

УДК 541.64:542.952.547.39

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ N,N-ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОВ НА ИХ СПОНТАННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ В ВОДЕ

© 2003 г. О. А. Казанцев, Н. А. Кузнецова, К. В. Ширшин, С. А. Казаков,
А. В. Иголкин, А. П. Мальшев

Нижегородский государственный технический университет. Дзержинский филиал
606026 Дзержинск Нижегородской обл., ул. Гайдара, 49

Поступила в редакцию 07.05.2002 г.

Принята в печать 03.10.2002 г.

Установлены закономерности протекания спонтанной радикальной полимеризации в концентрированных водных растворах (рН 6.5–7.0, 17–70°C) аммониевых солей N,N-диметил- и N,N-диэтиламиноэтоксилметакрилата в зависимости от строения мономера (природы аниона и заместителей при аминийном азоте), начальной концентрации реагентов, добавок неорганических солей. Процесс резко ускоряется при введении в систему сильного восстановителя. Предложена гипотеза, согласно которой полимеризация происходит в мономерных ассоциатах и инициируется за счет перехода электрона от аниона к связи C=C.

Аминосодержащие (мет)акриловые эфиры являются высокореакционноспособными мономерами. Наряду с традиционными вариантами полимеризации для них характерен целый ряд оригинальных полимеризационных процессов, которые кардинально отличаются по своей природе и свойствам получаемых продуктов. К таким процессам относятся, в частности, ступенчатая полимеризация аминоалкилакрилатов (протекает за счет нуклеофильного присоединения третичных аминогрупп к связям C=C) [1], полимеризация анионного характера, сопровождающая N-алкилирование *трет*-аминометакрилатов алкилгалогенидами в органических средах [2], спонтанная полимеризация связанных в аммониевые соли аминометакрилатов в концентрированных нейтральных или кислых водных растворах [3, 4].

Для реакции последнего типа сообщается, что она имеет радикальную природу [4], однако механизм генерирования инициирующих радикалов остается невыясненным. Важную информацию можно получить из сравнительного анализа особенностей протекания процесса для солей N,N-диалкиламиноэтоксилметакрилатов разного строения. С этой целью в настоящей работе была изучена спонтанная полимеризация в воде четвертичных и третичных солей N,N-диметиламиноэтоксилмет-

акрилата (ДМАЭМ) и N,N-диэтиламино-этоксилметакрилата (ДЭАЭМ). Использованные мономеры и их обозначения представлены в табл. 1.

При выборе условий проведения экспериментов (начальная концентрация реагентов, температура, значения pH) учитывали, что в щелочной и кислой среде аминометакрилаты способны гидролизоваться с последующими вторичными превращениями [5]. В нейтральных растворах гидролиз при температуре до 70°C практически не наблюдается, а спонтанная полимеризация для большинства используемых мономеров проходит с заметной скоростью при начальной концентрации не менее 35–40 мас. %. Такие условия и использовали для сравнительного анализа влияния строения аминометакрилатных солей на процесс их полимеризации.

При исследовании спонтанной радикальной полимеризации (мет)акриловых мономеров особое внимание необходимо уделять возможному влиянию перекисных соединений. Исходные реагенты тщательно очищали от таких примесей, однако, как и в других работах по изучению указанных реакций [3, 4], это не предотвращало протекания спонтанной полимеризации ни на воздухе, ни в атмосфере азота. При введении в системы небольшого количества ингибиторов увеличивался индукционный период, после которого мо-

E-mail: DFTU ADM@SINN.RU (Казанцев Олег Анатольевич).

номеры полимеризовались примерно с той же скоростью, что и в отсутствие ингибиторов. Этот эффект наблюдали и в работе [4] при спонтанной полимеризации DMAЭМ · DMC в кислой среде, причем индукционный период доводили до 130–150 ч (при температуре опытов 70–90°C). В этих условиях даже при наличии в системе перекисей должен был произойти их распад, из чего авторы заключили, что источником радикалов является сама реакционная система. Как следует из аналогичных результатов наших опытов, этот вывод справедлив и для близких к нейтральным (pH 6.5–7.0) концентрированных растворов солей аминометакрилатов.

На рис. 1 представлены данные по полимеризации четвертичных солей на основе DMAЭМ, отличающихся строением введенного в аминоэфир заместителя при атоме азота (DMAЭМ · MX и DMAЭМ · BX) или природой противоиона (DMAЭМ · DMC и DMAЭМ · MX). Скорость полимеризации этих соединений значительно отличается и меняется в ряду DMAЭМ · DMC > DMAЭМ · MX > DMAЭМ · BX. Как будет показано ниже, исследуемые процессы тесно связаны с агрегацией исходных мономеров в концентрированных водных растворах. В связи с этим при содержании солей аминометакрилатов в воде более 60 мас. % необходимо учитывать не только мольную, но и массовую концентрацию реагентов. Это иллюстрирует рис. 2. Для DMAЭМ · DMC и DMAЭМ · MX при близкой начальной массовой концентрации (около 60–65%, температура 50–70°C) резко возрастает скорость процесса. В этих условиях со-поставление особенностей полимеризации солей при их одинаковой мольной концентрации может привести к неверной оценке влияния на процесс строения мономеров.

