

УДК 541.64:542.954

© 1990 г. А. Н. Штопенко, В. А. Шульга, Л. В. Штырлина,  
О. В. Каргина, В. А. Кабанов

## МАКРОМЕРЫ ПОЛИАМИДАМИНА — СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Разработан синтез водорастворимых макромеров полиамидамина с заданной длиной цепи, в основе которого лежит реакция полиприсоединения пiperазина к метиленбисакриламиду в водно-ацетоновой среде. Изучены закономерности этой реакции и свойства макромера. Растворы полиамидамина титруются как низкомолекулярный бифункциональный диамин; определены величины  $pK_a$  ( $pK_{a1}=2,9$  и  $pK_{a2}=6,9$ ). Полученный макромер вступает в радикальную сополимеризацию с гидроксиэтилметакрилатом с образованием соответствующего гребнеобразного сополимера.

Макромеры представляют собой олигомеры, содержащие на одном из концов цепи функциональную группу, за счет которой они способны вступать в реакции сополимеризации с различными мономерами. Ценность этого типа соединений связана в первую очередь с тем, что с их помощью легко решается задача синтеза привитых сополимеров с известными характеристиками привитых цепей. Значительный интерес в этом отношении представляет синтез дифильных сополимеров с использованием, в частности, водорастворимых макромеров. Однако число известных сегодня водорастворимых макромеров невелико и ограничивается лишь несколькими примерами [1–3].

Большинство предложенных методов синтеза макромеров основано на полиреакциях (чаще всего ионных) с использованием специфических инициаторов, обрывателей или передатчиков цепи, обеспечивающих возможность последующего введения в полученный олигомер концевой винильной группы. В большинстве случаев это многостадийные процессы [4–8].

Реакция полиприсоединения для синтеза макромеров была использована Цурутой и др. [9, 10], которые синтезировали полиаминный макромер путем присоединения вторичных диаминов к дивинилбензолу. Имеется также сообщение Феррути и др. [11] о синтезе разветвленного блок-сополимера стирола с полиамидамином (ПАА) — продуктом полиприсоединения *N,N'*-диметилэтилендиамина к бисакрилоилпiperазину, имеющим винильные группы на обоих концах макромера.

Настоящая работа посвящена синтезу водорастворимого макромера ПАА и получению его сополимеров с гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА).

Метиленбисакриламид (МБА), акриламид и глицин фирмы «Reanal» (Венгрия) использовали без дополнительной очистки. Пиперазин (ППР) производственного объединения «Олайнфарм» использовали в виде кристаллогидрата ППР·6H<sub>2</sub>O (содержание ППР в реагенте проверено потенциометрическим титрованием растворов ППР·6H<sub>2</sub>O). ГЭМА перегоняли в атмосфере аргона над медной проволокой и Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, отбирали фракцию с т. кип. 70°/5 мм рт. ст.,  $n_D^{25}=1,4498$ . Ацетон очищали по обычной методике.

Синтез макромеров проводили в водно-ацетоновой среде (1:2 по объему) па воздухе, [МБА]=[ППР]=0,7 моль/л. Макромер с определенной средней длиной цепи получали следующим образом. Предварительно термостатированные растворы реагентов смешивали и выдерживали при 45° в течение времени, определяемого из экспериментально установленной зависимости среднечисленной степени полимеризации  $\bar{P}_n$  от продолжительности протекания реакции в данных условиях (рис. 1). По истечении времени, необходимого для получения макромера с заданной величиной  $\bar{P}_n$ , в раствор вводили акриламид. Количество акриламида, требующееся для полного прекращения реакции полиприсоединения, также определяли экспериментально.

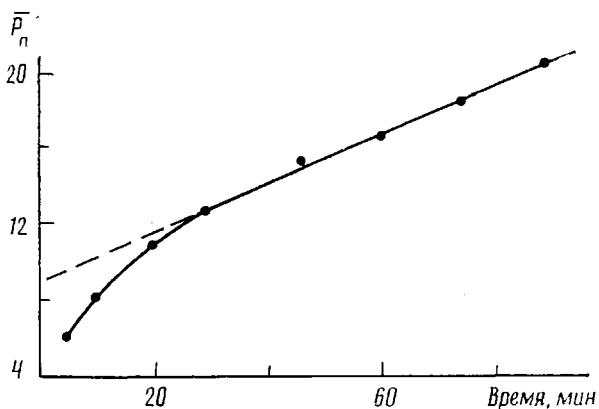


Рис. 1. Зависимость  $\bar{P}_n$  от продолжительности реакции полиприсоединения ППР к МБА в водно-ацетоновой среде.  $[\text{ППР}] = [\text{МБА}] = 0,7 \text{ моль/л}$ ,  $45^\circ$

