

© 1992 г. Н. А. Мухитдинова, В. О. Кудышкин

О МЕХАНИЗМЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА  
И АЛЛИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА

На основании спектров ПМР установлен факт образования сополимеров на основе диметиламиноэтилметакрилата и аллилглицидилового эфира и сделаны выводы о механизме сополимеризации.

Радикальная полимеризация аминоалкилметакрилатов изучена в работе [1], однако в литературе отсутствуют сведения о механизме сополимеризации аминоалкилметакрилатов с аллильными мономерами, которые в присутствии инициаторов свободнорадикального типа полимеризуются с трудом и дают полимеры с малым выходом и низкой молекулярной массой [2, 3].

В настоящей работе предложен механизм сополимеризации диметиламиноэтилметакрилата (ДМЭМА) и аллилглицидилового эфира (АГЭ). В связи с тем, что при получении сополимеров аминоалкилметакрилатов в процессе сушки образуются спицкие продукты [1], ПМР-спектры сняты для гидрохлоридов сополимеров, которые имеют линейную структуру и легко растворимы в воде.

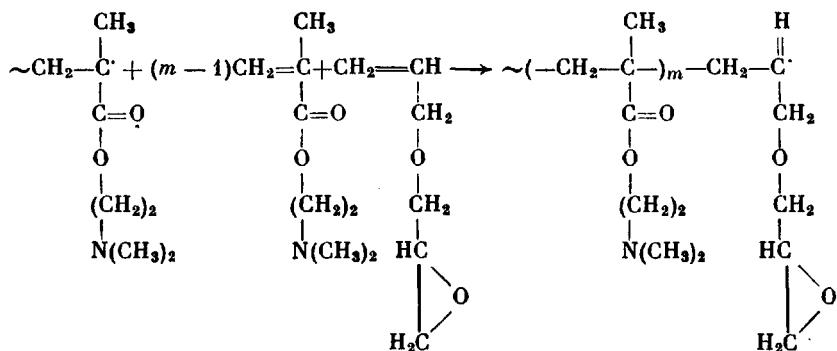
Для синтеза использовали свежеперегнанные мономеры – ДМЭМА с  $T_{кип}=65,5^\circ/1,067$  кПа,  $n_d^{25}=1,4395$  и АГЭ с  $T_{кип}=28^\circ/1,067$  кПа,  $n_d^{25}=1,4345$ . Растворители очищали стандартными способами [4]. ДАК перекристаллизовывали дважды из смеси этанола и хлороформа.

Сополимеризацию проводили в присутствии 1 мол. % ДАК при соотношении ДМЭМА : АГЭ = 20 : 80 в среде диоксана. Реакционную смесь обезгаживали замораживанием и размораживанием в вакууме до остаточного давления 0,13 Па. Далее амигулы запаивали и помещали в термостат при  $60^\circ$  на 5 ч. По истечении этого времени образующийся продукт переосаждали в тексан и высаждали в ацетоновый раствор HCl расчетной концентрации. В результате были выделены полимерные гидрохлориды ДМЭМА·HCl и (ДМЭМА : АГЭ)·HCl, которые промывали ацетоном до нейтральной среды и сушили под вакуумом до постоянной массы. ПМР-спектры снимали на спектрометре Н-200 («Вариан», США) с рабочей частотой 200 МГц. Хим. сдвиги приведены в  $\delta$ -шкале. В качестве образцов использовали растворы гидрохлоридов сополимера и гомополимера в дейтерированной воде.