Несложные рассуждения показывают, что представленный выше ряд активности трех четвертичных солей связан именно с влиянием их строения, а не с концентрационным фактором. Диметилсульфатная соль полимеризуется с гораздо большей скоростью, чем бензилхлоридная (при совпадении их мольных и массовых концентраций за счет одинаковой MM). Метилхлоридная соль является более активной, чем бензилхлоридная, поскольку быстрее реагирует при одинаковой мольной и меньшей массовой концентрации. Наконец, для пары DMAЭМ · MX и DMAЭМ · DMC можно сделать однозначный вывод о меньшей ре-

Таблица 1. Обозначение солей N,N-диалкиламиноэтилметакрилатов [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{R}^2)_2\text{R}^3\text{An}^-$]

Обозначение*	R ²	R ³	An
DMAЭМ · DMC	CH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ ⁻
DMAЭМ · BX	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	Cl ⁻
DMAЭМ · MX	CH ₃	CH ₃	Cl ⁻
DMAЭМ · XK	CH ₃	H	Cl ⁻
DMAЭМ · CK	CH ₃	H	1/2SO ₄ ²⁻
DMAЭМ · FK	CH ₃	H	1/3PO ₄ ³⁻
DMAЭМ · AK	CH ₃	H	NO ₃ ⁻
DMAЭМ · BrK	CH ₃	H	Br ⁻
DMAЭМ · FтK	CH ₃	H	F ⁻
DMAЭМ · MK	CH ₃	H	HCOO ⁻
DMAЭМ · ЭК	CH ₃	H	CH ₃ COO ⁻
DMAЭМ · ПК	CH ₃	H	C ₂ H ₅ COO ⁻
DMAЭМ · БК	CH ₃	H	C ₃ H ₇ COO ⁻
DЭАЭМ · XK	C ₂ H ₅	H	Cl ⁻
DЭАЭМ · CK	C ₂ H ₅	H	1/2SO ₄ ²⁻

* DMC – диметилсульфат, BX – бензилхлорид, MX – метилхлорид, XK – хлористоводородная кислота, CK – серная кислота, FK – фосфорная кислота, AK – азотная кислота, BrK – бромистоводородная кислота, FтK – фтористоводородная кислота, MK – муравьиная кислота, ЭК – этановая кислота, ПК – пропановая кислота, БК – бутановая кислота.

акционной способности первой соли, поскольку и при одинаковых мольных (рис. 1), и при одинаковых массовых (рис. 2) концентрациях скорость реакции для второго соединения выше. Более того, при концентрациях менее 60 мас. % DMAЭМ · MX при 50°C в заметной степени не полимеризуется, в то время как метилсульфатная соль подвергается полимеризации даже при 20°C.

Результаты более детального исследования полимеризации DMAЭМ · MX и DMAЭМ · DMC представлены в табл. 2. Следует отметить, что при увеличении начальной концентрации DMAЭМ · DMC с 70 до 85 мас. % наблюдаемая энергия активации процесса несколько уменьшается. При этом найденные значения заметно превышают ранее определенные кажущиеся энергии активации полимеризации третичных солей DMAЭМ в кислой среде (12.0–27.8 кДж/моль [3]). Однако экспериментальная проверка показала, что в нейтральной среде четвертичная соль с хлоридным анионом (DMAЭМ · MX) была гораздо активнее со-

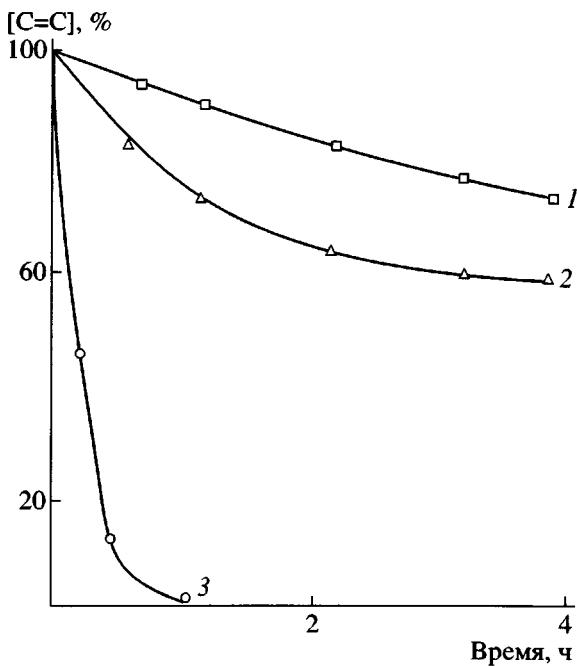


Рис. 1. Кинетические кривые спонтанной полимеризации DMAЭМ · БХ (1), DMAЭМ · MX (2), DMAЭМ · ДМС (3) в воде. $[M]_0 = 3.40$ мг-экв/г, $T = 50^\circ\text{C}$.

