

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N,N'-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИМЕТАКРИЛАМИДА  
С N,N-ДИМЕТИЛАМИНО-*n*-ФЕНИЛМЕТАКРИЛАМИДОМ  
И С МЕТИЛСУЛЬФАТОМ  
N,N,N-ТРИМЕТИЛАМИНО-*n*-ФЕНИЛМЕТАКРИЛАМИДА**

*O. П. Коломейцев, Н. Н. Кузнецова*

Нами ранее была изучена сополимеризация N, N'-гексаметилендиметакриламида (ГМА) с N,N-диметиламиноэтилметакриламидом (ДМА) и с иодистым N,N,N- trimетиламиноэтилметакриламидом (ИТМА) [1]. Путем изучения состава и остаточной ненасыщенности сополимеров, полученных из одних и тех же мономерных смесей, но на разных глубинах превращения (до момента гелеобразования и в точке геля), было показано, что полимеризация ГМА с указанными N-замещенными метакриламидаами протекает до момента гелеобразования, главным образом по одной двойной связи; вторая двойная связь на этой стадии процесса в реакции не участвует. Это позволило применить для расчета параметров сополимеризации модифицированное бинарное уравнение состава [2–8].

$$m_1 / m_2 = (M_1 / 2M_2) \cdot [(r_1 M_1 + 2M_2) / (r_2 2M_2 + M_1)] \quad (1)$$

В настоящем сообщении приведены параметры сополимеризации ГМА с N,N-диметиламино-*n*-фенилметакриламидом (ДМФА) и с метилсульфатом N,N,N-триметиламино-*n*-фенилметакриламида (МСФА). Для каждой мономерной пары было получено по шесть сополимеров при исходном мольном соотношении мономеров в смеси 80:20, 50:50, 20:80. При этом, для системы ДМФА — ГМА первые три сополимера были получены в момент гелеобразования, а три остальные — до точки геля; для системы МСФА — ГМА из-за малой продолжительности реакции до момента образования геля все шесть сополимеров были получены в точке геля. Расчет параметров сополимеризации осуществляли как по дифференциальной, так и по интегральной формам видоизмененного бинарного уравнения состава. Применение интегральной формы необходимо в связи с высокими выходами сополимеров в системы МСФА — ГМА. Интегральная форма уравнения состава (1) получена из обычного бинарного уравнения Майо и Льюиса в предположении, что подвешенные двойные связи из системы не исключаются, т. е. при вступлении в реакцию молей диолефина  $m_2$  концентрация двойных связей диолефина в реакционной смеси уменьшается от  $2M_2^0$  до  $2M_2^0 - m_2$ , а у моновинильного соединения — от  $M_1^0$  до  $M_1^0 - m_1$ . При замене переменных  $2M_2^0$  через  $X_2^0$  и  $2M_2^0 - m_2$  через  $X_2$  запись интегральной формы уравнения в указанных пределах интегрирования имеет вид

$$r_2 = \frac{\lg(X_2^0/X_2) - (1/P)\lg[(1 - PM_1/X_2)/(1 - PM_1^0/X_2^0)]}{\lg(M_1^0/M_1) + \lg[(1 - PM_1/X_2)/(1 - PM_1^0/X_2^0)]}, \quad (2)$$

где  $P = (1 - r_1) / (1 - r_2)$ .

Для системы ДМФА — ГМА характерно небольшое различие между составами исходных смесей и сополимеров, причем это различие тем ниже, чем больше дивинильного компонента в исходной смеси. Поэтому, при сравнительно высоких выходах сополимеров (14 и 17 вес. %), но значительном содержании диолефина в смеси, не вносится существенного изменения в составы реакционных смесей (в остальных случаях выходы сополимеров не превышают 6,5—8,5 вес. %). Это позволило применить к данной системе для расчета параметров сополимеризации не только интегральное, но и дифференциальное уравнение состава. Действительно, попарное совместное решение частных дифференциальных уравнений

