

4. Курбаналиев М. К., Лобанцова В. Ф., Киселева Н. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 837.
5. Булагов М. И., Калинкин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим методам анализа. Л., 1968. С. 382.
6. Практикум по физической химии / Под редакцией Кудряшова И. В. М., 1986. С. 395.
7. Садыков В. А., Цырульников П. Г. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 3. С. 626.
- Таджикский государственный университет им. В. И. Ленина,
Душанбе

Поступила в редакцию
21.11.91

УДК 541.64 : 532.72

© 1992 г. С. В. Хитрин, С. И. Багаев

ОБ УСЛОВИЯХ ГИДРОФИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ЭТАНОЛАМИНАМИ

Исследовано влияние различных растворителей, кислот и температуры на полимераналогичные превращения ПММА под действием этаноламинов. Установлено, что при 100–185° в среде растворителей или в массе можно получать водорастворимые и водонабухающие сополимеры, содержащие метилметакрилатные, аминоалкилметакрилатные и метакрилимидные группы. На примере ДМФА и акетамида показано, что в их присутствии в результате взаимодействия ПММА с амином могут дополнительно образовываться метакриламидные звенья, а проведение реакции ПММА с солями этаноламинов или с этаноламинами в присутствии кислот, напротив, препятствует образованию метакриламидных звеньев. Разработаны способы получения гидрофильных сополимеров на основе ПММА со степенью превращения метилметакрилатных звеньев в различные азотсодержащие звенья от 25 до 87%.

Приданье гидрофильности макромолекулам ПММА под действием этаноламинов может способствовать созданию широкой гаммы полимеров с заданной величиной набухания в воде или с их полной растворимостью. Имеющиеся в литературе данные о взаимодействии ПММА с этаноламинами [1, 2, 3] не содержат достаточных сведений, способных обеспечить решение задачи синтеза полимеров с заданными свойствами. Настоящая работа посвящена изучению влияния растворителей, кислот и температуры на процесс получения, состав и свойства водорастворимых и набухающих в воде полимеров на основе ПММА.

Использовали технический суспензионный ПММА с удельной вязкостью 1%-ного раствора в толуоле 1,23 и очищенные (осушенные) известными методами аминоснипты, амиды и растворители, которые имели константы, соответствующие литературным.

Взаимодействие 0,1 осново-моля ПММА с 0,1–0,5 молями этаноламинов проводили в среде растворителей (1 осново-моль ПММА на 1 л растворителя) или без них в круглодонном реакторе, снабженном мешалкой и обратным холодильником, или в запаянных стеклянных ампулах, помещенных в автоклав, на треть заполненный водой для создания противодавления, при нагревании и механическом встряхивании. Образовавшиеся сополимеры трижды переосаждали (в табл. 1, 2 приведены соответствующие пары разбавителей и осадителей), сушили до постоянной массы и анализировали на общее содержание азота (по Къельда-

Таблица 1

Условия синтеза, состав и свойства сополимеров, полученных модифицированием ПММА под действием этаноламинов

Опыт №	Растворитель	Условия синтеза				разбавитель — осадитель	Азот, %		Состав, мол-%			Растворимость***	
		T, °C	τ, ч	молярное соотношение ПММА : ЭА			общий	аминный	A	B	V	вода	ДМФА
Водорастворимые сополимеры													
1	Хлорбензол	120	30	1 : 5	метанол — ацетон + пентан	5,37	0,32	57	41	2	++	++	
2	Дизопропилбензол	110	50	1 : 5	То же	4,92	0,23	62	37	2	++	+	
3	—	120	48	1 : 2	»	3,25	—	75	25	0	+	+	
4	—	130	2	1 * : 5	»	11,19	0,45	13	84	3	+	+	
Водонабухающие сополимеры													
5	Дизопропилбензол	185	2	1 : 1	изопропиловый спирт — вода + NaCl	4,81	—	—	—	—	н. р	—	
6	»	175	2	1 : 1 **	изопропиловый спирт — пентан	4,65	—	—	—	—	н. р	—	
7	»	160	2	1 : 0,75	гексан — вода	5,05	—	—	—	—	н. р	+	
8	ДМФА	150	6	1 : 1	изопропиловый спирт — пентан	1,19	—	—	—	—	н. р	++	
9	—	100	2	1 * : 5	ацетон — вода	3,02	—	—	—	—	н. р	++	

* Вместо ПММА брали ПМА.