ответствующей третичной соли (DMAЭМ · ХК). В то же время, согласно литературным данным, скорость спонтанной полимеризации третичных солей DMAЭМ снижается при подкислении растворов [3], а четвертичной соли DMAЭМ · ДМС — повышается [4]. Наши опыты также показали неоднозначный характер влияния кислотности среды на полимеризацию солей DMAЭМ. Так, если

Таблица 2. Кажущаяся энергия активации E_a процесса спонтанной полимеризации четвертичных аммониевых солей в воде

Мономер	$[M]_0$, мас. %	T , $^\circ\text{C}$	$v_0 \times 10^7$, моль/г с	E_a , кДж/моль
DMAЭМ · MX	70	30	0.56	85.2 ± 0.6
		40	1.13	
		50	4.66	
		70	6.16	
DMAЭМ · DMS	70	20	1.0	46.0 ± 3.0
		40	2.01	
		50	7.45	
		70	23.06	
	85	20	1.17	41.4 ± 1.2
		50	11.34	
		70	15.30	

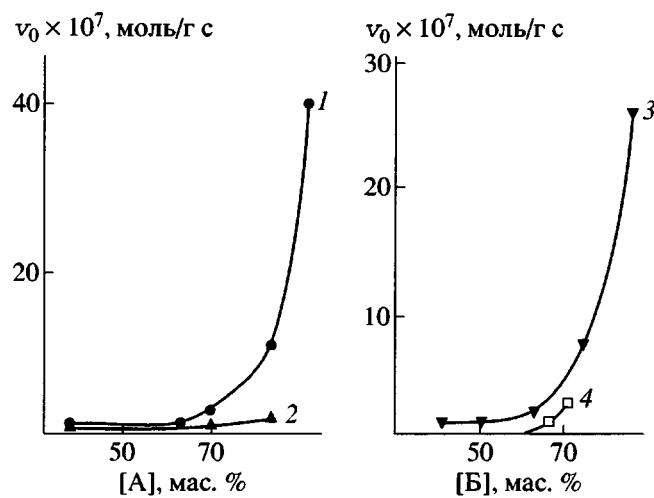


Рис. 2. Зависимость начальной скорости спонтанной полимеризации от исходной концентрации мономера для водных растворов DMAЭМ · DMS (A) и DMAЭМ · MX (B). $T = 50$ (1, 4), 20 (2) и 70°C (3).

при создании в растворе DMAЭМ · DMS кислой среды за счет введения серной кислоты реакция ускорялась, то при добавлении хлористого водорода она, напротив, резко тормозилась. Таким образом, для аммониевых солей, синтезированных на основе DMAЭМ, влияние на процесс строения аммониевой группы и значения pH раствора существенно зависит от природы противоионов.

Аналогичные выводы следуют из сравнительного анализа данных, полученных для третичных солей DMAЭМ и DЭАЭМ с минеральными кислотами (рис. 3). Замена в аминометакрилатах двух метильных заместителей при азоте на этильные резко повышает активность хлористоводородной и сульфатной солей (рис. 3, кривые 3 и 4). В табл. 3 представлены данные, полученные для третичных солей DЭАЭМ с различным строением аниона. Значения начальной скорости процесса убывают в следующем порядке $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{F}^-$ (ряд A).

Для исследования влияния природы анионов была проведена также серия экспериментов для третичных солей DMAЭМ с различными кислотами. Результаты приведены на рис. 4 и в табл. 4. Отметим, что используемые в ряду А анионы в случае солей DMAЭМ дали другое соотношение начальных скоростей $\text{Br}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^-$. Показано также, что в исследуемых условиях спонтанная полимеризация DMAЭМ происходит в присутствии

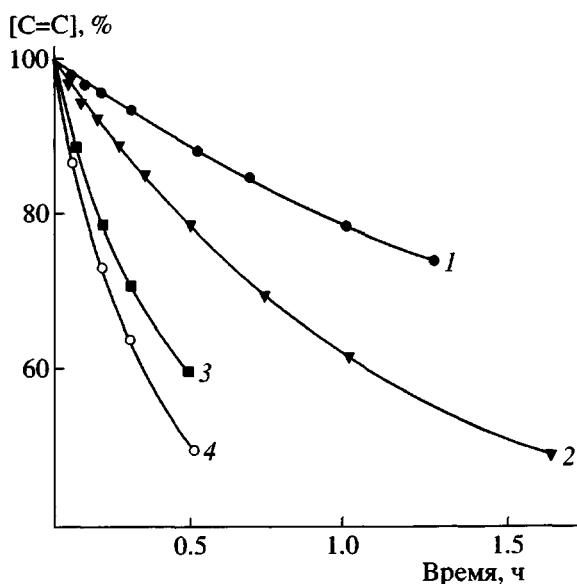


Рис. 3. Кинетические кривые спонтанной полимеризации DMAЭМ·СК (1, 2), DЭAЭM·XK (3), DЭAЭM·СK (4) в воде. $[M]_0 = 2.58$ (1, 3, 4) и 1.96 мг-экв/г (2). $T = 40$ (1, 3, 4) и 70°C (2).