Так, для макромеров с  $\bar{P}_n$  от 4 до 10 вводили четырехкратный избыток акриламида по отношению к исходной концентрации ППР, для макромеров с  $\bar{P}_n \geq 10$  вводили двукратный избыток акриламида. Взаимодействие акриламида происходило при комнатной температуре в течение 1 ч. Далее макромер осаждали в ацетоне. От примеси акриламида освобождались трехкратным переосаждением макромера из водного раствора в ацетон, после чего макромер сушили в вакууме.

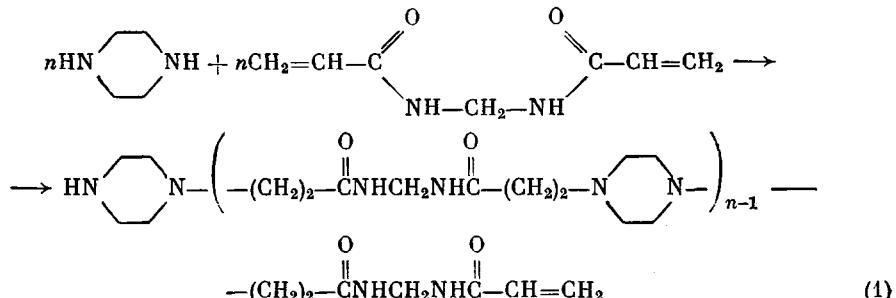
Сополимеризацию макромера ( $\bar{P}_n = 9$ ) с ГЭМА проводили в водно-ацетоновой среде состава 1:2 (по объему) в атмосфере аргона при  $55^\circ$ , в качестве инициатора использовали ДАК в количестве 0,3 мол. % по отношению к суммарной концентрации мономеров, которая составляла 0,8 моль/л. Продукт реакции осаждали в ацетоне. Предварительно было показано, что в условиях сополимеризации гомополимеризация макромера не протекает. От непрореагировавшего ПАА освобождались, диализуя раствор сополимера через мембрану, проверенную на проницаемость по отношению к исходному ПАА. Состав сополимера определяли по данным элементного анализа.

Синтез низкомолекулярного аналога звена цепи ПАА (соединение В) осуществляли путем взаимодействия ППР с акриламидом в водном растворе при  $25^\circ$ ,  $[\text{ППР}] = 1,3 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{акриламид}] = 13 \text{ моль/л}$ . Полученное соединение В выделяли в ацетон, трижды переосаждали из водного раствора в ацетон для освобождения от акриламида. ПМР-спектры и данные элементного анализа полностью подтверждают состав и строение синтезированного продукта, а также отсутствие в нем примеси акриламида.

Величины  $pK_a$  соединения В и ПАА определяли на основании данных потенциометрического титрования растворов их соляно-кислых солей. Соли этих соединений получали осаждением их соляно-кислых водных растворов в ацетоне.

ПМР-спектры всех образцов снимали на спектрометре «Tesla BS-467», образцы растворяли в концентрированном DCl.

Макромер ПАА получается в результате реакции полиприсоединения ППР к МБА



В водном растворе реакция (1) протекает со значительной скоростью даже при относительно низкой концентрации ППР и МБА (например, в 0,2 м. растворе степень полимеризации  $\bar{P}_n = 11$  достигается уже за 10 мин). Это неудобно для воспроизводимого получения олигомеров с низкими степенями полимеризации. Кроме того, проведение синтеза в растворе с низкими концентрациями исходных реагентов затрудняет последующее выделение олигомерных продуктов реакции. Более приемлемой

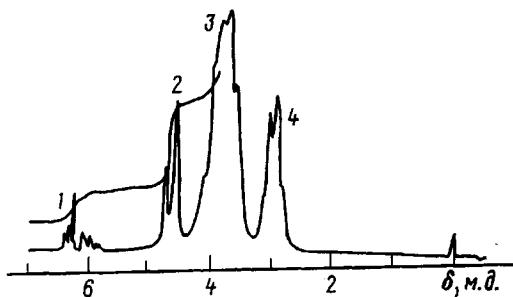


Рис. 2. ПМР-спектры макромера ПАА с  $\bar{P}_n=9$ : 1 —  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ; 2 —  $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}$ ; 3 —  $>\text{N}-\text{CH}_2$ ; 4 —  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$

