

УДК 541.64:547.435

© 1990 г. С. В. Хитрин, С. И. Багаев, Н. В. Колотилова

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
АМИНОСПИРТОВ И АМИНОВ И ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА СОСТАВ СОПОЛИМЕРОВ**

Исследованы полимераналогичные превращения ПММА под действием этанол-, диэтанол-, триэтанол-, циклоалкил-, арил-, алкилариламинов, *n*-аминофенола без добавок и в присутствии свинца или цинка. Установлено катализитическое действие последних. Разработаны способы получения сополимеров с любым содержанием звеньев, включающим оксиамидные (или N-циклоалкил-, N-арил-, N-алкилариламидные), аминосложноэфирные и сложноэфирные группы.

Взаимодействие полиметилакрилата (ПМА) или ПММА с этаноламином (ЭА) или диэтаноламином (ДЭА) приводит к получению водорастворимых (или водонабухающих) сополимеров, состоящих из исходных сложноэфирных, оксиалкиламидных и аминосложноэфирных звеньев [1, 2], пригодных к применению в качестве флокулянтов в гидролизном производстве [3], в составе буровых растворов [4, 5], для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов [1]. Однако глубоких степеней превращения при модификации ПМА и ПММА за приемлемое время, особенно с образованием значительного количества аминоалкилметакрилатных звеньев, в ранее известных работах достигнуто не было. Попытка ускорить процесс растворимым в реакционной смеси ацетатом свинца (известным катализатором реакции низкомолекулярных сложных эфиров с аминоспиртами [6]) результатов не дала [2].

Учитывая сказанное, а также исходя из известного факта, что свинец является катализатором реакции низкомолекулярных эфиров с аминами [7], мы в настоящей работе изучали возможности проведения реакции ПММА с аминоспиртами и аминами в присутствии металлических свинца и цинка, а также изучали влияние условий проведения реакции на состав сополимеров.

Использовали технический суспензионный ПММА (ТУ 6-01-836-73) с удельной вязкостью 1%-ного раствора в толуоле 1,23 и специальный синтезированный ПМА, который получали полимеризацией 200 г метилакрилата в растворе 200 г толуола в присутствии 1,2 г ДАК в круглодонном реакторе (2 л) с мешалкой и обратным ходильником при 70° в течение 7 ч. Охлажденную реакционную массу растворяли в 300 мл толуола, и высаждали ПМА гексаном. Оставшиеся растворители удаляли под вакуумом (1 мм рт. ст.) из измельченного полимера в течение 48 ч.

Очищенные и осущененные аминосоединения и растворители имели константы, соответствующие литературным. Свинец и цинк использовали квалификации ч. и х. ч. Модификацию полимеров осуществляли следующим образом. 0,1 моля ПММА (ПМА) подвергали действию 0,1–0,5 молей аминоспирта (аминофенола) в среде растворителя или без него. Реакцию проводили в круглодонной колбе с мешалкой и обратным ходильником или в запаянных стеклянных ампулах при механическом встряхивании. Образовавшиеся сополимеры трижды переосаждали из растворов реакционной смеси в различных растворителях (пары растворитель – осадитель приведены в табл. 1 и 2). Высушенные до постоянного веса при остаточном давлении 1 мм рт. ст. и комнатной температуре сополимеры анализировали на общее содержание азота (по Къельдалю) и аминного азота титрованием водным раствором HCl по метилтриту или потенциометрическим титрованием спиртовых растворов метанольным раствором хлорной кислоты (ароматические аминогруппы). При этом присутствующую в хлорной кислоте воду предварительно связывали рассчитанным количеством уксусного ангидрида.