вии не только сильных минеральных кислот, но и более слабых – органических. При этом органические кислоты дают гораздо большую скорость полимеризации соответствующих третичных солей, чем все проверенные неорганические кислоты, кроме бромистоводородной.

Для оценки влияния на полимеризацию природы кислот, применяемых для нейтрализации амино-метакрилатов, использовали значения их констант диссоциации pK_a и размеры соответствующих анионов L (\AA). В качестве параметра L принимали расстояние между наиболее удаленными атомами в анионе. Этот показатель рассчитывали с использованием программы HyperChem методом MNDO. В случае одноатомных анионов значения L соответствовали их диаметрам, приведенным в справочной литературе [6].

Для солей DMAЭМ и органических кислот отсутствует зависимость начальной скорости процесса v_0 от значений pK_a и наблюдается симбатная количественная зависимость v_0 от размеров анионов соответствующих кислот: $-\lg v_0 = 13.18 - 6.282L$; $r = 0.99$; $s = 1.8$.

Для солей DMAЭМ с минеральными кислотами значения начальных скоростей отличаются в большей степени, чем для производных органических кислот. При этом не наблюдается зависимости

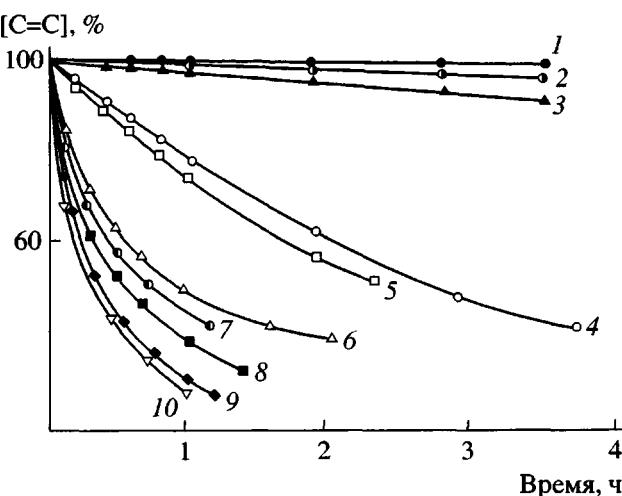


Рис. 4. Кинетические кривые спонтанной полимеризации DMAЭM·XK (1), DMAЭM·AK (2), DMAЭM·FK (3), DMAЭM·CK (4), DMAЭM·FTK (5), DMAЭM·MK (6), DMAЭM·ЭK (7), DMAЭM·PK (8), DMAЭM·BK (9), DMAЭM·BrK (10) в воде. $[M]_0 = 1.96$ мг-экв/г, $T = 70^\circ\text{C}$.

начальной скорости полимеризации от констант ионизации и размеров анионов кислот. Неудовлетворительной была и двухпараметрическая корреляция v_0 с показателями pK_a и L (коэффициент корреляции 0.78).

Другой иллюстрацией, подчеркивающей сложный, зависящий от многих факторов характер взаимосвязи между скоростью полимеризации третичных солей DMAЭМ и строением используемых для их получения неорганических нейтрализующих агентов, служит ряд активности галогеноводородов. Наиболее пассивным является хлористый водород, занимающий по значениям pK_a и L промежуточное положение между бромистым и фтористым водородом.

Большое влияние природы анионов на процесс обнаружилось и при введении в системы неорга-

Таблица 3. Значения начальных скоростей спонтанной полимеризации солей $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{An}^-$

An^-	$[M]_0$, ммоль/г	T , °C	$v_0 \times 10^7$, моль/г с
F	1.96	70	1.87
Cl	1.96	70	9.96
Br	1.96	70	5.33
SO_4^{2-}	2.58	40	12.66

Таблица 4. Значения констант диссоциации кислот pK_a , размеров их анионов L и начальных скоростей полимеризации v_0 ДМАЭМ в водных растворах соответствующих кислот (70°C , $[\text{ДМАЭМ}]_0 = 1.96 \text{ моль/г}$, рН 7)

Кислота	pK_a (25°C)	$L, \text{\AA}$	$v_0 \times 10^7, \text{ моль/г с}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.82	6.37	25.83
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	4.87	5.24	20.83
CH_3COOH	4.75	4.31	14.70
HCOOH	3.75	3.08	5.30
HBr	-9.0	3.92	26.67
HF	3.18	2.66	2.70
H_2SO_4	1.9	3.98	1.70
H_3PO_4	11.9	4.08	0.11
HNO_3	-1.64	3.51	0.03
HCl	-7.0	3.62	0