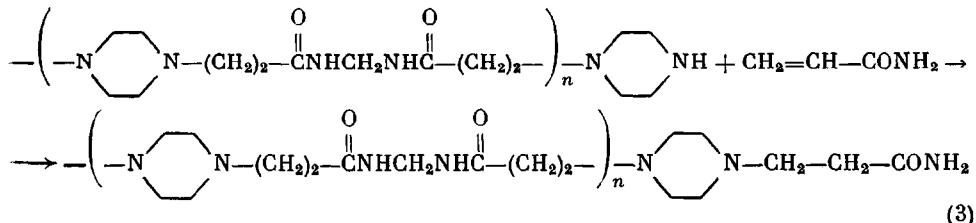
для синтеза макромеров ПАА оказалась водно-ацетоновая среда, где, как известно, скорость реакций типа (1) ниже.

На рис. 1 представлена зависимость  $\bar{P}_n$  ПАА в водно-ацетоновой среде от времени  $t$ . Величину  $\bar{P}_n$  определяли из ПМР-спектров продуктов реакции по отношению площадей сигналов концевых винильных групп и  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}$ -групп олигомера (рис. 2). Зависимость  $\bar{P}_n$  от  $t$  для реакций полиприсоединения обычно выражается следующим образом:

$$\bar{P}_n = 1 + kc_0 t, \quad (2)$$

где  $c_0$  — начальная концентрация компонентов при их эквимольном соотношении,  $k$  — константа скорости реакции. Однако известно [12], что на начальном участке (для малых  $\bar{P}_n$ ) по целому ряду причин эта зависимость часто отклоняется от линейной, что наблюдается и при взаимодействии МБА с ППР. Эти отклонения, в частности, бывают связаны с различием в реакционной способности мономеров и олигомерных соединений. В этом случае зависимость  $\bar{P}_n$  от  $t$  спрямляется по мере исчерпания мономера, когда во взаимодействие между собой вступают лишь олигомерные фрагменты, реакционная способность функциональных концевых групп которых уже не зависит от длины цепи. Подобное спрямление зависимости  $\bar{P}_n$  от  $t$  наблюдается и при взаимодействии МБА с ППР (рис. 1). Величина  $k$ , рассчитанная из кинетических данных, составила  $1,5 \cdot 10^{-3}$  л./моль·с. Эта константа относится к реакции, протекающей между олигомерами. Экстраполируя начальный участок кинетической кривой к единице, мы можем рассчитать также величину  $k'$ , характеризующую взаимодействие мономерных соединений — ППР и МБА друг с другом, которая составила  $1,8 \cdot 10^{-2}$  л./моль·с.

Полученная зависимость  $\bar{P}_n$  от  $t$  дает возможность синтезировать олигомеры с заданной длиной цепи, останавливая реакцию на соответствующей стадии. Мы это делали путем введения в реакционную систему по истечении заданного времени необходимого количества монофункционального соединения — акриламида



Акриламид вводили в избытке, достаточном для полного блокирования всех концов макромера. При недостатке акриламида наблюдалась депо-

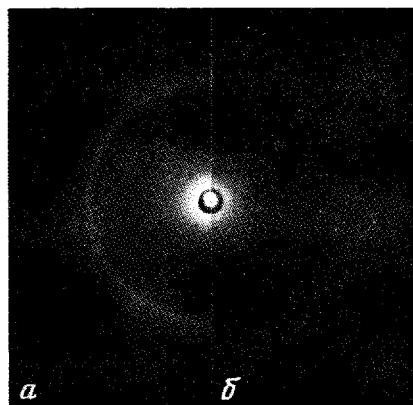


Рис. 3. Рентгенограмма высокомолекулярного ПАА (а) и его соляно-кислой соли (б)

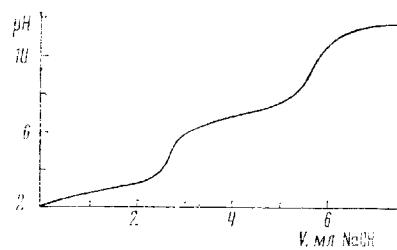


Рис. 4. Кривая потенциометрического титрования 0,08 м. водного раствора ПАА

лимеризация макромера в процессах его очистки и выделения, и таким образом изменялась столь существенная характеристика макромера, как степень полимеризации.

