

УДК 541.64:547.39

## ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ И ЦИКЛИЗАЦИЯ N-(1,1-ДИМЕТИЛ-3-ДИМЕТИЛАМИНОПРОПИЛ)АКРИЛАМИДА В ПРИСУТСТВИИ ПРОТОННЫХ КИСЛОТ

© 1996 г. О. А. Казанцев, К. В. Ширшин, С. М. Данов, Г. Н. Афоньшин

Дзержинский филиал Нижегородского государственного технического университета  
606026 Дзержинск Нижегородской обл., ул. Гайдара, 49

Поступила в редакцию 09.10.95 г.

Показано, что N-диметиламиноалкилакриламиды в воде и полярных органических растворителях в присутствии протонных кислот могут вступать в реакции внутримолекулярной и межмолекулярной кватернизации с образованием соответственно циклических и макромономерных четвертичных аммониевых солей. На примере N-(1,1-диметил-3-диметиламинопропил)акриламида исследовано влияние соотношения реагентов, температуры, природы кислоты на протекание процесса. Доля макромономеров и их среднечисленная ММ возрастают с увеличением конверсии исходного мономера, понижением температуры и уменьшением избытка аминоамида по отношению к кислоте.

Полимеры и сополимеры на основе N-диалкиламиноалкил(мет)акриламидов применяются в качестве флокулянтов, добавок при получении бумаги, пленок, красок, текстильных материалов [1–3]. Процессы гомо- и сополимеризации этих мономеров чаще всего проводят в водной среде при различных pH, что достигается обычно добавлением протонных кислот. При этом не учитывается возможность протекания побочных нерадикальных превращений. В то же время при изучении свойств N-диалкиламиноалкилакриламидов нами было отмечено, что в воде и в ряде органических растворителей в присутствии кислот при определенных условиях возможно быстрое самопроизвольное уменьшение концентрации мономеров. Известно, что аминосодержащие метакриловые эфиры (N,N-диметиламиноэтилметакрилат, N,N-диэтиламиноэтилметакрилат) способны к спонтанной полимеризации по радикальному механизму в водных растворах в присутствии хлористого водорода [4]. Протекает спонтанная полимеризация указанных мономеров и в ходе их кватернизации под действием алкилгалогенидов в массе, в воде или в органических растворителях (по предполагаемому анионному механизму [5]). Для аминосодержащих акриламидов подобные процессы не изучались.

Цель настоящей работы – исследование условий и причин расходования N-диалкиламиноалкилакриламидов в присутствии протонсодержащих кислот.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

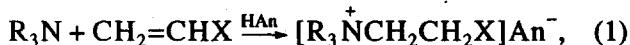
Наблюдения за поведением мономеров различного строения в воде и других полярных рас-

творителях в присутствии ингибитора радикальной полимеризации показали, что в отсутствие кислых добавок при 288–353 К растворы оставались стабильными, а в присутствии протонсодержащих кислот в ряде случаев имело место уменьшение концентрации N-диалкиламиноалкилакриламидов. Это характерно для соединений акрилового ряда с двумя метильными заместителями при атоме азота аминогруппы, и только при наличии избытка такого аминоамида по отношению к кислоте. Например, спонтанное расходование мономера наблюдалось при использовании N-диметиламиноэтилакриламида, N-диметиламиноопропилакриламида, N-(1,1-диметил-3-диметиламинопропил)акриламида (ДМАПАА). В то же время растворы указанных мономеров в кислой среде, а также растворы N-диэтиламиноэтилметакриламида, N-(1,1-диметил-3-диметиламинопропил)метакриламида, N-(1,1-диметил-3-диэтиламинопропил)акриламида, N-(1,1-диметил-3-морфолинопропил)акриламида, N-(1,1-диметил-3-дибутиламинопропил)акриламида при любых значениях pH оставались стабильными. Следует также отметить, что уменьшение концентрации мономеров сопровождалось расходованием связей C=C (рис. 1), значение pH при этом не менялось.

Продукты гидролиза мономеров ни в одном случае не были обнаружены, в связи с чем эта реакция была исключена из числа возможных причин расхода аминоамидов в рассматриваемых системах. На примере ДМАПАА были изучены основные закономерности процесса. На рис. 2–4 представлены данные, показывающие влияние температуры и соотношения реагентов на изменение концентрации ДМАПАА и связей C=C в

водных растворах в присутствии хлористого водорода. Видно, что исчезновение исходного мономера и связей C=C протекает с высокими скоростями, сравнимыми со скоростями радикальных полимеризационных процессов. Так, при соотношении ДМАПАА : HCl = 1.5 : 1.0 и температуре 323 К уменьшение концентрации связей C=C составляет 41% через 0.5 ч (рис. 4, кривая 2). Процесс имеет равновесный характер, причем с повышением температуры равновесная конверсия по связям C=C уменьшается (например, рис. 2, кривые 3 и 4). С увеличением избытка мономера по отношению к кислоте возрастает и скорость расходования двойных связей, и их равновесная конверсия (рис. 2, кривые 3 и 5).