состава приводит к значениям  $r_1 = 1,116 \pm 0,030$  и  $r_2 = 0,452 \pm 0,010$ , а совместное решение частных уравнений состава с использованием аналитического метода Штрайхмана [2] дает значения  $r_1 = 1,150 \pm 0,020$  и  $r_2 = 0,448 \pm 0,010$ . Совместное решение частных интегральных уравнений состава для системы МСФА — ГМА приводит к значениям  $r_1 = 2,089 \pm 0,120$ ,  $r_2 = 0,557 \pm 0,020$ . По-видимому, при сополимеризации ГМА с изученными N-замещенными ароматическими метакриламидаами, как и в случае сополимеризации ГМА с ДМА или с ИТМА [1], независимость параметров сополимеризации от глубин превращения также обусловлена протеканием сополимеризации ГМА до момента гелеобразования по одной двойной связи. Следует отметить, что параметры сополимеризации рассмотренных систем не соответствуют найденному соотношению составов исходных смесей и составов сополимеров. Это обусловлено тем, что величины  $r_1$  и  $r_2$  характеризуют относительную активность не самих мономеров, а их двойных связей.

### Экспериментальная часть

ДМФА и ГМА были получены по методикам, описанным в работах [10, 11]. МСФА получали по реакции N-алкилирования ДМФА диметилсульфатом в ацетоне. К 50 мл (0,25 моля) ДМА в 250 мл сухого ацетона вводили 0,5 вес.% гидрохинона и постепенно в течение 1 часа прикалывали 25 мл (0,27 моля) диметилсульфата. Четвертичная соль начинала выпадать при добавлении  $\frac{2}{3}$  количества диметилсульфата. После введения всего количества диметилсульфата смесь перемешивали еще в течение 1,5 час. при кипении раствора. Соль отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили; выход составлял 98%. Перед употреблением продукт перекристаллизовывали из безводного спирта.

Найдено, %: С 50,64; Н 6,70; N 8,50.  $C_6H_{22}N_2SO_4$ . Вычислено, %: С 50,87; Н 6,70; N 8,48.

Сополимеризацию ГМА с ДМФА проводили в диметилформамиде при весовой доле каждого из мономеров в смеси ( $P_m$ ), равной 0,50. Реакция протекала под действием 0,125 вес.% динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 70° в ампулах, запаянных в токе аргона. Обрыв реакции осуществляли глубоким охлаждением ампул (твердая  $CO_2$  с ацетоном). Очистку сополимеров, полученных в виде вязких растворов, осуществляли трехкратным переосаждением их из диметилформамида в бензол. Выход определяли после второго переосаждения взвешиванием. Гели очищали экстракцией диметилформамидом в течение 10 суток. Конец очистки определяли по коэффициенту преломления растворителя.

Сополимеризацию ГМА с МСФА проводили в безводном метаноле при  $P_m = 0,25$  для опытов с 80 мол.% МСФА и при  $P_m = 0,40$  с 50 и 20 мол.% МСФА, так как оказалось невозможным получить гомогенные исходные растворы с 80 мол.% МСФА при  $P_m = 0,4$ . Реакцию также проводили в ампулах, запаянных в токе аргона, под действием 0,125 вес.% ДАК при 70°. Обрыв реакции и очистку сополимеров осуществляли как описано выше. Выход определяли после сушки сополимеров в вакууме над  $P_2O_5$  взвешиванием.

Состав сополимеров ГМА с ДМФА находили по данным неводного потенциометрического титрования третичных аминогрупп. Титрование проводили раствором  $HClO_4$  со стеклянным электродом в качестве индикаторного. Состав сополимеров системы МСФА — ГМА рассчитывали по содержанию в них серы, которое находили весовым методом [12]. По найденному составу рассчитывали общее содержание азота в сополимере, при совпадении расчетных данных с количеством азота, найденным по методу Дюма, анализ считался верным.