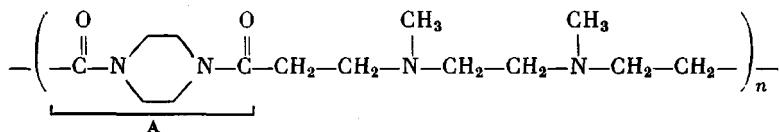
Получаемый таким образом макромер имел заданную длину цепи, на одном конце которой сохранялась реакционноспособная винильная группа, а второй конец был дезактивирован взаимодействием с акриламидом.

Необходимо, однако, отметить, что полученный продукт должен характеризоваться определенным распределением как по длинам цепей, так и по типу концевых групп (т. е. содержать определенную долю соединений, имеющих на обоих концах однотипные концевые группы), как это обычно наблюдается при синтезе полимеров по реакции полиприсоединения из исходных компонентов типа А—А и В—В. Вместе с тем при этом следует иметь в виду, что константа скорости взаимодействия мономеров друг с другом оказывается на порядок выше соответствующей константы для олигомеров. Отсюда следует, что на начальном этапе реакции образования ПАА в системе накапливаются преимущественно димеры типа А—В, которые в дальнейшем и вступают во взаимодействие друг с другом.

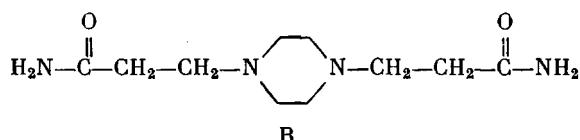
Описанным путем нами были синтезированы олигомакромеры ПАА с  $\bar{P}_n=4-19$  и высокомолекулярный макромер с  $\bar{P}_n \approx 100$  (величина  $[\eta]$  для последнего в 0,5 м. растворе NaCl составила 0,3 дл/г). ПАА представляют собой твердые белые вещества, легко кристаллизующиеся при осаждении из водного раствора в ацетон (рис. 3). В солевой форме ПАА весьма гигроскопичны. В отличие от ПАА их соляно-кислая соль оказалась неспособной к кристаллизации (рис. 3). ПАА растворимы в воде и в смешанных водно-органических растворителях. В кислых и сильноосновных средах ПАА гидролизуются, в нейтральных водных растворах устойчивы длительное время.

В цепь ПАА включены как амидные, так и аминные группы, т. е. ПАА представляет собой полимерное основание. Вместе с тем кривая потенциометрического титрования водного раствора ПАА имеет вид, характерный для бифункционального низкомолекулярного диамина (рис. 4). На кривой вместо непрерывного изменения pH, характерного для поликислот и полиоснований с высокой плотностью ионогенных групп, наблюдаются два ясно выраженных скачка, как в случае титрования, например, ППР. Подобный вид кривой титрования ПАА свидетельствует о том, что каждая пара аминогрупп в повторяющемся звене ПАА титруется независимо от других пар и практически не испытывает влияния относительно удаленных ионогенных групп соседних по цепи звеньев. В этом случае все ППР циклы цепи ПАА характеризуются определенными величинами  $pK_a$  ( $pK_{a1}=2,9$  и  $pK_{a2}=6,9$ ), не зависящими от степени ионизации макромера.

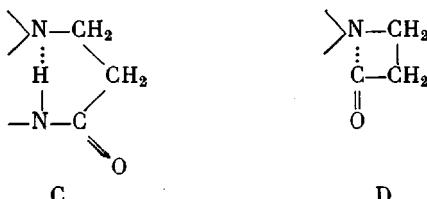
Аналогичный ступенчатый характер кривой титрования был отмечен Феррути и др. [13] для следующего ПАА\*:



Авторы связывают это с тем, что этилендиаминовые звенья этого ПАА\* изолированы друг от друга участками цепи А. Вместе с тем  $pK_a$  ППР звеньев ПАА отличаются от  $pK_a$  самого ППР на значительно большие величины (разница в величине  $pK_{a1}$  составляет 2,5, а в  $pK_{a2}$  — 2,9), чем это наблюдалось для ПАА\*, в котором максимальное различие в величине  $pK_a$  между этилендиаминным звеном ПАА\* и его низкомолекулярным аналогом не превышало 1,5. Вероятно, в случае ПАА на основность звеньев ППР существенное влияние оказывает ближайшее окружение этих звеньев в цепи ПАА. Об этом свидетельствует тот факт, что величины  $pK_a$  ППР-звеньев цепи ПАА, будучи значительно отличны от  $pK_a$  ППР, оказываются равными по значению величинам  $pK_a$  низкомолекулярного аналога участка цепи ПАА.