Нерадикальный и равновесный характер процесса, его высокая чувствительность к наличию заместителей при связи C=C и объему заместителей в аминогруппе, а также подавление реакции в кислой среде имеет очень много сходного с нуклеофильным присоединением третичных аминов к связям C=C производных акриловой кислоты с образованием четвертичных аммониевых солей [6, 7]



где X = COOR, CONH<sub>2</sub>, CN. Такое взаимодействие возможно лишь в присутствии доноров протонов, необходимых для протонирования  $\alpha$ -углеродного атома ненасыщенного соединения. В кислой среде реакция затруднена, поскольку амин полностью связывается в соль и теряет нуклеофильные свойства.

ДМАПАА (как и другие N-диметиламиноалкилакриламиды) содержит стерически незатрудненные связь C=C и третичную аминогруппу, необходимые для осуществления подобной реакции кватернизации. По-видимому, в присутствии доноров протона протекает взаимодействие этих центров аминоакриламидов с образованием четвертичных аммониевых соединений. В таком случае становится понятным, почему стабильными остаются растворы мономеров, содержащих или объемную аминогруппу, или экранированную заместителем связь C=C (что препятствует нуклеофильной атаке), а также роль кислотных добавок и pH.

Для проверки этой гипотезы после выдерживания растворов ДМАПАА и хлористого водорода (1.05 : 1.00, 293 K) и расхода 81% связей C=C был выделен продукт, который имел физические свойства, характерные для аммониевых солей (см. экспериментальную часть). Результаты элементного анализа соответствовали участию в реакции эквивалентных количеств ДМАПАА и хлористого водорода; по данным хроматографии в продукте после очистки отсутствовали ДМАПАА или его гидрохлорид, а концентрация связей C=C составляла лишь 11.5% от значения, рассчитанного для гидрохлорида исходного мономера. В ПМР-спектре продукта по сравнению со

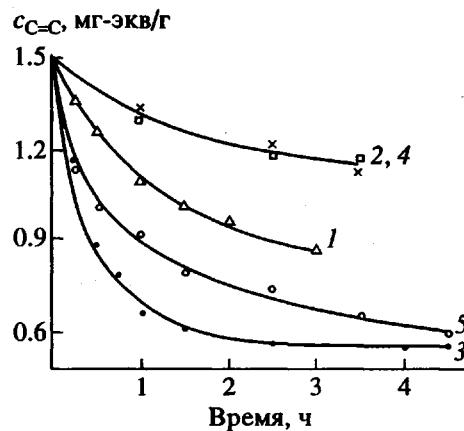


Рис. 1. Изменение концентрации связей C=C в растворах ДМАПАА (1, 2), N-диметиламино-пропилакриламида (3, 4), N-диметиламиноэтилакриламида (5) в присутствии хлористого водорода (1 мг-экв/г) в воде (1, 3, 5) и изопропиловом спирте (2, 4). Амид : HCl = 1.5 : 1.0. T = 293 (1, 3, 5) и 353 K (2, 4).