нических солей. Известно, что возрастание ионной силы растворов увеличивает константу скорости роста цепи при полимеризации ионогенных мономеров в присутствии инициаторов (за счет уменьшения отталкивания одноименных зарядов при их экранировании) [7]. Этот же фактор должен способствовать ассоциации ионогенных мо-

лекул и дополнительно ускорять спонтанную полимеризацию. Такой эффект был зафиксирован ранее при исследовании спонтанной полимеризации некоторых третичных солей ДМАЭМ [3]. В наших экспериментах добавление электролитов в растворы четвертичных солей ДМАЭМ в большинстве случаев также повышало скорость спонтанной полимеризации (рис. 5, кривые 4 и 6, 5 и 7). Однако при введении хлористых солей (например, NaCl) процесс ускорялся только в случае мономерной соли $\text{DMAEM} \cdot \text{MX}$, в то время как для сульфатной соли ($\text{DMAEM} \cdot \text{DMC}$) реакция не протекала (рис. 5, кривая 1). Это еще раз подтвердило “пассивный” характер хлорид-ионов в процессе спонтанной полимеризации солей ДМАЭМ в нейтральных водных растворах по сравнению с “активными” сульфатными и другими ионами.

Таким образом, обобщая описанные выше экспериментальные и литературные данные, основные закономерности протекания спонтанной полимеризации солей N,N -диалкиламиноэтилметакрилатов в концентрированных водных растворах можно свести к следующему.

1. Спонтанная полимеризация проходит тем легче, чем больше исходная концентрация мономера; осуществляется и в присутствии, и в отсутствие кислорода; имеет радикальный характер; источником радикалов являются мономерные молекулы.

2. Спектральный анализ полученных продуктов указывает на то, что полимеризация проходит с раскрытием связей $\text{C}=\text{C}$ (см. экспериментальную часть).

3. Природа анионов оказывает большое влияние на полимеризацию, характер которой зависит от строения аммониевой группы; увеличение ионной силы за счет введения в систему дополнительного количества не менее “активных” анионов, чем уже имеющиеся, ускоряет реакцию; при добавлении более “пассивных” анионов процесс тормозится.

4. Для четвертичных солей аминометакрилатов полимеризация легче проходит в присутствии кислот, содержащих “активные” анионы; для третичных солей процесс быстрее протекает не в кислой, а в нейтральной среде.

Имеющаяся информация позволяет перейти к вопросу о механизме инициирования спонтанной полимеризации аминометакрилатных солей. Рез-

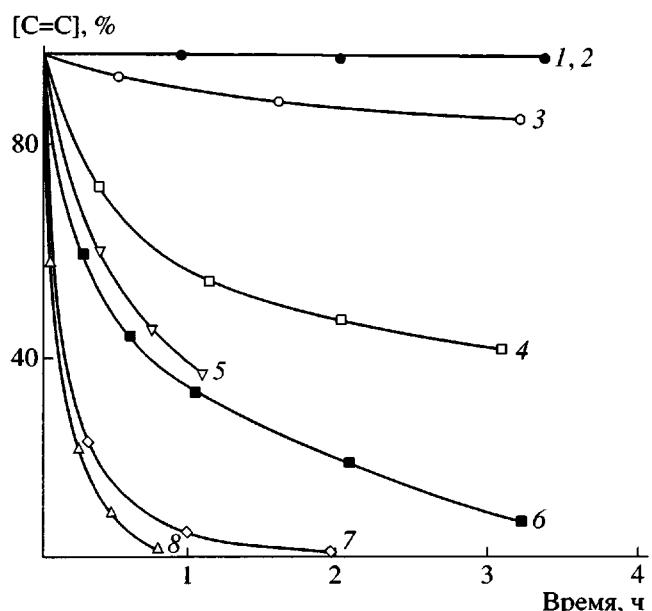


Рис. 5. Кинетические кривые спонтанной полимеризации $\text{DMAEM} \cdot \text{DMC}$ (1, 5, 7) и $\text{DMAEM} \cdot \text{MX}$ (2-4, 6, 8) в воде в отсутствие и в присутствии добавок NaCl (1, 6), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3), Na_2SO_4 (7), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (8). $[\text{M}]_0 = 2.47$ (1, 5, 7) и 3.40 мг-экв/г (2-4, 6, 8). $T = 70$ (1, 4-7) и 17°C (2, 3, 8). Содержание добавки 0.12 (1), 0.003 (3, 8) и 0.17 мг-экв/г (6, 7).

кое ускорение процесса при превышении определенных значений начальных концентраций характерно и для полимеризации в воде (как спонтанной, так и в присутствии инициаторов) других ионогенных виниловых мономеров – четвертичных солей 2-метил-5-винилпиридинов, N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида [8–10]. Для подобных соединений авторы [8, 9] показали наличие слабо выраженных поверхностно-активных свойств.