Каждый ППР-цикл цепи ПАА с обоих концов связан с амидной группой таким образом, что между этой группой и атомом азота ППР расположены две метиленовые группы. Из литературы известно [14], что подобное взаимное расположение аминного азота и карбонила весьма благоприятно для циклической структуры типа С или D:



По-видимому, нельзя исключить возможность образования подобных, а также, может быть, и иных циклических структур как в цепи ПАА, так и в соединении В, что непосредственно должно приводить к значительному снижению основности пiperазинового азота.

Снижение основности звена ППР в цепи ПАА (сравнительно с основностью ППР) является, вероятно, причиной нелинейности зависимости  $\bar{P}_n$  от  $t$  в реакции образования ПАА на начальной ее стадии, так как в соответствии со снижением основности падает и реакционная способность амина в реакции полиприсоединения (1).

В водных растворах ПАА возрастает вязкость раствора с уменьшением величины  $pH$ , вызванная протонированием ППР-звеньев ПАА-цепи. Однако поскольку в случае ПАА этот процесс проходит в две ступени, соответственно и изменение вязкости в зависимости от  $pH$  среды также носит не плавный, а ступенчатый характер. Темп возрастания вязкости с уменьшением  $pH$  максимальен в окрестности  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$ . Скорее всего, в данном случае эффект следует приписать улучшению качества растворителя при ионизации аминогрупп. Этот эффект снимается при введении в раствор низкомолекулярной соли (рис. 5).

ПАА вступает в типичное для полимерных оснований взаимодействие с поликислотами, приводящее к образованию интерполиэлектролитных комплексов (ПЭК). При смешении водного раствора ПАА с водным рас-

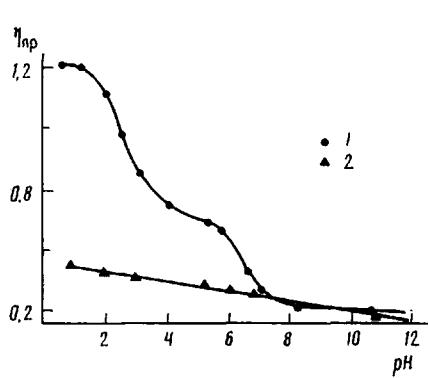


Рис. 5. Зависимость  $\eta_{sp}$  от pH в водном растворе ПАА: 1 – в отсутствие NaCl; 2 – в 0,5 м. растворе NaCl, 25°

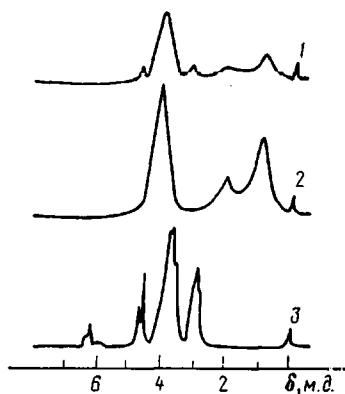


Рис. 6. ПМР-спектры продукта сополимеризации ПАА и ГЭМА (1), гомополимера ГЭМА (2) и ПАА (3)

творм полиакриловой кислоты в интервале pH от 1,6 до 6,0 образуется соответствующий ПЭК, который выпадает в осадок. При pH > 6,0 ПЭК не образуется, вероятно, из-за недостаточной плотности заряда на цепи ПАА.

ПАА подобно другим полиоснованиям взаимодействует с анионными ПАВ в области pH < 6,0 (о чем свидетельствует падение вязкости раствора ПАА при введении в него додецилсульфоната Na) образует комплекс с Br<sub>2</sub> состава Br<sub>2</sub>·2 [звено ПАА].

Описанным выше способом были синтезированы также макромеры на основе МБА и фенилендиамина (ПАА-ф), МБА и глицина (ПАА-г), а также макромер – блок-сополимер ПАА и ПАА-г.

Далее представляло интерес выяснить возможность получения привитых сополимеров, используя синтезированный макромер ПАА. Мы провели радикальную сополимеризацию макромера ПАА ( $\bar{P}_n = 9$ ) с ГЭМА. Известно, что гомополимеризация ГЭМА в водной среде приводит к образованию спирального полимера, и получение растворимого полипродукта возможно лишь при проведении реакции в среде таких органических растворителей, как ДМФА, спирты и др. [15], где ПАА не растворяется. Реакцию сополимеризации ГЭМА с ПАА проводили в водно-ациetonовой среде состава 1 : 2 (по объему), в которой, с одной стороны, оказалось возможным получение растворимого полигидроксиэтилметакрилата, и которая, с другой стороны, служила приемлемым растворителем для ПАА.