** Вместо ЭА брали ДЭА.

*** хорошая (++) , удовлетворительная (+), плохая (-), нерастворим (н. р).

Таблица 2

Условия синтеза и характеристики сополимеров, полученных модифицированием ПММА под действием этаноламинов в присутствии кислот или солей этаноламинов

Опыт, №	Исходные вещества	Условия синтеза				Содержание газота, %	Состав, мол. %		Растворитель		
		T°	τ, ч	молярное соотношение ПММА : ЭА	разбавитель — осадитель		A	B	в воде	в хлороформе	в ацетоне
10	ПММА + ЭА·HCl (в ацетофеноне)	125	6	1 : 1	ацетон — вода + NaOH	2,51	72	28	—	++	+
11	ПММА + ЭА + H ₂ SO ₄ (в воде)	100	27	1:4:2	ацетон — вода + NaCl	5,57	19	81 *	—	—	+
12	ПММА + ДЭА + HCl (в воде)	100	6	1:1:1	ацетон — вода + NaOH	2,75	53	47	—	++	+
13	ПММА + ЭА·HCl (в толуоле)	110	17	1 : 1	реакционная смесь — вода + NaOH, пентан	3,59	60	40	—	—	+

* Образуются звенья Г.

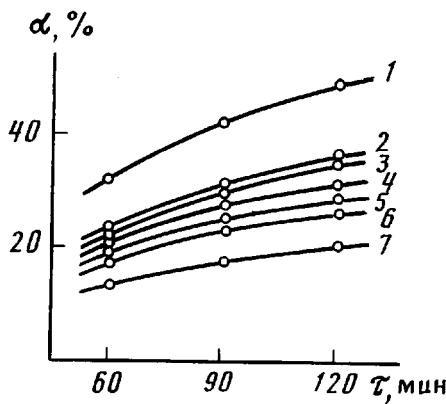


Рис. 1

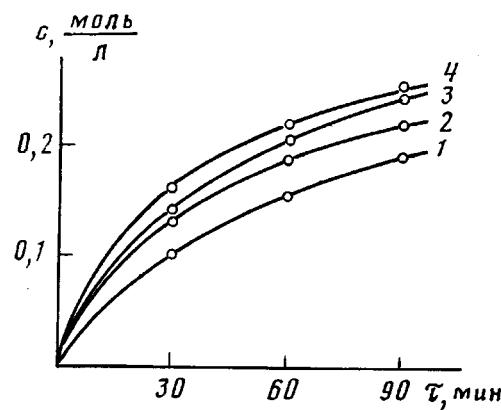


Рис. 2

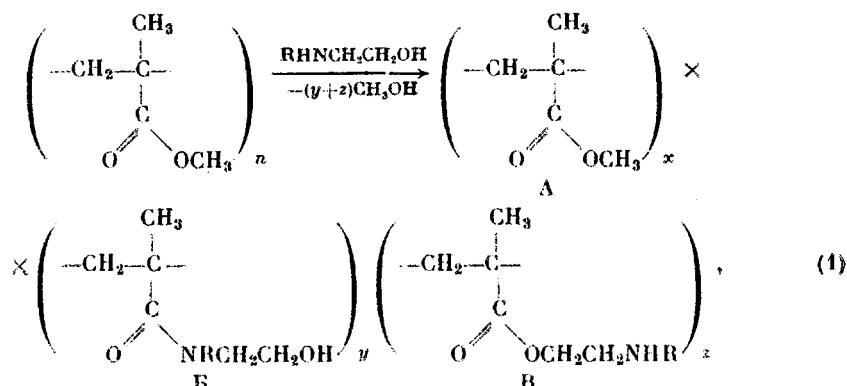
Рис. 1. Зависимость степени амидирования ПММА α от времени при взаимодействии ИММА с ЭЛ в замещенных ампулах (молярное соотношение 1 : 1) при 170° в среде различных растворителей: 1 – ДМФА; 2 – хлорбензол; 3 – акетон; 4 – бензол; 5 – диизопропилбензол; 6 – диоксан; 7 – без растворителя при молярном соотношении ПММА : ЭЛ = 1 : 5