Недавно авторы работы [11] на основе измерения поверхностного натяжения водных растворов DMAЭМ и его третичных солей (интервал концентраций 0–10 мас. %, 25°C) сделали вывод о поверхностной активности изучаемых соединений и дали следующий ряд ее убывания: DMAЭМ – DMAЭМ · СК – DMAЭМ · АК – DMAЭМ · ХК – DMAЭМ · ФК. Для оценки влияния степени ассоциации солей DMAЭМ и ДЭАЭМ на спонтанную полимеризацию нами были получены концентрационные зависимости вязкости растворов (рис. 6). Для всех исследованных солей наблюдаются ярко выраженные отклонения указанных зависимостей от линейного характера. Это свидетельствует о протекании процессов ассоциации, которая во многом определяется природой аниона. Мы считаем, что именно с усилением ассоциации мономеров связано более легкое протекание спонтанной полимеризации в высококонцентрированных растворах. Однако зависимость скорости полимеризации от активности солей в процессах ассоциации не является однозначной (например, для четвертичных солей на основе DMAЭМ).

Наши эксперименты и анализ литературных данных показывают, что в отсутствие анионов самоинициирования радикальной полимеризации (мет)акриловых мономеров в воде не происходит. Поскольку влияние на процесс природы анионов (в частности, наличие “активных” и “пассивных” ионов) трудно объяснить только их участием в ассоциации мономеров, логично предположить, что анионы играют определенную роль и в стадии инициирования.

При выборе конкретной гипотезы, объясняющей генерирование радикальных частиц из мономерных молекул, мы учитывали низкие значения энергии активации спонтанной полимеризации солей аминометакрилатов. Эти величины меньше энергии диссоциации слабых связей большинства

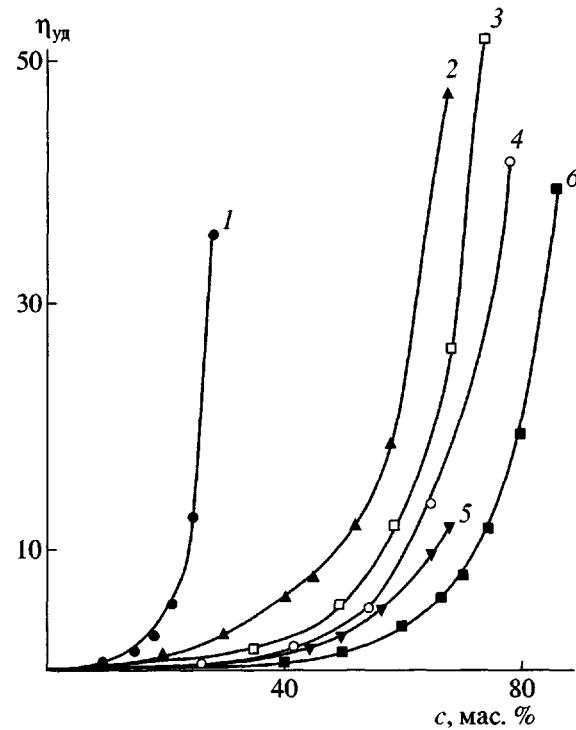


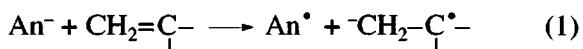
Рис. 6. Концентрационная зависимость удельной вязкости водных растворов DMAЭМ · СК (1), DMAЭМ · МХ (2), DMAЭМ · БХ (3), DЭAЭM · ХK (4), DMAЭM · ХK (5) и DMAЭM · ДМС (6) при 25°C.

известных инициаторов и близки к значениям, характерным для окислительно-восстановительного инициирования. Рассматриваемые системы не содержат сильных окислителей или восстановителей. Однако в литературе описаны процессы полимеризации, в которых при определенных условиях окислительно-восстановительное инициирование происходит с участием мономеров за счет реакций одноэлектронного переноса от молекулы-донора на мономер или от мономера на молекулу-акцептор (с промежуточным образованием комплекса с переносом заряда) [12]. При этом молекулы мономера превращаются соответственно в анион-радикалы или катион-радикалы, и в дальнейшем полимеризация проходит по ионному или радикальному механизму в зависимости от структуры мономера и свойств среды. Известно [12], что акрилонитрил и метилметакрилат могут выступать при таком варианте инициирования в качестве акцепторов электронов, принимая их на β -углеродный атом виниловой группы. Для акриламида также описано окислительно-восстановительное инициирование радикальной полимеризации за счет взаимодействия бисульфит-иона с мономером [13]. Мы счита-

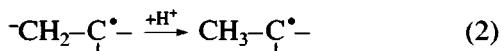
ем, что в исследуемых системах акцепторами электронов могут быть электрофильно активированные связи C=C солей ДМАЭМ и ДЭАЭМ.