Таблица 1

Условия получения, свойства и состав сополимеров

Опыт, №	Исходные вещества	Катализатор	Условия синтеза				Содержание азота, вес. %		Содержание звеньев, мол. %			T_c °	Растворимость **		$\eta_{уд}$ 1%-ного раствора в воде
			T °	τ , ч	мольное соотношение	растворитель — осадитель	общий азот	аминный азот	А	Б	В		в воде	в метаноле	
1	ПМА+АФ *	Pb	200	1	1:1:1	ДМФА — вода+NaCl	5,04	1,72	57	28	15	40	н. р	н. р	—
2	ПМА+АФ *	—	200	1	1:1	То же	1,19	0,75	92	3	5	—	н. р	н. р	—
3	ПММА+ЭА	Pb	170	1	1:5:1	Метанол — пентан+акетон	5,56	3,96	55	13	32	—	+	++	9,01
4	ПММА+ЭА	Pb	170	6	1:5:1	То же	3,01	0,27	31	67	2	—	+	++	5,11
5	ПММА+ДЭА	Pb	170	6	1:5:1	»	8,08	6,69	1	16	83	—	+	++	12,72
6	ПММА+ТЭА	Pb	170	6	1:2:2	Ацетон — вода	5,87	5,87	18	—	82	89	—	—	—
7	ПММА+ЭА	Zn	130	0,75	1:5:1	Вода+этанол — этилапетат (или ацетон+метилэтилкетон)	6,55	6,55	40	—	60	—	++	+	4,02
8	ПММА+ДЭА	Zn	150	6	1:5:1	Метанол — пентан+акетон	7,70	6,37	8	16	76	—	+	+++	10,61

* Реакцию проводили в среде метанола (1 моль ПМА/л) в запаянных ампулах.
** +++ — отличная; ++ — хорошая; + — удовлетворительная; — — плохая; н. р — нерастворим,

Таблица 2

Условия синтеза и состав сополимеров, полученных взаимодействием ПММА с аминами на металлических катализаторах (мольное соотношение 1 : 5 : 1; 6 ч)

Опыт, №	Реагент	Катали-затор	Условия синтеза		Содержа-ние азота, вес. %	Содержание звеньев, мол. %	
			T°	растворитель — осадитель		A	B
9	АН	Pb	170	Толуол — изопропиловый спирт	0,93	93	7
10	АН	Pb	180	То же	1,12	91	9
11	м-ТН	Pb	170	»	0,92	93	7
12	м-ТН	Pb	170	»	3,07	74	26
13	м-ТН	Zn	170	»	1,35	90	40
14	α-НА	Pb	170	Ацетон — бутанол	2,25	79	21
15	α-НА	Zn	150	То же	4,02	58	42
16	α-НА	Zn	170	»	5,25	35	65
17	α-НА	Zn	170	»	3,21	58	42
18	n-БА	Zn	170	»	2,57	75	25
19	ФНА	Zn	170	»	2,23	76	24
20	ЦГА	—	120	Этанол — хлорная вода	1,12	91	9
21	ЦГА	Pb	120	То же	1,46	89	11
22	ЦГА	Zn	100	»	6,13	39	61
23	ЦГА	Zn	120	»	6,83	26	74
24	ЦГА	Zn	137	»	3,60	69	31
25	ЦГА	Zn	100	»	0,60	96	4
26	БА	—	170	Ацетон — хлорная вода	4,14	62	38
27	БА	Pb	130	То же	5,26	48	52
28	БА	Zn	120	»	7,99	0	100

Примечание. Мольное соотношение полимер : реагент : катализатор 1 : 5 : 0,5 (опыт 11), 1 : 5 : 1,7 (опыт 12), 1 : 5 : 1,5 (опыт 23), 1 : 1 : 1 (опыты 24 и 25). Опыт 23 — реакция в 30 мл додецилбензола. АН — анилин; м-ТН — м-толуидин; α-НА — α-нафтиламин; БА — бензиламин; n-БА — n-броманилин; ФНА — N-фенил-α-нафтиламин; ЦГА — циклогексиламин.

ИК-спектры снимали на спектрофотометрах «Specord IR-75», UR-22, ИКС-29. Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с КВг, или в виде пленок. Хроматографический анализ исходного n-аминофенола в реакционных смесях осуществляли на приборе «Цвет 152» с ионизационно-пламенным детектором при 240°. Неподвижная жидккая фаза «Apiezon L» — 15% от массы носителя («Chromaton NAW-DMCS»), колонки 2 м×2 мм, расход газа носителя (He) 50 мл/мин.