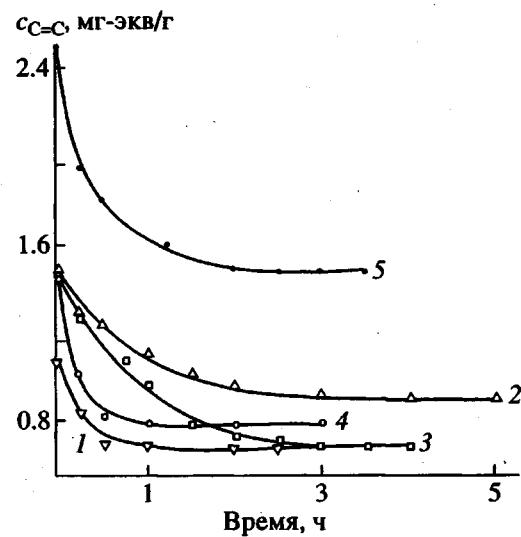


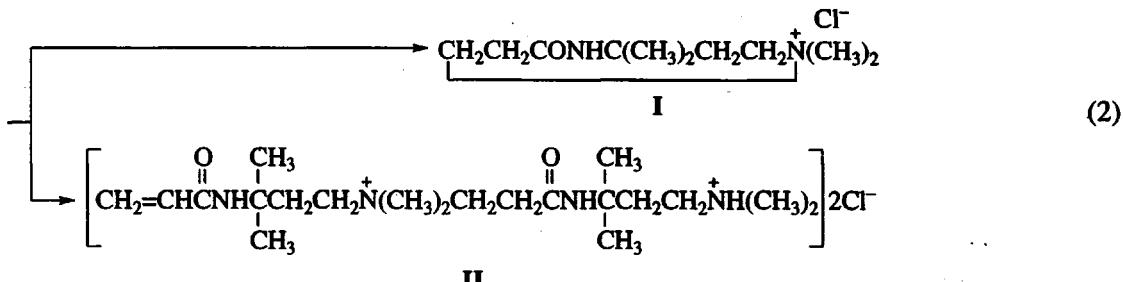
Рис. 2. Изменение концентрации связей C=C в водных растворах ДМАПАА и хлористого водорода (1 мг-экв/г). Концентрация ДМАПАА: 1.05 (1), 1.50 (2-4), 2.50 мг-экв/г (5). T = 353 (1, 4), 288 (2), 308 K (3, 5).

спектром гидрохлорида ДМАПАА оставались неизменными сигналы протонов фрагментов  $-C(CH_3)_2CH_2-$  и  $>\overset{+}{N}(CH_3)_2$ , сигналы группы  $CH_2=CH-$  имели значительно меньшую интенсивность, а интенсивность сигналов протонов группы  $-CH_2-\overset{+}{N}C-$  была, напротив, завышена. Кроме того, появлялся новый сигнал, отнесенный нами к группе  $-CH_2CON<$ . При сравнении ИК-спектров был также выявлен ряд отличий – низкая интенсив-

ность в продукте полос поглощения виниловой группы и протонированной третичной аминогруппы.

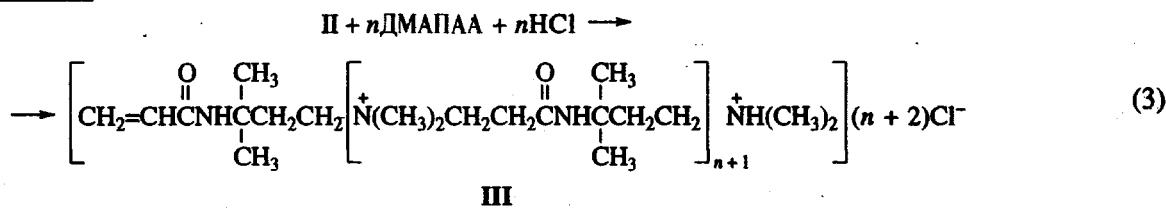
Таким образом, в присутствии хлористого водорода осуществляется межмолекулярное или

внутримолекулярное взаимодействие аминогрупп и связей C=C молекулы ДМАПАА с образованием четвертичных аммониевых соединений



В обоих случаях происходит однотипная реакция нуклеофильного присоединения, однако если после внутримолекулярного взаимодействия образуется восьмичленный цикл(I) – хлорид 1,1,6,6-тетраметил-4-оксо-1,5-диазациклооктана, не содержащий ни третичных аминогрупп, ни связей C=C, то образованный в результате межмолекулярной реакции хлорид N-(1,1,4,4,9,9,12,12-октаметил-7-оксо-4,8,12-триазадодекаметилен)про-

пенамида(II) содержит и связь C=C, и аминогруппу. Такой димер способен к дальнейшим реакциям, в частности к ступенчатой полимеризации, продуктом которой будет макромономерная четвертичная аммониевая соль – хлорид N-[1,1-диметил-3-диметиламинопропил(поли-1,1-диметил-7-оксо-4,4-диметил-4,8-диазаоктаметилен)-пропенамида



Цикл I не содержит фрагментов, необходимых для участия в реакции нуклеофильного присоединения. Он является аммонийсодержащим аналогом энантолактама, способного к полимеризации

с раскрытием цикла [8], однако такая полимеризация осуществляется в гораздо более жестких условиях (при  $T > 473$  К), чем условия наших опытов, кроме того, введение заместителей в лактам обычно снижает его полимеризационную активность.

Рассматривая конкуренцию внутримолекулярной и межмолекулярной кватернизации, можно отметить, что при поликонденсации бифункциональных мономеров преобладание внутри- или межмолекулярного направления процесса зависит от строения мономера (обычно циклизация превалирует при образовании пяти-шести членных циклов и становится энергетически невыгодной для циклов из восьми и более членов, хотя для гетероциклов возможны отклонения в ту или другую сторону), температуры (чаще при повышении температуры доля циклов возрастает) и других факторов [8].