### Выводы

Изучена сополимеризация N,N'-гексаметилендиметакриламида с N,N-диметиламино-*n*-фенилметакриламидом и с метилсульфатом N,N,N-триметиламино-*n*-фенилметакриламида при 70°. Параметры сополимеризации изученных систем имеют следующие значения: система N,N-диметиламино-*n*-фенилметакриламид — N,N'-гексаметилендиметакриламид  $r_1 = 1,15 \pm 0,02$ ;  $r_2 = 0,45 \pm 0,01$ ; система метилсульфат N,N,N-триметиламино-*n*-фенилметакриламида — N,N'-гексаметилендиметакриламид  $r_1 = 2,09 \pm 0,12$ ,  $r_2 = 0,56 \pm 0,02$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Коломейцев, Н. Н. Кузнецова, Высокомолек. соед., А13, 1899, 1971.
2. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 165.
3. R. H. Wiley, E. E. Sale, J. Polymer Sci., 42, 491, 1960.
4. R. H. Wiley, J. Mayberry, J. Polymer Sci., A1, 217, 1963.
5. R. H. Wiley, G. J. Yin, J. Macromol. Sci., A2, 1097, 1968.
6. G. Malinsky, J. Klavan, K. Dušek, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 34, 711, 1969.
7. L. Hawa, L. Miller, J. Polymer Sci., 55, 197, 1961.
8. W. E. Gibbs, J. Polymer Sci., A2, 4809, 1964.
9. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншнейдт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
10. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Ж. общ. химии, 28, 779, 1958.
11. Т. А. Соколова, И. И. Лиходеева, Ж. общ. химии, 31, 2222, 1961.
12. А. А. Васильева, В. С. Матросова, Ж. прикл. химии, 37, 2433, 1964.

УДК 541.64:539.107

## ИСПРАВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРА, РАЗДЕЛЕННОГО МЕТОДОМ ДРОБНОГО ОСАЖДЕНИЯ

*Л. Н. Распопов, И. Н. Мусаелян, Г. П. Белов,  
Н. М. Чирков*

Одним из распространенных preparативных методов определения полидисперсности полимеров является метод дробного фракционного осаждения [1, 2]. При фракционировании полимеров этим методом  $i$ -я фракция выделяется из маточного раствора в виде геля, включающего некоторое количество раствора, впоследствии не возвращаемого в маточник.

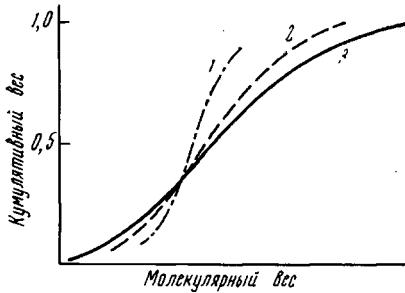


Рис. 1. Схематическое сравнение экспериментальных и теоретической функций распределения, полученных методом дробного осаждения с выделением фракций в виде геля (1) и методом, предлагаемым в данной работе (2); теоретическое или истинное распределение (3)

В результате этого  $i$ -я фракция обединяется 1-, 2-, ..., ( $i - 1$ )-й предшествующими фракциями в объемах, соответствующих объемам гель-раствора этих фракций, и в то же время она сама захватывает некоторую часть ( $i + 1$ )-, ...,  $n$ -й последующих фракций.

Если представить теоретическое или истинное распределение полимера кривой 3 (рис. 1), то любое экспериментальное распределение (кривые 1 и 2) будет всегда уже [3]. Метод же дробного осаждения с образованием гель-фракций даст молекуллярно-весовое распределение (МВР) (рис. 1, кривая 1), значительно отличающееся от теоретического.

Цель данной работы — вернуть захваченные фрагменты 1-, 2-, ..., ( $i - 1$ )-й фракциями  $i$ -й фракции и, освободив ее в свою очередь от фрагментов ( $i + 1$ )-, ...,  $n$ -й фракций, формально приблизить результаты фракционирования к истинному МВР, т. е. получить картину МВР, обозначенную на рис. 1 кривой 2. Нетрудно заметить, что эта кривая дает более правильное представление о МВР полимера, чем кривая 1.

Ниже рассматривается метод исправления МВР полимера, предварительно разделенного на фракции методом дробного фракционного осаж-