При разработке полимераналогичных превращений путем взаимодействия сложноэфирной группы с аминоспиртами принципиально важен вопрос вовлечения в реакцию ароматических оксиаминосоединений, например аминофенола (АФ), имеющих низкую реакционную способность.

Поскольку специальными опытами было показано, что взаимодействие АФ с ПММА затруднено, было важно изучить эту реакцию с ПМА — соединением, имеющим стерически более доступный реакционный центр. При проведении реакции ПМА с АФ без добавок и с порошкообразным свинцом в эквимольных к реагентам количествах (рис. 1) нами были получены сополимеры, данные по составу и свойствам которых представлены в табл. 1. В предварительных опытах было показано, что растворимые в реакционной смеси соединения свинца заметным каталитическим действием не обладают, как и при взаимодействии полиакрилатов с алифатическими оксиаминами [2].

Из рис. 1 видно, что расход АФ достигает максимума при продолжительности нагревания ~2 ч, а затем мало изменяется. Это, по-видимому, связано с равновесным характером взаимодействия полиакрилатов с оксиаминами. Более кругой подъем кривой 2 по сравнению с кривой 1 (рис. 1) свидетельствует о каталитическом действии металлического свинца. Элементный анализ свидетельствует о наличии азота в составе сополимеров. Часть азотсодержащих группировок взаимодействует с метанольным раствором хлорной кислоты, что свидетельствует о наличии в сополимерах как амидных, так и аминных групп. ИК-спектр сополимера, полученного в опыте 1, наряду с полосой поглощения сложноэфирных групп $\nu_{C=O}=1725 \text{ см}^{-1}$ содержит достаточно интенсивную полосу Амид I $\nu_{C=O}=1660 \text{ см}^{-1}$, а также полосу $\nu_{OH}=3420 \text{ см}^{-1}$, характерную для

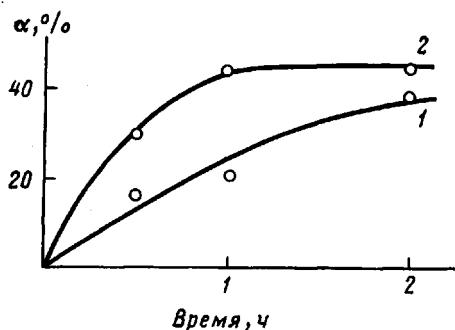


Рис. 1. Зависимость конверсии АФ от продолжительности реакции при взаимодействии с ПМА в запаянных ампулах (мольное соотношение 1:1) при 200° в среде метанола (1 моль реагента/л) без катализатора (1) и в присутствии порошкообразного свинца в количестве 1 г-атом на моль реагента (2)

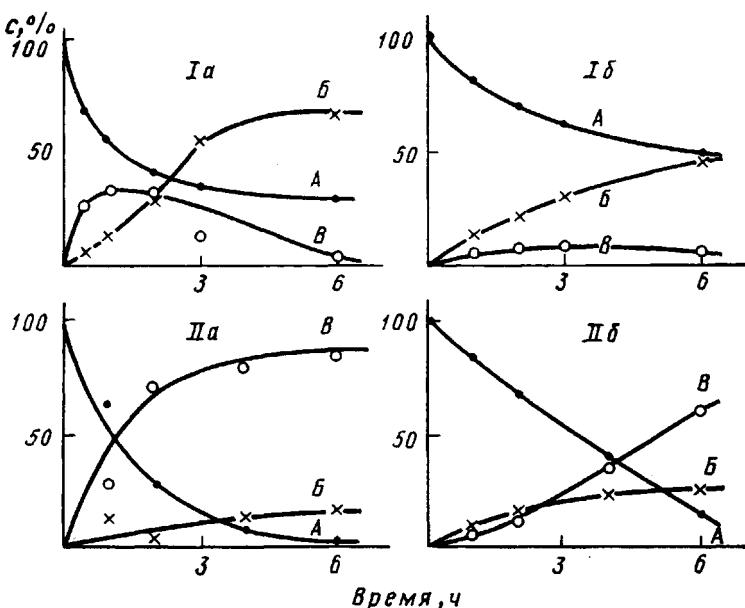
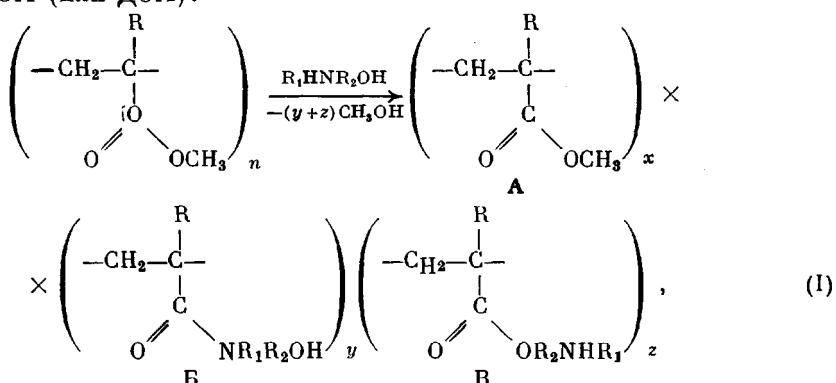


