном соотношении реагентов, при этом порядок реакции по произведению концентраций сомономеров близок к единице.

Поскольку известно, что если образование чередующегося сополимера протекает через последовательное присоединение свободных мономеров к концу цепи, скорость сополимеризации должна быть пропорциональна произведению концентраций сомономеров в степени 0,5, а если реакция роста цепи представляет собой гомополимеризацию сомономерного КПЗ, то этот кинетический порядок равен единице [3]; близость экспериментально полученных значений порядков реакции сополимеризации в обеих системах к единице свидетельствует в пользу гомополимеризации сомономерных комплексов.

Таким образом, из приведенных результатов следует, что сополимеризация мономерной четвертичной соли ДМАЭМА·ХБ с ДМАЭМА и ВП

происходит по механизму гомополимеризации комплекса, образованного сомономерами, вследствие чего образуются альтернативные сополимеры, в том числе и при избытке одного из реагентов в исходной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каприелова Г. В., Умарова И. К., Джалилов А. Т., Максумова А. С. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1983, т. 26, № 8, с. 978.
2. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 183 с.
3. Спирин Ю. Л., Яцими尔斯кая Т. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 755.

Ташкентский политехнический
институт им. А. Р. Беруни

Поступила в редакцию
5.VIII.1985

УДК 541.64:532.77

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ МЕТОДИКА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Ронова И. А., Гладкова Е. А., Дубровина Л. В.,
Павлова С.-С. А.

В настоящей работе рассмотрено разделение полимера на фракции распределением его между двумя несмешивающимися жидкостями. При обработке данных фракционирования (получение кривой ММР) часто возникает вопрос о ширине фракций. При построении интегральной кривой ММР обычно делается предположение, что фракции перекрываются не более чем на половину, т. е. интегральный вес фракции W_i составит

$$\sum_{i=1}^{n-1} \rho_i + 0,5\rho_i, \text{ где } \rho_i - \text{вес фракции, полученный при фракционировании.}$$

В реальных же условиях перекрывание фракций зависит от селективности фракционирования. Для большего приближения условий построения кривых ММР к реальным необходимо знать ММР внутри фракции. Поэтому была поставлена задача модельного (на ЭВМ) фракционирования, которое позволило бы (исходя из измеренных в ходе обычного фракционирования исходного объема растворителя V_0 , веса образца, объема добавленного для получения данной фракции осадителя V_{oc} , ρ , $\bar{M}_n(\bar{X}_n)$ фракции и $\bar{M}_w(\bar{X}_n)$ исходного образца полимера) найти распределение внутри фракции и $\bar{M}_n(\bar{X}_n)$ фракции.

Попытки построения математической модели фракционирования дробным осаждением осуществлялись неоднократно [1]. В работе [2] была предложена модель, основанная на теории растворов Флори – Хаггинса. Однако известные методы страдали рядом недостатков. С 1968 г. это направление усиленно разрабатывалось Камиде с сотр. [3, 4]. Созданная ими модель оказалась удачной и позволила исследовать влияние начальных условий фракционирования на форму и полидисперсность фракций. Этой моделью мы воспользовались в нашей работе.

Для ЭВМ БЭСМ-6 на языке FORTRAN составлена программа, в значительной степени повторяющая методику Камиде. Из известного исходного распределения $G_0(X)$, начального объема системы $V_0 = V_p + V_{oc}$, соотношения объемов фаз $R = V(1)/V(2)$ ($V(1)$ – объем фазы раствора, $V(2)$ – объем фазы осадка), ρ , первого приближения для $\bar{X}_n - \bar{X}_{na}$ вычисляли ММР каждой фазы $G_1(X)$ и $G_2(X)$, а из них $\bar{X}_{nc}(1)$, $\bar{X}_{wc}(1)$, $\bar{X}_{nc}(2)$, $\bar{X}_{wc}(2)$ и критерии сходимости $E_1 = |\bar{X}_{na}(2) - \bar{X}_{nc}(2)|/\bar{X}_{na}(2)$, $E_2 = |\sum G_2(X) - \rho|/\rho$, $E_3 = |\bar{X}_{wc} - \bar{X}_{na}(2)|/\bar{X}_{wc}$ и функционал $W_i = \sum G_2(X) - \rho$. Если критерии E_1 , E_2 и E_3 будут меньше некоторой наперед заданной величины (оценки), можно считать, что $\bar{X}_n(2)$ найдено с точностью до этой оценки. Поскольку в экспериментальных условиях трудно достигнуть состояния полного равновесия фаз полимера