Было показано, что радикальная сополимеризация ГЭМА с ПАА приводит к образованию соответствующего сополимера. На рис. 6 приведены ПМР-спектры продукта сополимеризации, исходного ПАА и гомополимера ГЭМА, откуда следует, что ПАА присутствует в составе сополимера, предварительно освобожденного от непрореагировавшего ПАА.

Поскольку реакцию сополимеризации макромера проводят с целью получения привитого сополимера, в реакцию сополимеризации обычно вводят значительный мольный избыток мономера, формирующего основную цепь, по отношению к макромеру. В подобных условиях мы исследовали сополимеризацию ГЭМА с ПАА в интервале мольных соотношений ГЭМА : ПАА от 5 : 1 до 23 : 1. В условиях, когда концентрация одного из мономеров существенно превышает концентрацию другого, например,  $[M_2] \gg [M_1]$ , уравнение состава сополимера

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{1 + r_2 \frac{M_2}{M_1}}{1 + r_1 \frac{M_1}{M_2}} \quad (4)$$

при  $M_1/M_2 \ll 1$  и соответственно  $M_2/M_1 \gg 1$ , принимает вид

$$\frac{m_2}{m_1} = 1 + r_2 \frac{M_2}{M_1} \simeq r_2 \frac{M_2}{M_1} \quad (5)$$

С использованием выражения (5) величина  $r_2$  была определена графически из зависимости  $m_2/m_1$  от  $M_2/M_1$  и составила  $2,9 \pm 0,45$ . Обработка результатов по методу Файнемана – Росса также дала для величины  $r_2$  близкий результат  $r_2=2,7$ . Величина  $r_1$  при  $M_2 \gg M_1$  рассчитывается с большими погрешностями.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suzuki T., Tomono T. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 2829.
2. Kobayashi S., Kaku M., Mizutani T., Saegusa T. // Polymer Bull. 1983. V. 9. № 4/5. P. 169.
3. Goethals E. J., Vlegels M. A. // Polymer Bull. 1981. V. 4. P. 521.
4. Schulz G. O., Milkovich R. J. // Appl. Polymer Sci. 1980. V. 27. P. 4773.
5. Yamashita Y., Tsukahara Y. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1984. V. 21. № 8/9. P. 997.
6. Rao P. R., Masson P., Lutz P., Beinert G., Rempp P. // Polymer Bull. 1984. V. 11. № 2. P. 115.
7. Bonardi Ch., Boutevin B., Pietrasanta Y., Taha M. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. № 2. S. 261.
8. Asami R., Takaki M. // Makromolek. Chem. Suppl. 1985. B. 12. S. 163.
9. Nishimura T., Maeda M., Nitadori Y., Tsuruta T. // Makromolek. Chem. 1981. B. 183. № 1. S. 29.
10. Maruyama A., Senda E., Tsuruta T. // Makromolek. Chem. 1986. B. 187. № 8. S. 1895.
11. Martucelli E., Palma M., Riva F., Ferruti P., Provenzale L. // Chimica e industria. 1976. V. 58. № 8. P. 542.
12. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М., 1979. С. 30.
13. Barbucci R., Ferruti P., Importa C. // Polymer. 1978. V. 19. № 11. P. 1329.
14. Prádný M., Sevcík S. // Makromolek. Chem. 1987. B. 188. № 2. S. 227.
15. Ishikara K., Hamada N., Kato Sh., Shinohara I. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 1. P. 121.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
21.09.89

A. N. Shtopenko, V. A. Shul'ga, L. V. Shtyrlina, O. V. Kargina,  
V. A. Kabanov

#### POLYAMIDAMINE MACROMERS – SYNTHESIS AND PROPERTIES

##### Summary

Water-soluble polyamidamine macromers having definite chain length have been synthesized by polyaddition of piperazine to methylene-bis-acrylamide in water-acetone medium. Regularities of this reaction and properties of macromer have been studied. Polyamidamine solutions are titrated as a low-molecular bifunctional diamine –  $pK_a$  values are equal to 2.9 and 6.9. Synthesized macromer is capable to radical copolymerization with hydroxyethyl methacrylate resulting in formation of corresponding comb-shaped copolymer.