Рис. 2. Состав продуктов взаимодействия ПММА с ЭА (Ia, Iб) или с ДЭА (IIa, IIб) в открытом реакторе (мольное соотношение 1:5, 170°) в присутствии 1 г-атома на 1 моль ПММА порошкообразного свинца (Ia, IIa) и без катализатора (Iб, IIб). Химический состав звеньев А, Б, В указан в тексте

фенольной группы OH в полимерах. Это позволяет описать взаимодействие ПМА с АФ схемой, подобной приведенной ранее [2] для системы ПММА – ЭА (или ДЭА):



где R=H, CH₃; R₁=H, CH₂CH₂OH; R₂=C₂H₅, C₆H₅. Как показал анализ,

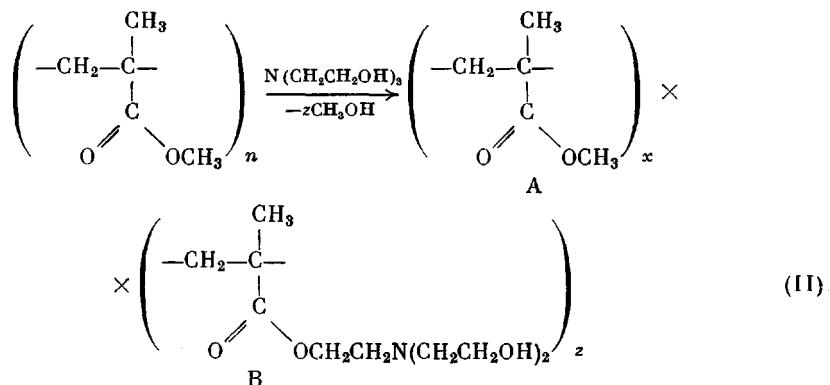
металлический свинец оказывает ускоряющее действие на реакцию амидирования исходных сложноэфирных групп с образованием звеньев Б и на реакцию переэтерификации с образованием звеньев В (табл. 1, опыты 1, 2).

Влияние свинца на протекание этих двух конкурирующих реакций, а значит, и на образование в сополимерах звеньев Б и В при взаимодействии ПММА с ЭА представлено на рис. 2. В табл. 1 приведены данные для двух крайних по составу сополимеров на основе ПММА и ЭА, содержащих наибольшее количество β -аминоэтилметакрилатных (опыт 3) или β -оксиэтилметакрилатных (опыт 4) звеньев. Из рис. 2 видно, что переэтерификация протекает в присутствии свинца значительно быстрее, чем амидирование, но при достижении степени полимераналогичных превращений, близкой к равновесной, исходные и образовавшиеся сложноэфирные звенья в значительной мере превращаются в амидные.

В дополнительных опытах показано, что используемое (эквимольное по отношению к полимеру) количество свинца близко к оптимальному, а более длительное (до 12 ч) нагревание не приводит к существенному изменению состава сополимера.