Для проверки предположения об окислительно-восстановительном характере инициирования спонтанной полимеризации в концентрированных водных растворах солей N,N-диалкиламиноэтилметакрилатов были проведены опыты с добавлением небольшого количества сильного восстановителя – метабисульфита натрия. При этом резко увеличивалась скорость процесса, причем реакция начинала протекать в 70%-ном водном растворе ДМАЭМ · МХ при 17°C (рис. 5, кривые 2 и 8). Это свидетельствует в пользу окислительно-восстановительного характера инициирования процесса и указывает на то, что в исследуемой системе имеется более слабый восстановитель по сравнению с метабисульфитом натрия. Такими восстановителями могут быть анионы, для которых известны реакции, включающие стадии отрыва электронов (например, реакция Кольбе). Интересно, что введение в систему окислителя тоже ускоряло процесс, но в гораздо меньшей степени (рис. 5, кривые 2 и 3).

Таким образом, предлагаемую нами схему инициирования спонтанной полимеризации солей аминометакрилатов в концентрированных водных растворах можно представить следующим образом:



Полученный на основе мономера анион-радикал превращается далее в радикальную частицу, например, за счет протонирования карбанионного центра



В мономерных ассоциатах образовавшиеся активные радикальные частицы имеют благоприятные условия для взаимодействия с мономерами и последующего роста цепи (см. теорию мономерных "заготовок" [14]). Следствием этого должны быть высокие значения константы роста, низкие – константы отрыва и, как результат, большие ММ полимеров. Действительно, сообщается [4] о получении методом спонтанной полимеризации гомополимеров ДМАЭМ · ДМС с очень высокой ММ (до 30×10^6).

После появления в системе радикалов дальнейшее протекание процесса должно соответствовать обычной схеме радикальной полимеризации ассоциирующих мономеров в присутствии инициаторов. Поэтому целый ряд закономерностей для спонтанной полимеризации солей аминометакрилатов и полимеризации поверхностно-активных мономеров в присутствии инициаторов имеют общий характер (например, зависимость начальной скорости от концентрации мономеров) [8].

Рассмотрим с точки зрения предложенной гипотезы описанные выше особенности спонтанной полимеризации солей аминометакрилатов. На стадии инициирования роль ассоциации мономеров сводится к активации связей C=C (повышению их поляризации) и снижению степени сольватации реагентов молекулами растворителя. В разбавленных растворах ассоциаты разрушаются под действием молекул воды, сольватация приводит к экранированию реакционных центров и дезактивации реагентов (с точки зрения возможности осуществления одноэлектронного переноса), поэтому генерирования радикалов не происходит и спонтанная полимеризация не протекает.

Для различных солей ДМАЭМ и ДЭАЭМ особенность протекания полимеризации зависит от строения как аниона, так и аммониевой группы. Например, для солей с одинаковыми хлоридными анионами увеличение до определенного предела размеров заместителей при аммонийном азоте благоприятно для полимеризации. На это указывает изменение активности солей в ряду ДМАЭМ · XH < ДМАЭМ · МХ < ДЭАЭМ · XH, у которых аммониевые группы имеют соответственно следующее строение: $-N^+(\text{CH}_3)_2$, $-N^+(\text{CH}_3)_3$, $-N^+\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Однако при дальнейшем увеличении размера аммониевой группы (ДМАЭМ · BX, $-N^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) активность мономера резко падает, что может быть связано с неоптимальной упаковкой молекул в ассоциатах.

Сложная зависимость спонтанной полимеризации разных аминометакрилатных солей от строения анионов – результат выполнения анионами нескольких функций. В случае третичных солей ДМАЭМ с органическими кислотами, анионы которых обладают, вероятно, близкой восстановительной способностью, определяющим является стерический фактор. В результате зависимость начальной скорости от строения карбоксилат-анио-

нов становится более простой и описывается однопараметрической корреляцией. Для неорганических анионов сильно различаются не только размеры, но и электронодонорная активность.

Характер зависимости скорости реакции от pH может быть связан с влиянием этого параметра на ассоциацию мономеров и на стадию инициирования. В случае четвертичных солей с наибольшей скоростью процесс проходит в кислой среде, что может быть вызвано дополнительной электрофильной активацией связей C=C мономеров за счет протонирования карбонильного кислорода. Для третичных солей DMAЭМ оптимальным является значение pH 7. В этих условиях в системе за счет микроравновесия присутствует небольшое количество свободных аминоэфиров, являющихся сильными восстановителями (это было отмечено ранее при изучении ступенчатой полимеризации аминоакриловых мономеров в присутствии кислот [15]), которого достаточно для заметного ускорения реакции инициирования. В растворах четвертичных солей при любых значениях pH отсутствуют свободные амины, и этот эффект исключен.

Как уже упоминалось, спонтанная полимеризация в концентрированных водных растворах с похожими общими закономерностями характерна и для других (мет)акриловых мономеров, способных к ассоциации (например, (мет)акриламидов разного строения). Это позволяет полагать, что спонтанная радикальная полимеризация в водных растворах (мет)акриловых эфиров и амидов имеет общую природу с единым механизмом генерирования активных радикальных частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

DMAЭМ и DЭAЭM перед использованием дважды перегоняли в вакууме. Четвертичные аммониевые соли синтезировали из DMAЭМ и соответствующих алкилирующих агентов в среде толуола или ацетона. Характеристики исходных мономеров и четвертичных солей соответствовали литературным. Третичные соли получали смешением при охлаждении эквивалентных количеств аминосодержащего мономера и протонной кислоты.