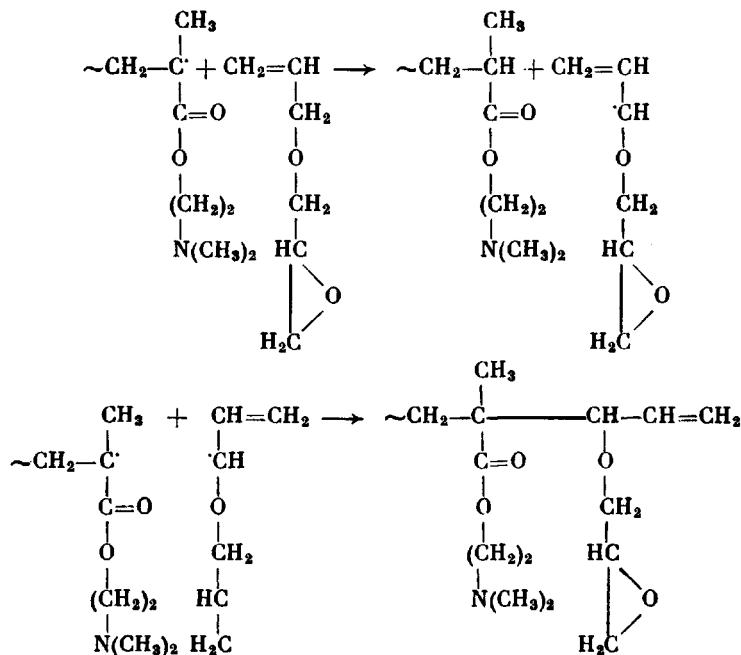
В ПМР-спектре гомополимера (рисунок) проявляется сигнал при 4,44 м. д., характерный для протонов метиленовой группы, соединенной сложной эфирной связью. Сигнал 3,0 м. д. соответствует протонам N-метильной группы. При 0,94–1,22 м. д. расположены сигналы, относящиеся к метильной группе при четвертичном углероде аминоалкилметакрилата. Сигнал при 1,92–2,2 м. д. отвечает метиленовым группам основной полимерной цепи. В спектре гидрохлорида сополимера появляются новые сигналы при 3,86 и 3,32–3,4 м. д., характеризующие протоны метиленовых групп АГЭ, соединенных простой эфирной связью; сигнал при 4,06–4,14 м. д. соответствует протонам эпоксигруппы. Присутствующий в спектре гомополимера и соответствующий протону метиленовой группы, соединенной с азотом, сигнал при 3,54–3,68 м. д. изменяет свою форму: это свидетельствует о наложении его на сигналы эпоксигруппы АГЭ. В сополимере присутствуют следы двойной связи, протоны которой дают сложные сигналы при 5,3–5,5 и 5,96–6,14 м. д. В спектре гомополимера эти пики отсутствуют.

Наличие следов двойных связей по сравнению с эпоксигруппой, позволяет заключить, что при синтезе присутствуют как эффективная, так и деградационная передачи цепи (ЭПЦ и ДПЦ), но преобладает первая.

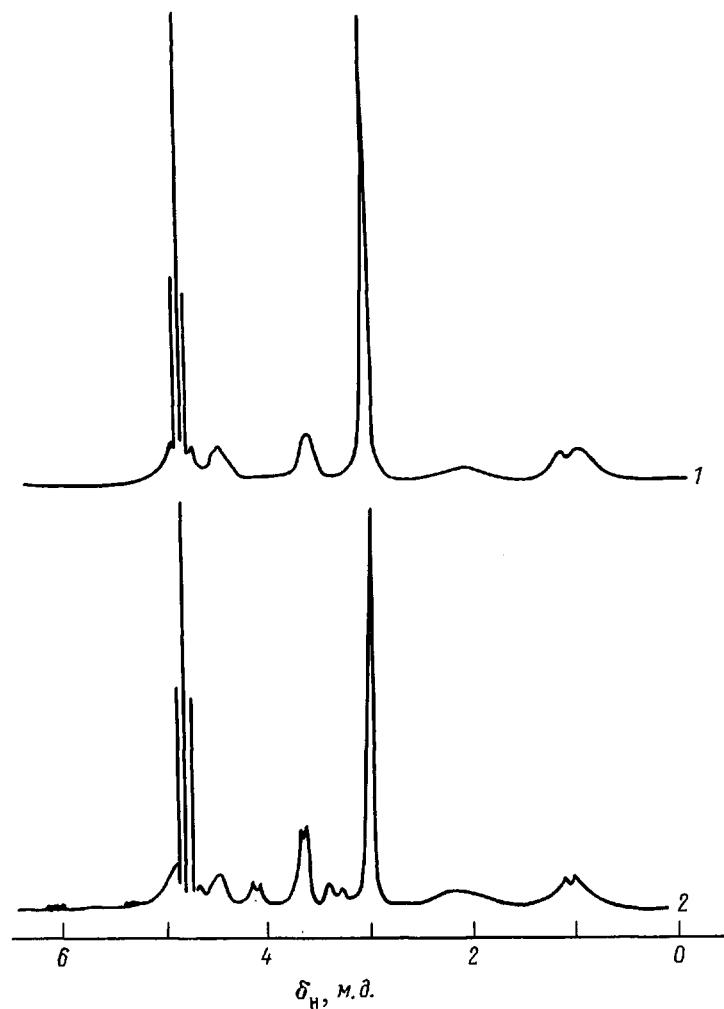
Изучение инициирования методом ЭПР позволило нам установить, что при  $60^\circ$  в отсутствие аминоалкилметакрилата АГЭ в присутствии ДАК не инициируется; следовательно, факт образования сополимера свидетельствует о присоединении АГЭ к растущему радикалу ДМЭМА:



