УДК 541.64:547.418

# ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ МОДИФИКАЦИЕЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА АМИНОСПИРТАМИ

*Зильберман Е. И., Хитрин С. В., Спасская Р. И., Кучина Т. П.*

Неионогенные водорастворимые полимеры, содержащие гидроксильные группы, используют в текстильной промышленности, в качестве загустителей печатных красок, в различных клеевых композициях. Имеются данные об использовании водорастворимых полимеров, полученных взаимодействием полиметилакрилата с этаноламином [1] для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов.

Настоящая работа посвящена изучению возможности получения водорастворимых сополимеров аминолизом широко доступного ПММА этаноламинами. В литературе подобные сополимеры не описаны. Известно лишь, что реакцию ПММА с этаноламином ранее [2] проводили в среде ацетона с добавкой эквимольных количеств этиленгликоля в мягких условиях (50°, 16 ч), при которых водорастворимые полимеры не образовывались.

В работе использовали технический суспензионный ПММА (ТУ 6-01-836-73) с удельной вязкостью 1%-ного толуольного раствора 0,23. Очищенные и осушенные аминоспирты и растворители имели константы, соответствующие литературным.

ПММА взаимодействовал (0,1 осново-моля) с этаноламином в среде растворителей и без них в круглодонной колбе с мешалкой. Модифицированные полимеры трижды переосаждали из метанольного раствора смесью ацетона с пентаном. Высажденные и высушенные до постоянного веса под вакуумом при комнатной температуре полимеры анализировали на общее содержание азота (по Кьельдалю) и аминного азота титрованием водным раствором HCl по индикатору метиловому красному.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Specord IR-75». Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с KBr.

Взаимодействием ПММА с этаноламином в мольном соотношении 1:1 при 170° в среде диизопропилбензола или в массе были получены полимеры, которые, несмотря на высокую степень превращения звеньев метилметакрилата (до 37%), в воде не растворялись, хотя набухали в ней. По-видимому, в условиях наших опытов часть молекул этаноламина реагировала с ПММА как амино-, так и оксигруппой и тем самым приводила к сшиванию полимера. Водорастворимые полимеры удалось получить лишь при избытке этаноламина по отношению к ПММА как в массе, так и в растворителях, применение которых не дало преимуществ. В таблице приведены данные по составу и свойствам полимеров, полученных в массе.

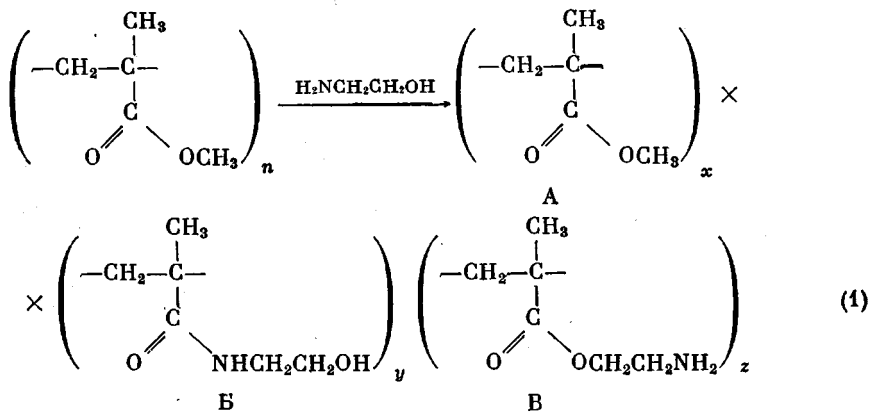
**Характеристики водорастворимых полимеров, полученных реакцией ПММА с этаноламинами**

(Мольное соотношение ПММА : этаноламины 1:5, 170°)

| Этаноламин | Время, ч | Азот, % | | Состав, мол.% | | | Растворимость в метаноле | $\eta_{уд}$ 1%-ного раствора в воде |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | общий | аминный | А | Б | В | | |
| $H_2NCH_2CH_2OH$ | 2 | 3,73 | 0,86 | 71 | 22 | 7 | Хорошая | 1,76 |
| | 2* | 3,78 | 0,71 | 70 | 24 | 6 | Хорошая | — |
| | 6 | 6,23 | 0,29 | 49 | 48 | 3 | Хорошая | 0,69 |
| | 12 | 7,81 | 0,24 | 33 | 65 | 2 | Удовлетворительная | 0,60 |
| $HN(CH_2CH_2OH)_2$ | 2 | 3,09 | 1,43 | 74 | 14 | 12 | Плохая | 5,92 |

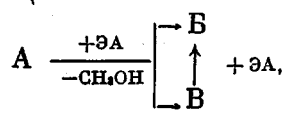
* В присутствии 0,01 моля ацетата свинца на 1 моль ПММА.

