

УДК 66.095.26+678.744+678.745

**РАДИАЦИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛАМИНА
С АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ***

Ф. Ф. Щербина, И. П. Федорова

В последние годы опубликовано много исследований [1—5] по синтезу и изучению амфотерных полимерных материалов, которые представляют большой теоретический и практический интерес. При этом все больше исследователей обращается к сополимеризации аллиламина и его производных с непредельными кислотами [6—8]. Аллиламин в обычных условиях не полимеризуется [9], но может образовывать полимер под действием γ -лучей [10]. Трудно вступает аллиламин и в реакцию сополимеризации [6, 8].

В данной работе исследовалась радиационная сополимеризация аллиламина (АА) с акриловой и метакриловой кислотами. Использовались мощности дозы излучения Co^{60} 1300 и 56 рад/сек.

Таблица 1

**Сополимеризация аллиламина с акриловой и метакриловой кислотами
в водном растворе**
(Мощность дозы излучения 1300 рад/сек)

Молярное соотношение АА и кислоты в водном растворе мономеров	Доза излу- чения, Мрад	Выход со- полимера, %	Содержание, %	
			N	Na
АА : акриловая кислота				
1:1	1	67,5	3,18	20,90
1:1	2	72,8	3,20	20,97
1:1	5	74	3,13	21,01
2:1	1	40	3,16	20,93
2:1	2	56	3,08	20,91
АА : метакриловая кислота				
1:1	1	34,3	2,48	19,31
1:1	3	65,4	2,51	19,23
1:1	5	66,7	2,49	19,28
2:1	1	14,4	2,50	19,20
2:1	5	37,8	2,44	19,26

Радиационную сополимеризацию проводили при комнатной температуре в ампулах как в массе, так и в водном растворе. Перед сополимеризацией мономеры тщательно очищали; их константы совпадали с литературными.

После облучения смеси водных растворов мономеров получали вязкий раствор, после облучения мономеров в массе — твердый продукт. Для

* 1-е сообщение из серии «Радиационно-химический синтез полиамфолитов на основе аллиламина и его производных».

выделения полимера раствор после облучения обрабатывали избыточным количеством 5%-ного раствора едкого натра. Натриевую соль сополимера высаживали метиловым спиртом и пересаждали из водного раствора в метиловый спирт. Высушенная натриевая соль сополимера представляет собой белый порошок. Соль анализировали на содержание азота и натрия. После этого проводили потенциметрическое титрование и определяли зависимость вязкости раствора сополимера от pH среды. Изучали состав со-

Таблица 2

Сополимеризация аллиламина с акриловой кислотой (1:1) в водном растворе при различных мощностях дозы излучения

Мощность дозы, рад/сек	Доза, Мрад	Выход сополимера, %	Содержание азота, %	$[\eta]$ в 2 н. NaOH
90	2	72	3,66	2,98
428	2	66,9	3,59	2,19
815	2	64,7	3,55	1,12
1200	2	50,4	3,50	0,98

полимеров в зависимости от дозы излучения и состава мономерной смеси. Полученные данные представлены в таблицах и на рисунках.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что состав сополимера не зависит от дозы излучения и состава мономерной смеси, но избыточный AA в исходной смеси мономеров уменьшает выход сополимера. На основании данных анализа на азот и натрий рассчитано, что молярное соотношение AA и

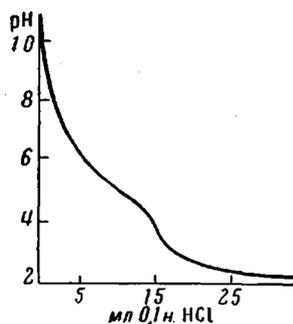


Рис. 1

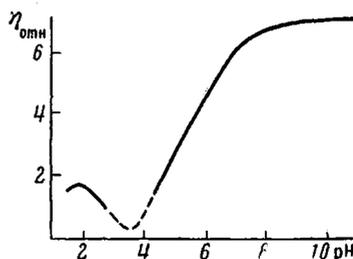


Рис. 2

Рис. 1. Кривая потенциметрического титрования сополимера аллиламин — акриловая кислота

Рис. 2. Зависимость вязкости раствора сополимера аллиламин — акриловая кислота от pH среды

акрилата натрия в сополимере составляет 1:4, а AA и метакрилата натрия — 1:4,7. Сополимер AA и акриловой кислоты обогащен AA по сравнению с сополимером AA и метакриловой кислоты.

