

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) ХІІІ

№ 9

1971

УДК 541.64:547.37

**ВОДОРАСТВОРНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ
β-АМИНОЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

**[Г. С. Колесников], А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко,
И. Г. Страховская**

Аминоалкиловые эфиры акриловой и метакриловой кислот являются весьма перспективными мономерами, которые в последние годы привлекают внимание исследователей. Наличие полярных групп в молекулах этих соединений позволяет с успехом применять их в качестве сомономеров для модификации различных полимерных материалов таких, как синтетические каучуки, волокна, лаки, клей, стеклопластики [1—4].

В литературе описана гомополимеризация некоторых β-аминоэтиловых эфиров метакриловой кислоты [5, 6], приведены данные по кинетике полимеризации некоторых их солей [7].

Настоящее сообщение посвящено синтезу водорастворимых полиэлектролитов из β-аминоэтиловых эфиров метакриловой кислоты. В качестве исходных мономеров выбраны β-диметиламиноэтилметакрилат, β-диэтиламиноэтилметакрилат и 1,3-ди-(диметиламин)изопропилметакрилат, которые легко полимеризуются в присутствии инициаторов радикального типа.

Полимеризацию β-аминоэфиров метакриловой кислоты проводили в среде органического растворителя в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора.

Изучали влияние природы органического растворителя, концентрации реакционного раствора и количества инициатора на величину характеристической вязкости $[\eta]$ полимеров β-аминоэфиров метакриловой кислоты (табл. 1, рис. 1).

Из приведенных данных видно, что с увеличением количества ДАК линейно уменьшается $[\eta]$ полимера. Кроме того, полимеры, синтезированные в гептане, имеют несколько большую характеристическую вязкость,

Таблица 1
Синтез полимеров β-аминоэфиров метакриловой кислоты

Мономер	Условия полимеризации			$[\eta]$ в бензоле при 25°, д.л./г
	количество инициатора, мол. %	растворитель	объемное соотно- шение мономер : растворитель	
β-Диметиламиноэтилмет- акрилат	1,0	Бензол	1 : 2	0,73
	1,0	Этанол	1 : 2	0,33
β-Диметиламиноэтилмет- акрилат	1,0	Бензол	1 : 1	0,42
	2,0	»	1 : 1	0,31
1,3-Ди-(диметиламин)изо- пропилметакрилат	1,0	»	1 : 1	0,18
	1,0	Гептан	1 : 1	0,14

чем полученные полимеризацией в бензole. При проведении полимеризации в этиловом спирте получен полимер с $[\eta]$, более чем в два раза меньшей, чем в бензоле.

Разбавление реакционного раствора приводит к понижению скорости полимеризации и уменьшению $[\eta]$ полимеров (табл. 2).

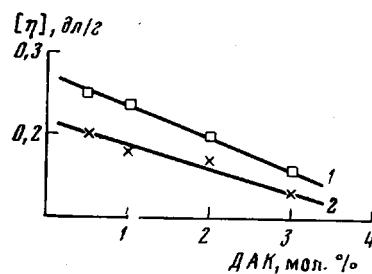


Рис. 1

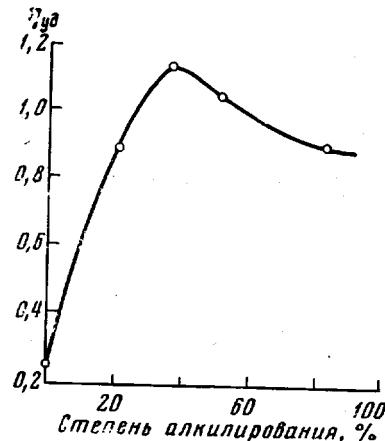


Рис. 2

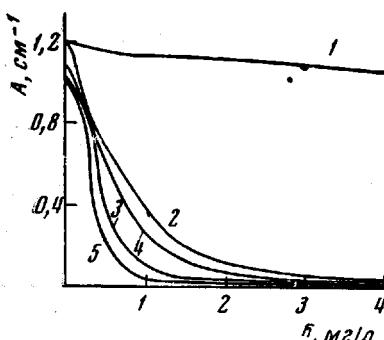


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ поли-1,3-ди-(диметиламин)изопропилметакрилата от количества ДАК при полимеризации в гептане (1) и в бензоле (2)

Рис. 2. Зависимость удельной вязкости водных растворов ($c = 1 \text{ г} / 100 \text{ мл}$) поли-1,3-ди-(диметиламин)изоцюрилметакрилата от степени алкилирования хлористым бензилом

Рис. 3. Влияние водорастворимых полиэлектролитов на мутность воды, содержащей 500 мг/л суспензии глины:

1 — поли-β-диэтиламиноэтилметакрилат (алкилированный); 2, 3 — поли-β-диэтиламиноэтилметакрилат, алкилированный иодистым метилом и хлористым бензилом соответственно; 4, 5 — поли-1,3-ди-(диметиламин)изопропилметакрилат, алкилированный иодистым метилом и хлористым бензилом соответственно; А — коэффициент ослабления света, Б — количество полиэлектролита

Из данных табл. 2 видно, что разбавление реакционных растворов в три раза уменьшает $[\eta]$ полимеров в два раза.