Спонтанную полимеризацию солей изучали при 17–70°C, значениях pH 6.5–7.0 и начальных

концентрациях реагентов 35–95 мас. %. Опыты проводили в атмосфере воздуха.

Протекание полимеризации контролировали двумя способами: по изменению концентрации связей C=C и выделением продуктов из реакционных смесей. Продукты реакции выделяли высаживанием в ацетон с последующим отделением непрореагировавших исходных веществ многократной промывкой. После промывки полимеры сушили в вакууме (20°C, 2 мм рт. ст.) до постоянной массы. Образцы имели высокую вязкость, например, для гомополимеров DMAЭМ · DMC, полученных спонтанной полимеризацией (75 мас. %, 50°C), $[\eta] = 4.8$ дL/g (25°C).

Концентрацию связей C=C определяли бромид-броматным титрованием. Характеристическую вязкость полимеров измеряли в вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0.56 мм в 1.0 M NaNO₃ при 25°C. Для определения удельной вязкости водных растворов мономерных солей использовали вискозиметры с диаметром капилляра 0.56, 0.73 и 0.99 мм. Спектры ЯМР ¹³C снимали на частоте 75 МГц на фурье-спектрометре "Varian Gemini-300", растворитель D₂O (стандарт DMSO).

Синтез хлорида поли-N,N,N-триметиламмонийэтилметакрилата проводили следующим образом. К 7.12 г (0.0343 моля) DMAЭМ · MX добавляли 1.3 мл воды и выдерживали этот раствор в течение 2 ч при 70°C, после чего полученный полимер дважды отмывали от непрореагировавшего исходного мономера: сначала ацетоном, затем n-бутилолом. Осадок фильтровали и сушили в вакууме (20°C, 2 мм рт. ст.).

Выход полимера 80%. Двойные связи в выделенном продукте отсутствовали.

Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 176.9–179.2 (–COO–), 64.3 (–CH₂O–), 59.5 (–CH₂N), 54.2 (CH₃–N), 52.5–56.0 (–CH₂–C–), 45.2 (–CH₂–C–), 19.2 (CH₃–C–).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зильберман Е.Н., Казанцев О.А., Салов В.Н., Лебедев В.П., Атопашев А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 7. С. 485.
2. Джалилов А.Т. // Узб. хим. журн. 1989. № 4. С. 72.
3. Ефимова Д.Ю., Шибалович В.Г., Николаев А.Ф. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 5. С. 815.

4. Курлянкина В.И., Молотков В.А., Добродулов А.В., Эйзнер Ю.Е., Денисов В.М., Панарин Е.Ф. // Докл. РАН. 1995. Т. 341. № 3. С. 358.
5. Казанцев О.А., Зильберман Е.Н., Салов В.Н., Краснов В.Л. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 9. С. 2142.
6. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1987.
7. Куренков В.Ф., Сафин А.Г. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 12. С. 2030.
8. Егоров В.В., Зайцев С.Ю., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1587.
9. Martin V., Ringsdorf H., Ritter H., Sutter W. // Makromol. Chem. 1975. B. 176. № 7. S. 2029.
10. Salamone J., Mahmud M., Watterson A., Olson A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 5. P. 1153.
11. Шибалович В.Г., Ефимова Д.Ю., Николаев А.Ф. // Пласт. массы. 2000. № 3. С. 25.
12. Егоров В.В., Батракова Е.В., Ксенофонто娃 О.Б., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1854.
13. Zeng X., Wang Q., Cheng S., Zhang Y. // J. Dispersion Sci. Technol. 1999. V. 20. № 4. P. 1263.
14. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
15. Казанцев О.А., Ширшин К.В., Данов С.М., Афоньшин Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1286.

Effect of the Structure of Ammonium Salts of *N,N*-Dialkylaminoethyl Methacrylates on Their Spontaneous Polymerization in Water

O. A. Kazantsev, N. A. Kuznetsova, K. V. Shirshin, S. A. Kazakov,
A. V. Igolkin, and A. P. Malyshev

*Nizhni Novgorod State Technical University (Dzerzhinsk Branch),
ul. Gaidara 49, Nizhegorodskaya oblast, 606026 Russia*

Abstract—The spontaneous free-radical polymerization of ammonium salts of *N,N*-dimethyl- and *N,N*-diethylaminoethyl methacrylates in concentrated aqueous solutions (pH 6.5–7.0, 17–70°C) was studied as depending on the monomer structure (the nature of anions and substituents at an ammonium nitrogen), the initial concentration of reagents, and the additives of inorganic salts. The process sharply accelerates when a strong reducer is added in the reaction system. It was hypothesized that the polymerization occurs in monomeric associates and is initiated via electron transition from an anion to a C=C bond.