Влияние свинца на образование звеньев Б и В при взаимодействии ПММА с ДЭА также приведено на рис. 2. В этом случае реакция амидирования протекает намного хуже реакции переэтерификации, особенно в присутствии порошкообразного свинца (рис. 2). Это объясняется, по-видимому, пониженной реакционной способностью NH-группы, а также двукратным увеличением количества OH-группы. В присутствии свинца за 6 ч (опыт 5) практически все исходные метилметакрилатные звенья подвергаются взаимодействию с ДЭА, образуется сополимер, состоящий в основном из β -этилоламиноэтилметакрилатных (83%) и ди- β -оксиэтилметакрилатных (16%) звеньев. Повышение вязкости водных растворов сополимеров на основе ПММА и ДЭА по сравнению с сополимерами на основе ПММА и ЭА, полученных в тех же условиях (опыты 4, 5), по-видимому, свидетельствует в пользу образования межмолекулярной спшивки при использовании трифункционального ДЭА вместо бифункционального ЭА.

В табл. 1 (опыт 6) приведены данные по превращению ПММА под действием триэтаноламина (ТЭА). Анализ образующегося сополимера показал, что количество общего азота равно количеству аминного азота. На ИК-спектрах имеются полосы поглощения карбонильных групп, входящих в состав сложных эфиров $\nu_{C=O}=1725\text{ cm}^{-1}$. В этом случае полимераналогичные превращения протекают только за счет реакции переэтерификации



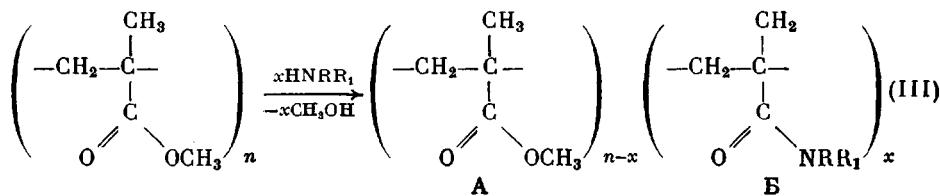
Реакция переэтерификации ПММА под действием ТЭА ускоряется свинцом в меньшей степени, чем ЭА или ДЭА. В присутствии свинца по истечении 6 ч (опыт 6) образуется сополимер, содержащий 82% β -диэтилоламиноэтилметакрилатных звеньев, а без катализатора — 49%. При увеличении продолжительности процесса резко уменьшается растворимость реакционной смеси в ацетоне, что усложняет выделение со-

полимеров. После семичасового нагревания образуются сополимеры, нерастворимые даже в таких полярных растворителях, как ДМСО. При повышении температуры процесса до 200° через 2,5 ч резко повышается вязкость реакционной смеси, и дальнейшее проведение синтеза при перемешивании становится невозможным, а выделенный сополимер обладает ограниченной растворимостью в большинстве растворителей.

Было также установлено, что эффективным катализатором взаимодействия ПММА с аминоспиртами, позволяющими увеличить относительный вклад переэтерификации в процесс полимераналогичных превращений при одновременном снижении температуры и времени синтеза, является порошкообразный цинк (опыты 7, 8). Его применение делает возможным получение сополимера, содержащего наряду с метилметакрилатными только β -аминоэтилметакрилатные звенья (опыт 7). Особенностью проведения взаимодействия ПММА с ЭА в присутствии порошкообразного цинка является высокая склонность к структурированию получаемых сополимеров. Так, при температурах и продолжительности реакции, указанных выше в табл. 1, образуются сшитые сополимеры, выделение и очистка которых затруднены.

Используя в качестве катализатора металлический свинец (порошок $d=0,1$ мм) или цинк (гранулы $h=1,5$ мм, $d=5$ мм), нам удалось также получить сополимеры на основе ПММА и ариламинов. Данные по условиям получения и составу сополимеров приведены в табл. 2.