Полимеризацию аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты для дальнейшего получения на их основе водорастворимых полиэлектролитов

Таблица 2

**Влияние концентрации реакционного раствора на величину $[\eta]$ полимеров аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты
(Количество инициатора 1 мол. %)**

Мономер	Условия полимеризации		$[\eta]$ в бензоле при 25°, дл/г
	растворитель	объемное соотношение мономер : растворитель	
β -Диэтиламиноэтилметакрилат	Бензол	1 : 1	0,42
	»	1 : 3	0,21
	»	1 : 5	0,11
1,3-Ди-(диметиламин)изопропилметакрилат	»	1 : 1	0,18
	»	1 : 3	0,09
	Гептан	1 : 1	0,24
	»	1 : 3	0,12

проводили в среде гептана при объемном соотношении мономер : гептан 1 : 1 в присутствии 1 мол. % ДАК.

Синтезированные слабоосновные полиэлектролиты, содержащие третичную аминогруппу, подвергали алкилированию и тем самым переводили в полимерные четвертичные аммонийные соли. В качестве алкирующих агентов были выбраны иодистый метил, бромистый этил и хлористый бензил.

Свойства водорастворимых сильноосновных полиэлектролитов представлены в табл. 3.

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, алкилирование полимеров аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты протекает с высокой степенью превращения, достигающей 89 %.

Все синтезированные водорастворимые сильноосновные полиэлектролиты представляют собой порошкообразные вещества белого или светло-желтого цвета, хорошо растворимые в воде, в метиловом и этиловом спиртах, диметилформамиде. Линейный характер зависимости $[\eta_{уд} / c]^{-1}$ от \sqrt{c} водных растворов алкилированных полимеров указывает на то, что они являются типичными полиэлектролитами и описываются эмпирическим уравнением Фуосса — Штраусса [8].

Было изучено влияние степени алкилирования полимерных аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты на вязкость водных растворов на примере алкилирования поли-1,3-ди-(диметиламин)изопропилметакрилата хлористым бензилом.

Как видно из данных, приведенных на рис. 2, по мере введения сильноосновных групп четвертичного аммониевого основания и увеличения заряда полимера происходит вытягивание макромолекул и наблюдается резкое возрастание вязкости раствора за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных групп. Максимальную вязкость имеют полимеры, содержащие 30—40 % сильноосновных групп, что соответствует наибольшему набуханию макроиона [9]. При дальнейшем увеличении количества сильноосновных групп вязкость раствора полимера несколько понижается вследствие увеличения ионной силы раствора за счет накопления значительного количества противоионов (Cl^-), экранирующих заряды на поверхности макромолекул и компенсирующих таким образом их электростатическое взаимодействие. Это явление аналогично тому влиянию, которое оказывает повышение концентрации раствора полиэлектролита на его вязкость [10].

Таблица 3

Свойства водорастворимых сильноосновных полиэлектролитов на основе полимеров аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты

Полимер	Алкилирующий агент	Свойства полимерных четвертичных аммониевых солей			
		содержание галогена, %	степень алкилирования, %	емкость, мг-экв/г	$\eta_{уд}$ 1%-ного водного раствора при 20°
Поли-β-диметиламино-этилметакрилат	Иодистый метил	38,0	89,3	3,0	0,58
	Хлористый бензил	10,9	87,0	3,1	0,87
Поли-β-диэтиламино-этилметакрилат	Иодистый метил	34,5	88,9	2,7	0,93
	Бромистый этил	19,6	72,1	2,4	0,78
Поли-1,3-ди-(диметиламин)изопропилметакрилат	Хлористый бензил	9,8	86,0	2,8	1,25
	Иодистый метил	43,5	85,3	3,4	0,72
	Бромистый этил	25,9	70,0	3,2	0,66
	Хлористый бензил	12,6	83,0	3,6	0,91

Таблица 4

Флокулирующие свойства водорастворимых сильноосновных полиэлектролитов на основе аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты

Полимер	Алкилирующий агент	Степень алкилирования, %	Флокулирующие свойства при действии на	
			мутную воду, мг/500мл взвешенных веществ	цветную воду, мг/200° цветности
Поли-β-диметиламиноэтилметакрилат	Иодистый метил Хлористый бензил	89,3 87,0	2,5—3,0 1,5	35—40 30
Поли-β-диэтиламиноэтилметакрилат	Иодистый метил Хлористый бензил	88,9 86,0	3,0 1,5	35 30
Поли-1,3-ди-(диметиламин)-изопропилметакрилат	Иодистый метил Хлористый бензил То же » »	85,3 21,8 36,7 50,9 83,0	2,0 1,0 1,0—1,5 1,5—2,0 1,0—1,5	35—40 60 50—55 35 30—35

Изучение флокулирующей способности синтезированных полиэлектролитов проводили в Академии коммунального хозяйства им. К. Д. Памфилова по методикам [11].