Изменение мощности дозы излучения оказывает значительное влияние на молекулярные веса полученных продуктов (табл. 2). Характеристическая вязкость сополимера AA с акриловой кислотой при изменении мощности дозы излучения с 1200 до 90 рад/сек изменяется с 0,98 до 2,98.

На рис. 1 приведена кривая потенциметрического титрования натриевой соли сополимера AA и акриловой кислоты. Кривая титрования сополимера AA и метакриловой кислоты имеет аналогичный характер.

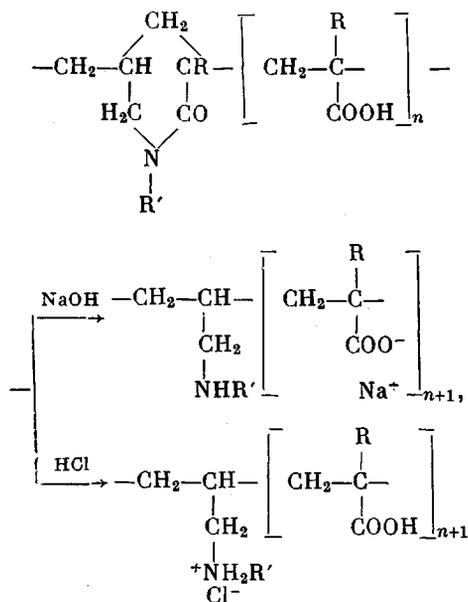
На рис. 2 показана зависимость вязкости раствора сополимера АА с акриловой кислотой от рН среды. Аналогичную зависимость вязкости от рН среды проявляет и раствор сополимера АА с метакриловой кислотой.

Вискозиметрические измерения проводили в термостате при 20°. Для того чтобы избежать влияния разбавления на вязкость раствора во время изменения рН, титрование раствора натриевой соли сополимера проводили раствором сополимера такой же концентрации в 0,1 н. растворе соляной кислоты.

Кривая рис. 2 является характерной для полиамфолитов. На основании этой кривой вычислены соотношения основного и кислого компонентов в полученных нами сополимерах. Для сополимера АА — акриловая кислота оно составило 1 : 4, для сополимера АА — метакриловая кислота — 1 : 4,7, что полностью совпало с вычислениями по данным химического анализа.

На рис. 2 часть кривой по обе стороны изоэлектрической точки проведена пунктиром. В этой области значений рН сополимеры выпадали в осадок. Нами были синтезированы радиационно-химическим путем сополимеры N-этилаллиламина с акриловой и метакриловой кислотами. Эти сополимеры также выпадали в осадок в области значений рН, близких к изоэлектрической точке.

В работе [9] приведена зависимость вязкости раствора сополимера N,N-диэтилаллиламина и акриловой кислоты от рН среды. Данный сополимер растворим во всей области значений рН. Различие в поведении этих сополимеров, вероятно, можно объяснить тем, что в сополимерах, содержащих первичные и вторичные аминогруппы, вблизи изоэлектрической точки происходит образование лактама, кольцо которого легко раскрывается при прибавлении раствора кислоты или щелочи.



где $n = 3$ при $R = H$; $n = 4$ при $R = CH_3$ и $R' = H$ или C_2H_5 .

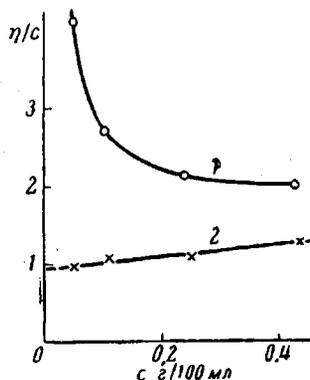


Рис. 3. Зависимость вязкости раствора натриевой соли сополимера аллиламин — акриловая кислота от концентрации (2 Мрад; 1200 рад/сек):

1 — в воде, 2 — в 2 н. растворе NaOH

В сополимере, содержащем третичный амин [9], образование подобного лактамного кольца невозможно, и растворимость его сохраняется при всех значениях рН.