Обрыв цепи можно представить следующим образом:

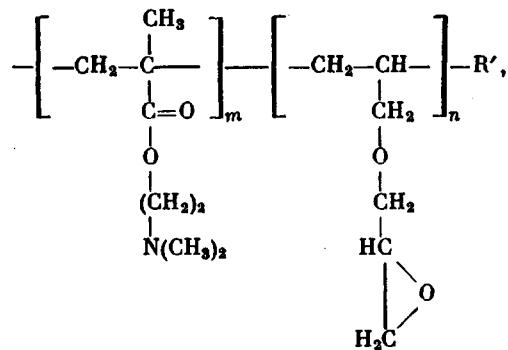


Преобладание ЭПЦ подтверждается также полученными ранее значениями половинного порядка по инициатору. При низких степенях конверсии соотношение между эффективной и деградационной передачами цепи зависит от характера заместителя и аллильной связи. Авторы работы [5] установили, что АГЭ по сравнению с большинством аллильных мономеров при сополимеризации с N-винилпирролидоном образует сополимеры с меньшей характеристической вязкостью. Это свидетельствует о меньшей ингибирующей способности АГЭ и большей склонности к реакциям роста цепи, что также подтверждается фактом получения чередующихся сополимеров АГЭ с малеиновым ангидридом [6].



ПМР-спектры гидрохлоридов поли-ДМЭМА (1) и сополимера ДМАЭМА : АГЭ (2)

Структуру сополимера ДМЭМА:АГЭ можно представить в виде



где  $\text{R}' = \text{H}; \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$  или  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ .

поскольку аллильный радикал, стабилизированный сопряжением, может существовать в двух резонансных формах.

Таким образом, на основании ПМР-спектров гидрохлоридов гомополимера ДМЭМА и сополимера ДМЭМА:АГЭ установлен факт сополимеризации с присоединением молекулы АГЭ к растущему радикалу аминоалкилметакрилата с раскрытием двойной связи. Отмечена возможность обрыва растущих полимерных цепей по механизму ДПЦ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскаров М. А., Мухитдинова Н. А., Назаров А. Полимеризация аминоалкилакрилатов. Ташкент, 1977. С. 176.
2. Gaylord N. G., Kujawa F. M. // J. Polym. Sci. 1959. V. 41. № 138. P. 495.
3. James D. G. L., Trouton G. E. // Chem. Commun. 1965. № 5. P. 94.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958.
5. Коршак В. В., Штильман М. И., Залукаева Т. П., Козлов А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 8. С. 591.
6. Раев З. М., Байрамов М. Р., Алиев С. М., Мамедова С. Г., Ибрагимова М. Д., Джадаров Р. В., Алиева С. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 89.

Институт химии и физики полимеров  
Академии наук Узбекистана,  
Ташкент

Поступила в редакцию  
06.05.92

УДК 541(64+49):547.39

© 1992 г. Р. К. Разиков, В. А. Ли, К. Ульбрих, Д. Плоцова,  
Дж. Зиямов

#### СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ПРОИЗВОДНЫХ N-(2-ГИДРОКСИПРОПИЛ)МЕТАКРИЛАМИДА И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ.

Синтезированы сополимеры N-(2-гидроксипропил)метакриламида с метакриловой кислотой, а также ее глициновыми и  $\beta$ -аланиновыми производными. Получены металлокомплексы на основе этих сополимеров и металлов 3d-переходного ряда в среде органических растворителей. Установлено, что ионы металлов взаимодействуют с сополимерами преимущественно по карбоксильным группам.

Среди известных водорастворимых полимеров гомо- и сополимеры на основе N-(2-гидроксипропил)метакриламида (ГПМА) занимают особое место благодаря малой токсичности, физиологической активности и способности к образованию комплексов с низкомолекулярными веществами [1]. Они представляют интерес для создания на их основе полимерметаллокомплексов (ПМК) полифункционального действия.

Цель настоящей работы — синтез сополимеров на основе ГПМА и метакриловой кислоты (МАК), ее глициновых (МА-Гли-ОН) и  $\beta$ -аланиновых (МА-Ала-ОН) производных, а также их комплексов с металлами 3d-переходного ряда (Co, Cu, Ni, Zn, Mn).

ГПМА получали взаимодействием метакрилоилхлорида (МА-Cl) с 1-амино-2-пропанолом в ацетонитриле при 273 К;  $T_{\text{пл}}=340$  К [2].