Рис. 2. Изменение содержания амидных групп при взаимодействии ПММА с ЭЛ в среде толуола (1 : 1) при 50 (1), 100 (2), 150 (3) и 200° (4)

лю), аминного азота по методике [3], затем по разнице между общим и аминным азотом вычисляли содержание азота в амидных группах.

ИК-спектры снимали на спектрометре «Specord IR-75». Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с КBr или в виде пленок.

Известно [1], что взаимодействие ИММА с этаноламином (ЭЛ) и диэтаноламином (ДЭЛ) может протекать по схеме



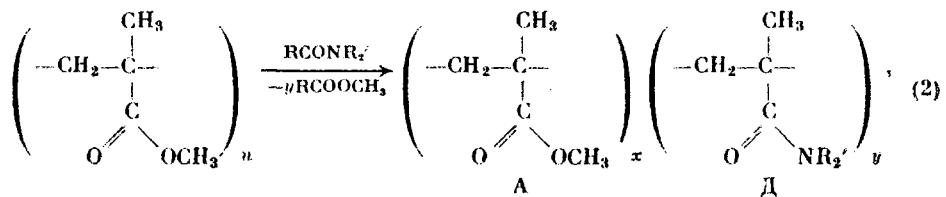
где R=H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Вклад амидирования с образованием звеньев I возрастает с увеличением продолжительности синтеза и становится доминирующим при 170° после 1–2 ч синтеза [3].

На рис. 1 приведены зависимости степени амидирования ПММА от времени в среде различных растворителей и без них. Во всех случаях в среде различных растворителей (кривые 1–6) амидирование ПММА протекает быстрее, чем в избытке ЭЛ (кривая 7). Это объясняется прежде всего меньшим содержанием оксигрупп в разбавленных растворах, а значит, и меньшим вкладом переэтерификации. Наибольшая ско-

рость амидирования ПММА наблюдается в ДМФА, что может быть связано с двумя факторами: ускоряющим действием ДМФА на реакцию амидирования ПММА с образованием β -оксиэтилметакрилатных звеньев и участием ДМФА в качестве реагента в реакции амидирования ПММА с образованием диметилметакрилатных звеньев. Для оценки вклада второго фактора нами изучено взаимодействие ПММА с ДМФА в тех же условиях в отсутствие ЭА. Показано, что степень амидирования в этом случае достигает за 2 ч около 15 %. Образуется сополимер, содержащий метилметакрилатные и диметилметакрилатные звенья.

С незамещенными амидами ПММА реагирует в более мягких условиях. Так, взаимодействие 10,01 г (0,1 моль) ПММА с 59,07 г (0,5 моль) ацетамида в открытой длинногорлой колбе уже при 120° в течение 6 ч после высыпания из раствора реакционной массы в горячий изоамиловый спирт и последующего трехкратного переосаждения, осушки под вакуумом при 75° и измельчения приводит к получению 3,9 г белого порошкообразного сополимера, растворимого в воде и этаноле, ограниченно растворимого в бутаноле. Сополимер содержит только амидный азот (3,7 %) и имеет в ИК-спектрах полосы поглощения 1725 и 1690 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп сложноэфирных и амидных звеньев. Все это вместе взятое позволяет сделать вывод, что взаимодействие ПММА с амидом протекает в соответствии со схемой



где R=H, CH₃; R'=H, CH₃. В выделенном сополимере А=74, Д=28 мол. %.