Осадок сополимеров, выпадающий в изоэлектрической точке, отделяли, переосаждали, высушивали и анализировали на азот (табл. 3).

Таблица 3

Результаты анализов сополимеров аллиламина с акриловой и метакриловой кислотами, выделенных в лактамной форме
(Мощность дозы излучения 1300 рад/сек)

Сополимер	Доза излучения, Мрад	Содержание азота, %	Теоретически рассчитанное содержание азота для лактамной формы, %
АА — акриловая кислота	1	4,10	4,19
То же	5	4,01	4,19
АА — метакриловая кислота	1	3,11	3,18
То же	5	3,09	3,18

На рис. 3 приведены характерные для полиэлектролитов кривые зависимости вязкости растворов сополимера АА с акриловой кислотой от концентраций. Определение характеристической вязкости (табл. 2) проводили в 2 н. растворе NaOH, где электролитическая диссоциация макромолекул подавлена и кривая зависимости вязкости от концентрации имеет нормальный характер (рис. 3, кривая 2). В воде (рис. 3, кривая 1) у полиэлектролитов наблюдается аномальная зависимость.

Проведена также сополимеризация АА и метакриловой кислоты в массе. Твердый полимер, образовавшийся после облучения, растворяли в 5%-ном растворе соляной кислоты и высаживали прибавлением 5%-ного раствора щелочи в лактамной форме. Осадок переосаждали, высушивали и анализировали. Полученные данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Сополимеризация аллиламина и метакриловой кислоты в массе
(Мощность дозы облучения 56 рад/сек)

Молярное соотношение АА : метакриловая кислота в исходной смеси мономеров	Доза излучения, Мрад	Выход сополимера, %	Содержание азота, %
1 : 1	5	58	2,85
1,2 : 1	8,3	51	2,83
1 : 2	8,3	40,5	2,81

Сравнивая данные табл. 3 и 4, можно сказать, что сополимеры, полученные в массе, содержат меньше азота, чем сополимеры, полученные в водном растворе. В последние АА входит в большем количестве.

Выводы

Проведена радиационно-химическая сополимеризация аллиламина с акриловой и метакриловой кислотами.

Полученные сополимеры содержат аминные и кислотные группы и обладают амфотерными свойствами, что подтверждается потенциометрическим титрованием и зависимостью вязкости растворов сополимеров от рН среды.

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
15 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Alfrey, S. H. Pinner, J. Polymer Sci., **23**, 553, 1957.
2. T. Alfrey, G. Overberger, S. Pinner, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 4224, 1953.
3. G. Miller, J. Colloid Sci., **9**, 579, 1954.
4. J. Masur, A. Silberberg, A. Katschalsky, J. Polymer Sci., **35**, 43, 1959.
5. T. Alfrey, H. Morawetz, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 436, 1952.
6. Франц. пат. 1104541, 1954; Chem. Zbl., 1958, 6138.
7. Г. В. Гураш, А. П. Мелешевич, В. Я. Починок, В. Г. Сыромятников, И. П. Федорова, авт. свид. 159654, 1963; Бюлл. изобретений. 1964, № 1.
8. F. Ascoli, C. Borte, J. Polymer Sci., **62**, 56, 1962.
9. O. O. Houben-Weul, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme, Verlag, Stuttgart, 4 Aufl., 1961, S. 1133.
10. С. А. Долматов, Л. С. Полак, Нефтехимия, **3**, 683, 1963.

RADIATION COPOLYMERIZATION OF ALLYLAMINE WITH ACRYLIC AND METHACRYLIC ACIDS

F. F. Scherbina, I. P. Fedorova

Summary

The Co^{60} γ -ray induced copolymerization of allylamine with acrylic and methacrylic acids in aqueous solutions and in bulk has been investigated. The resultant copolymers contain carboxyl and amino groups and possess amphoteric properties. This is confirmed by the dependence of the viscosity of aqueous polymer solutions on the pH of the medium, by the potentiometric titration curves and by the results of chemical analysis.