В ИК-спектрах переосажденных сополимеров сохраняется полоса поглощения сложноэфирных групп ($\nu_{C=O}=1725 \text{ см}^{-1}$) и появляется полоса Амид I ($\nu_{C=O}=1635 \text{ см}^{-1}$), а также полоса Амид II ($\delta_{NH}=1680 \text{ см}^{-1}$), которые усиливаются по мере увеличения содержания азота в сополимерах, что свидетельствует о соответствии протекания процесса и строения полученных сополимеров следующей схеме:



Из данных табл. 2 видно, что степень превращения метилметакрилатных звеньев в метакриламидные достигла 65% при использовании цинка, который является более эффективным катализатором, чем свинец (опыты 14 и 16). Наиболее высокие амидирующие свойства показал α -НА. Это, по-видимому, говорит о преобладающем значении увеличения нуклеофильности α -НА (за счет снижения ароматических свойств двухъядерной системы при одновременном повышении электронной плотности в α -положении) перед ростом стерических затруднений. При введении еще одного ароматического радикала в аминогруппу α -НА (опыт 19) степень амидирования снижается до уровня реакции с α -НА в присутствии свинца (опыт 14).

Каталитическое действие цинка и свинца проявляется также и при амидировании ПММА алициклическими или алифатическими аминами. Это было показано нами на примере ЦГА и БА. При взаимодействии ПММА с ЦГА и БА (табл. 2) наибольшую каталитическую активность показывает цинк (опыты 22, 23 и 28). При использовании в качестве катализатора цинка степень превращения за такие же промежутки времени увеличивается в 1,5–1,6 раза при одновременном снижении температуры синтеза на 20–50°.

Итак, применение в качестве катализаторов металлических свинца и цинка позволяет увеличить скорость полимераналогичных превращений ПММА под действием аминоспиртов, получить сополимеры, содержащие наряду с исходными звеньями только оксиамидные или аминосложноэфирные или комбинацию последних, амидировать ПММА такими низко-реакционноспособными аминами, как ароматические, и проводить про-

цесс амидирования ПММА до глубоких степеней превращения алициклическими и алифатическими аминами в более мягких условиях.

Некоторые из полученных сополимеров представляют интерес как эффективные модификаторы резиновых смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goto T., Trumi G.* // Nippon Kageku Kaishi. 1975. № 9. Р. 1647.
2. Зильберман Е. Н., Хитрин С. В., Спасская Р. И., Кучина Т. П. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 12. С. 889.
3. Хитрин С. В., Жуков Н. А., Абрамова Л. И., Черненкова Ю. П., Зильберман Е. Н. // Гидролиз и лесохим. пром-сть. 1984. № 5. С. 6.
4. Шарипов А. У., Долганская С. И., Лепнягин Г. В., Антонова Л. Ф. А.с. 1258827 СССР // Б. И. 1986. № 35. С. 104.
5. Лепнягин Г. В., Антонова Л. Ф., Андерсон Б. А., Ивченко А. И., Шарипов А. У. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Водорастворимые полимеры и их применение». Иркутск, 1987. С. 108.
6. Хитрин С. В., Зильберман Е. Н., Спасская Р. Н., Сасина А. В. // Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 6. С. 765.
7. Хитрин С. В., Шерстнева Г. Н. А.с. 1182026 СССР // Б. И. 1985. № 36. С. 96.

Кировский политехнический
институт

Поступила в редакцию
09.06.89

S. V. Khitrin, S. I. Bagaev, N. V. Kolotilova

TRANSFORMATIONS OF POLYMETHYL METHACRYLATES UNDER THE ACTION OF AMINOALCOHOLS AND AMINES AND INFLUENCE OF CONDITIONS OF INTERACTION ON COPOLYMERS COMPOSITION

Summary

Polymeranalogous transformations of PMMA under the action of ethanol-, diethanol-, triethanol-, cycloalkyl-, aryl-, alkylarylamines, *p*-aminophenol have been studied without additives and in the presence of lead or zinc. The catalytic effect of latter was shown. Methods of preparation of copolymers having any content of units containing oxyamide(or N-cycloalkyl-, aryl-, alkylarylamide), aminoester and ester groups were worked out.