Из приведенных на рис. 3 данных очевидно, что слабоосновные полиэлектролиты, в частности поли-β-диэтиламиноэтилметакрилат (кривая 1), совершенно не влияют на суспензию глины, тогда как дозы 1—1,5 мг/л сильноосновных полимерных полиэлектролитов вызывают флокуляцию и осаждение глинистой суспензии (кривые 2—5). В табл. 4 приведены флокулирующие свойства синтезированных полиэлектролитов.

Как видно из приведенных в табл. 4 данных, полимеры, алкилированные хлористым бензилом, обладают более высокой флокулирующей способностью по сравнению с полимерами, алкилированными иодистым метилом. Лучшие флокулирующие свойства показал поли-1,3-ди-(диметиламин)изопропилметакрилат, алкилированный хлористым бензилом, причем увеличение степени алкилирования не оказывает существенного влияния на флокулирующие свойства полиэлектролита при действии на глинистую суспензию, тогда как при действии на цветную воду с увеличением степени алкилирования резко уменьшается оптимальная доза полиэлектролита.

Проведенные в 1-ом Московском медицинском институте всесторонние токсикологические исследования синтезированных нами водорастворимых полиэлектролитов на основе аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты показали, что они являются малотоксичными веществами [12].

Экспериментальная часть

Исходные вещества. β-Аминоалкиловые эфиры метакриловой кислоты использовали дважды перегнанными под вакуумом.

β-Диметиламиноэтилметакрилат, т. кип. 65°/8 мм, n_D^{20} 1,4395, d_4^{20} 0,9321; β-диэтиламиноэтилметакрилат, т. кип. 89°/9 мм, n_D^{20} 1,4445, d_4^{20} 0,9206; 1,3-ди-(диметиламин)изопропилметакрилат, т. кип. 96°/7 мм, n_D^{20} 1,4478, d_4^{20} 0,9239.

ДАК очищали перекристаллизацией из водного этилового спирта. Органические растворители — бензол, гептан — использовали марки х.ч.

Галоидные алкилы — иодистый метил, бромистый этил, хлористый бензил перегоняли; их константы соответствовали литературным.

Синтез полимеров проводили в среде бензола или гептана в присутствии ДАК при 75° в течение 8 час. Для получения водорастворимых сильноосновных полиэлектролитов вязкий раствор полимера разбавляли в два раза тем же растворителем, в котором проводили полимеризацию, и добавляли алкилирующий агент в 10%-ном мольном избытке по отношению к теоретически необходимому. Реакции

онную смесь перемешивали и нагревали в течение 8 час. при 40° в случае использования иодистого метила и бромистого этила или при 70° — в случае применения хлористого бензила.

После окончания алкилирования полимер измельчали, промывали несколько раз гептаном и высушивали в вакууме при 40° .

Степень алкилирования определяли титрованием точной навески полимера 0,1 г. раствором азотнокислого серебра с индикатором K_2CrO_4 .

В заключение авторы приносят глубокую благодарность М. А. Коршунову за любезно предоставленные нам мономеры.

Выводы

1. Изучена полимеризация β -аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты в среде органических растворителей.
2. Алкилированием полимеров β -аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты галоидными алкилами синтезированы водорастворимые сильноосновные полиэлектролиты, которые являются малотоксичными веществами и обладают высокой флокулирующей способностью по отношению к отрицательно заряженным коллоидным частицам.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
7 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3108979, 1963; Chem. Abstrs, 60, 732, 1964.
2. Пат. США 3078185, 1963; Chem. Abstrs, 58, 12720, 1963.
3. Пат. США 2940950, 1950; Chem. Abstrs, 55, 24050, 1961.
4. Пат. США 3179532, 1965; Chem. Abstrs, 63, 3169, 1965.
5. P. Longi, E. Pellino, F. Greco, R. Mazzochi, Chem. Ind., 46, 256, 1964.
6. M. Imoto, T. Otsu, T. Ota, Makromolek. Chem., 16, 10, 1955.
7. Э. И. Аблякимов, А. К. Гавурина, Н. К. Шакалова, Сб. Реакционная способность органических соединений, 1967, вып. 4, стр. 838.
8. R. Fuoss, U. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.
9. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, изд-во «Мир», 1967, стр. 270.
10. С. Е. Бреслер, Успехи химии и технологии полимеров, Сб. 2, Госхимиздат, 1957, стр. 110.
11. Ю. И. Вейцер, Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, Р. М. Стерина, Н. И. Скрипченко, Ж. прикл. химии, 39, 2079, 1966.
12. М. Б. Трахман, Диссертация, 1969.

WATER-SOLUBLE POLYELECTROLYTES BASED ON METHACRYLIC β -AMINO ESTERS

G. S. Kolesnikov, A. S. Tevlina, N. I. Skripchenko,
I. G. Strakhovskaya

Summary

The effect of the organic solvent nature, the concentration of the reaction solution and the amount of initiator on the intrinsic viscosity of the polymers of β -amino methacrylates has been studied. Alkylation of the polymers obtained by various alkylation agents yielded water-soluble strongly basic polyelectrolytes. The flocculating capacity of these polyelectrolytes has been investigated.