На ИК-спектрах модифицированных полимеров сохранялась полоса поглощения сложноэфирных групп $\nu_{(C=O)}=1725$ см$^{-1}$ и появлялась полоса амид I $\nu_{(C=O)}=1680$ см$^{-1}$, а также широкая полоса $\nu_{(OH)}=3400$ см$^{-1}$, характерная для гидроксильной группы в полимерах. Интенсивность новых полос увеличивалась по мере увеличения продолжительности реакции. Элементный анализ подтвердил включение в полимер атомов азота, при этом часть азотосодержащих группировок титровалась водным раствором HCl, что свидетельствует о наличии в полимере, наряду с амидными, также аминогрупп. Следовательно, модификацию ПММА этаноламином можно представить схемой




(1)

Из таблицы видно, что в условиях наших опытов степень превращения звеньев метилметакрилата достигла 0,67, при этом 97% прореагировавших сложноэфирных групп подверглись аминированию, 3% — переэтерификации с образованием соответственно звеньев Б и В. Обращает на себя внимание, что содержание аминных звеньев В сокращается при нагревании свыше 2 ч. Это можно объяснить тем, что по мере уменьшения количества исходных эфирных звеньев А начинают подвергаться аминолизу менее реакционноспособные эфирные звенья В, образовавшиеся в результате переэтерификации [1]




(2)

где ЭА — этаноламин.

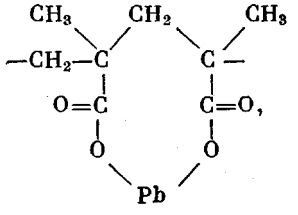
Удельная вязкость водных растворов полимеров, полученных взаимодействием ПММА с этаноламином (таблица), уменьшается с увеличением степени превращения, т. е. разветвленности полимера.

При взаимодействии ПММА с диэтаноламином образуется меньшее количество амидных звеньев, чем в сравнимых условиях при взаимодействии с этаноламином (таблица), что вызвано меньшей активностью NH-группы диэтаноламина в первую очередь, по-видимому, за счет дополнительных пространственных затруднений. Интересно, что замена этаноламина диэтаноламином обусловливает значительное увеличение доли молекул аминоспирта, реагирующих с полимером своими оксигруппами. Это объясняется как пониженной реакционной способностью NH-групп, так и тем, что при одинаковом мольном соотношении реагентов в случае диэтаноламина избыток оксигруппы в 2 раза больше, чем при модификации этаноламином. Другим важным отличием полимера, модифицированного диэтаноламином по сравнению с полимером, модифицированным этаноламином, является увеличение удельной вязкости первого из них. Это, очевидно, обусловлено главным образом тем, что вероятность сшива-

[1] На схеме не показано, что все реакции являются обратимыми.

ния трифункциональным диэтаноламином значительно больше, чем бифункциональным этаноламином, и поэтому при обработке ПММА диэтаноламином в условиях, приведенных в таблице, появляется редкая межмолекулярная сшивка. По этой же причине увеличение степени превращения (продолжительность опыта 12 ч) приводит к получению еще более сшитого полимера, набухающего в воде, но не растворимого в ней, а также в метаноле.

Нами была сделана попытка ускорить процесс модификации ПММА этаноламином. Предварительные опыты показали, что добавление ацетата свинца к смеси этилацетата и этаноламина (мольное соотношение 0,01 : 1 : 1) позволяет увеличить выход N-ацетилэтаноламина (200°, 30 мин) от 49 до 68%. Однако в реакции ПММА с этаноламином тот же ацетат свинца не оказал заметного влияния на состав продукта реакции. Блокирование каталитического действия можно объяснить взаимодействием ацетата свинца и ПММА с образованием солевых групп [3]



причем после вхождения в состав макромолекулы свинец теряет подвижность.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Goto T., Trumi G.* Nippon Kageku Kaishi, 1975, N 9, p. 1647.
2. *Кудрявцев Г. И., Рассолова Э. А.* Химич. волокна, 1959 № 1, с. 36.
3. *Экстрин Ф. А., Окладнов Н. А., Трушина О. А., Гусев Л. С., Куликова А. Е.* Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 1, с. 36.

Горьковский политехнический институт

Поступила в редакцию
7.VII.1980

---

УДК 541(64+24):543.422.23

# ЗАВИСИМОСТЬ ВРЕМЕНИ ПОПЕРЕЧНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

***Григорьев В. П.***

Возрастание молекулярного веса $\overline{M}_w$ полимера в расплаве ведет к существенному уменьшению времени поперечной магнитной релаксации $T_2$. Экспериментальная зависимость $T_2=T_2(\overline{M}_w)$ в логарифмических координатах изображается двумя пересекающимися прямыми [1, 2]. Однако время спин-решеточной релаксации $T_1$ незначительно изменяется с $\overline{M}_w$ [3]. Расчет спектра времен корреляции на основе модели Каргина — Слонимского и соответственно времени $T_2$ выполнен в работе [4].

В данном сообщении для нахождения связи между $T_2$ и $\overline{M}_w$ используется феноменологический спектр типа спектра Тобольского — Аклониса [5], предложенного для описания полимеров в блоке. Следует заметить, что релаксация поперечной намагниченности может описываться сложной функцией и поэтому время релаксации часто определяется как

$$T_2=(1/\ln 2)\,t_{1/2},$$

где $t_{1/2}$ — время уменьшения первоначальной амплитуды сигнала в 2 раза [3]. Ограничиваясь рассмотрением сильновязких систем, будем пренебрегать вкладом спин-решеточной релаксации в $T_2$.