Из изложенного выше следует, что отмеченный в работе [2] вогнутый характер кривых степени превращения метилметакрилатных групп в метакрилатные и увеличение относительного содержания метакрилатных звеньев в модифицированном ПММА в среде ДМФА объясняется в большей степени не каталитическим действием ДМФА и не самому ускорением полимераналогичных превращений ПММА в среде ДМФА, как утверждается авторами работы [2], а параллельным взаимодействием ПММА и ЭА амидированием ПММА под действием ДМФА в соответствии со схемой (2), сопровождающимся дополнительным формированием звеньев Д. Поэтому применение ДМФА и других амидов в качестве растворителей для проведения взаимодействия ПММА и ЭА неприемлемо, если необходимо получить сополимер, содержащий звенья А, Б и В.

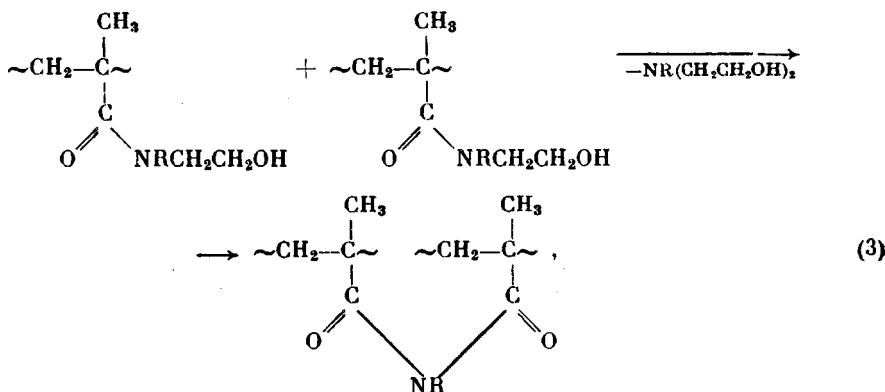
Определение эффективной энергии активации амидирования ПММА действием ЭА в среде ДМФА в интервале 80–150°, выполненное в работе [2], также не является корректным из-за возможности параллельной реакции амидирования с участием ПММА и ДМФА. По зависимости от температуры эффективных констант скорости амидирования, рассчитанных дифференциальным методом по начальным скоростям при проведении взаимодействия ПММА с ЭА в среде толуола (1 моль реагента на 1 л) в запаянных стеклянных ампулах в интервале температур 50–200° (рис. 2), нами была определена энергия активации амидирования, равная 18,6 кДж/моль. Эта величина почти в 2 раза меньше по сравнению с найденной авторами работы [2] в среде ДМФА. Энергия активации амидирования аммиаком низкомолекулярного эфира этилаце-

тата в среде диоксана в присутствии этиленгликоля составляет 24,9 кДж/моль [7].

Имеющиеся в литературе предложения использовать для ускорения взаимодействия ПММА с ЭА таких полярных растворителей, как вода, циклогексанол [3] и этиленгликоль [4] также могут приводить к побочному образованию новых солевых или сложноэфирных метакрилатных звеньев, а именно β -оксиэтиламмонийметакрилатных, циклогексильтетакрилатных и β -оксиэтилметакрилатных, в результате гидролиза или переэтерификации ПММА.

При взаимодействии ПММА с избытком ЭА в инертных растворителях (бензол, толуол, дизопропилбензол, диоксан, ацетон, хлороформ, хлорбензол) при невысоких температурах (до 130°) за длительное время (30–50 ч) образуются сополимеры, достаточно хорошо растворимые в воде (до 15–20%). Условия синтеза и данные по составу и свойствам водорастворимых сополимеров, полученных в различных растворителях и в массе, представлены в табл. 1.

Взаимодействие эквимолярных количеств ПММА и ЭА при 150–185° приводит к образованию водонабухающих сополимеров (табл. 1). Получению последних способствует также использование эквимолярных количеств аминоспиртов по отношению к ПММА. По-видимому, в этих условиях часть молекул ЭА реагирует с ПММА как амино-, так и оксигруппой, что наряду с появлением возможности протекания реакции имидирования метакриламидных звеньев при повышенных температурах [5] с участием метакриламидных звеньев как соседних, так и разных фрагментов полимерных цепей может приводить к сшиванию полимерных цепей:



где R=H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

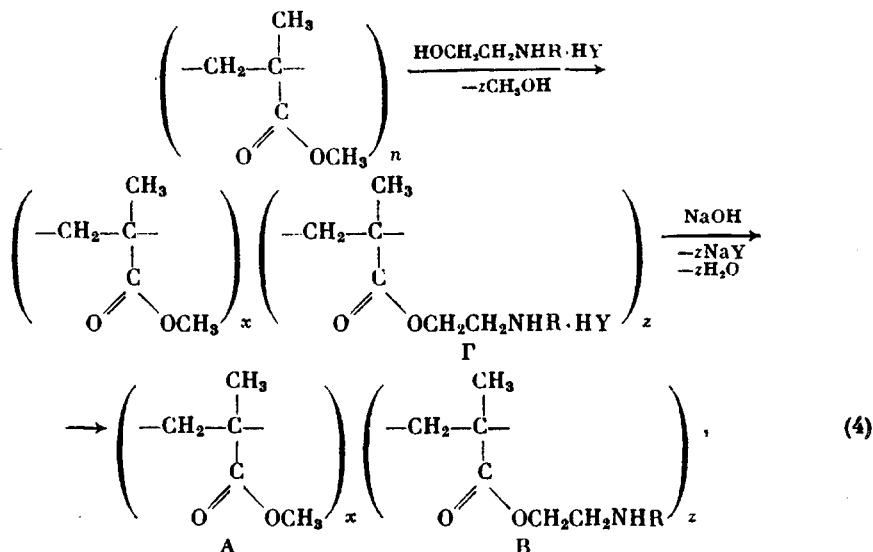
При имидизации амидных звеньев одной полимерной цепи могут получаться циклические имидные фрагменты (а в результате взаимодействия соседних звеньев — глутаримидные), которые, как известно [6], обладают повышенной устойчивостью. Образование глутаримидных звеньев в опыте 6 подтверждается появлением на ИК-спектре сополимера полос поглощения 1700, 1710 cm^{-1} , соответствующих валентным колебаниям карбонильных групп незамещенного глутаримидного цикла.

Образование водонабухающих сополимеров возможно при низких температурах (около 100°), обычно из ПМА под действием в течение непродолжительного времени избытка этаноламина (опыт 9). В аналогичных условиях при повышении температуры до 130° получаются водорастворимые сополимеры (опыт 4). Это свидетельствует о том, что в данном случае водонабухающие полимеры образуются скорее всего не за счет сшивок полимерных цепей, а в результате неравномерности про-

текания гидрофилизации исходного полимера при проведении процесса в массе при невысоких температурах.

Специальными опытами нами также показано, что полимераналогичные превращения ПММА под действием этаноламинов при температуре выше 185° не приводят к образованию водорастворимых или водонабухающих сополимеров.

Для получения из ПММА сополимеров, не содержащих амидных и имидных звеньев, на ПММА необходимо действовать солями этаноламинов или этаноламинаами в присутствии не менее чем эквивалентных по отношению к аминогруппам количеств кислот с последующей обработкой образующихся продуктов избытком щелочи или без нее. В первом случае из метилметакрилатных звеньев образуются аминоалкилметакрилатные звенья В, во втором — аммонийалкилметакрилатные звенья Г (схема 4), способствующие гидрофилизации полимера:



где R=H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

В табл. 2 приведены условия синтеза и характеристики сополимеров со сложноэфирными амино(аммоний)сложнноэфирными звеньями. Из сравнения свойств сополимеров, содержащих наряду с метилметакрилатными звеньями только близкие количества β -оксиэтилметакриламидных (табл. 1, опыт 3) или β -аминоэтилметакрилатных звеньев (табл. 2, опыт 10), видно, что большую гидрофильность полимеру придает превращение метилметакрилатных звеньев в оксиалкилметакриламидные.

Таким образом, при взаимодействии полиметил(мет)акрилата с этаноламинами при 100–185° могут образовываться водорастворимые или водонабухающие сополимеры, содержащие метилметакрилатные, аминоалкилметакрилатные, оксиалкилметакриламидные и метакрилимидные группы. Проведение процесса в среде растворителей, имеющих в своем составе амидные или гидроксильные группы, может привести к образованию сополимеров более сложного состава. Использование же в качестве реагентов солей этаноламинов или проведение реакции в присутствии кислот препятствует образованию в составе гидрофильных сополимеров оксиалкилметакриламидных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зильберман Е. Н., Хитрин С. В., Спасская Р. И., Кучина Т. П. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 12. С. 889.
2. Леплянин Г. В., Антонова Л. Ф., Петрова М. В., Пузин Ю. И., Голодкова Л. И., Андерсон Б. А., Ивченко А. М. // Пласт. массы. 1989. № 8. С. 41.
3. Хитрин С. В., Багаев С. И., Колотилова Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1854.
4. Кудрявцев Г. И., Рассолова Э. А. // Хим. волокна. 1959. № 1. С. 36.
5. Аизи Х., Нисида К., Макино Х., Моримото М. Заявка Японии № 59-245898 // РЖХим. 1987. 11C 601II.
6. Хитрин С. В., Зильберман Е. Н., Спасская Р. И., Борискова Л. И. // Вопросы кинетики и катализа. 1980. С. 60.
7. Wetzel F. H., Miller I. G., Day A. R. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 1150.

Кировский политехнический
институт

Поступила в редакцию
13.12.91

УДК 541.64:542.938

© 1992 г. А. М. Тесакис, И. М. Шашкова, М. И. Штильман
**ГИДРОЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЭФИРОВ 1-НАФТИЛУКСУСНОЙ
КИСЛОТЫ**

Методом жидкостной высокоэффективной хроматографии исследован химический гидролиз полимерных эфиров регулятора роста и развития растений 1-нафтилуксусной кислоты, полученных взаимодействием сополимера акриламида и винил-2-хлортилового эфира с калиевой солью уксусной кислоты и сополимеризацией акриламида и аллил-1-нафтил-ацетата. Установлен факт замедления процесса при увеличении молекулярной массы полимеров и количества введенных в него остатков кислоты.

Способность высокомолекулярных производных регуляторов роста и развития растений (фитоактивных полимеров) к гидролизу, сопровождающемуся постепенным выделением активного вещества, является их важнейшей характеристикой. Полимерные системы, выделяющие регулятор с очень низкой скоростью или содержащие вообще негидролизуемую связь между регулятором и полимером-носителем, активностью не обладали. Случай действия на растения полимеров, не содержащих остатки биологически активных веществ, очевидно, обусловлены наличием в них примесей низкомолекулярных веществ или влиянием этих полимеров через какие-либо другие механизмы [1, 2].

Все это указывает на важность исследования гидролиза фитоактивных полимеров, позволяющего, в частности, судить о связи их химического строения и структуры со способностью выделять биологически активное низкомолекулярное вещество. Хотя в условиях применения полимерных препаратов, по-видимому, определенную роль играют ферментативные процессы, изучение химического гидролиза таких высокомолекулярных соединений позволяет моделировать реальные условия их действия и прогнозировать уровень их активности [3].

Несмотря на значительное количество синтезированных к настоящему времени различных фитоактивных полимеров, их гидролиз исследован недостаточно. Хотя этому вопросу посвящен ряд работ [3–11], в большинстве случаев в них рассматривали нерастворимые в воде полимерные системы, применение которых в реальных условиях затруднено, а гидролиз протекал в гетерофазных условиях.