В нашем случае в пользу макромономерной структуры выделенного продукта (т.е. протекания ступенчатой полимеризации с образованием соединения(III) свидетельствует заметное увеличение вязкости растворов в ходе реакции (рис. 5). Кроме того, выделенный продукт содержит связи

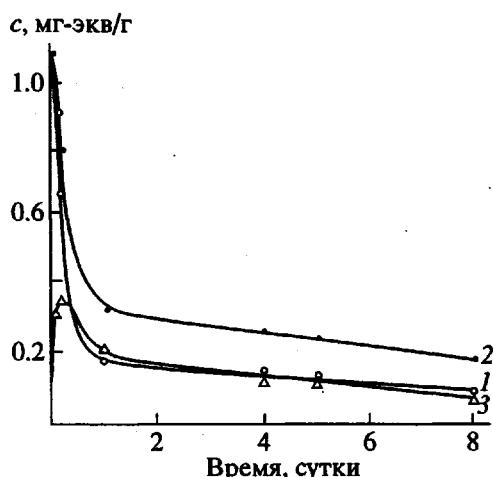


Рис. 3. Изменение концентрации ДМАПАА (1), связей C=C (2) и цикла I (3) в водном растворе ДМАПАА (1.05 мг-экв/г) и хлористого водорода (1.00 мг-экв/г) при 293 К.

C=C способен к участию в радикальной полимеризации в присутствии азоинициаторов (см. экспериментальную часть), а в присутствии щелочей – к деполимеризации (например, при растворении 2 г продукта в 15 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия концентрация связей C=C возросла в 3 раза за 15 мин).

Однако сравнительный анализ кинетических данных по изменению концентрации ДМАПАА и концентрации связей C=C показал, что при 288–323 К на начальных этапах эти показатели уменьшаются с одинаковой скоростью (рис. 3, 4). Например, при 288 К (ДМАПАА : HCl = 1.50 : 1.00) такое совпадение наблюдается в течение 2 ч до 51%-ной конверсии (здесь и далее приводятся конверсии в расчете на хлористый водород), при 293 К (ДМАПАА : HCl = 1.05 : 1.00) – в течение 24 ч (до 23%-ной конверсии), при 323 К (ДМАПАА : HCl = 1.50 : 1.00) – в течение 45 мин (до 73%-ной конверсии). Поскольку при образовании продукта I расход ДМАПАА и связей C=C совпадает, а при образовании продуктов II и III убыль связей C=C должна происходить менее интенсивно, чем уменьшение концентрации ДМАПАА (за счет сохранения концевых связей C=C), можно сделать вывод, что преобладающим направлением реакции является циклизация. Это подтверждается данными жидкостной хроматографии: на начальных этапах увеличение сигнала цикла I соответствует уменьшению концентрации ДМАПАА и связей C=C.

При дальнейшем выдерживании реакционных смесей расход мономера начинает значительно опережать убыль связей C=C, при этом содержание циклов не увеличивается (253 К), или даже уменьшается до достижения равновесной концентрации в системе (293 К, 323 К). При этом вязкость смесей растет гораздо быстрее, чем на начальных этапах (рис. 5). Таким образом, если в начале процессов основным продуктом является цикл I, то в дальнейшем преобладает процесс образования соединений II и III. Действительно, в выделенном после длительной выдержки при низкой температуре продукте (ДМАПАА : HCl = 1.05 : 1.00, 293 К, 10 суток) содержание цикла, оцененное хроматографически, не превышало 10%. С учетом этого показателя, а также содержания воды и связей C=C в образцах (при отсутствии сигнала исходного ДМАПАА и его гидрохлорида все связи C=C были отнесены к концевым связям C=C в соединениях II и III) можно оценить достигнутую в этих условиях среднечисленную степень полимеризации (т.е. показатель  $(n+2)$  в уравнении (3)), как равную 9–11.

Вычисления проводились по формуле

$$(n+2) = \frac{1}{c_{C=C} M_{3a} (1 - A - B)},$$

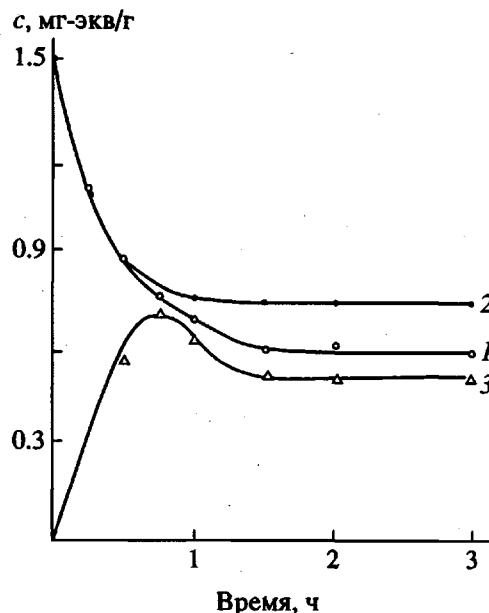


Рис. 4. Изменение концентрации ДМАПАА (1), связей C=C (2) и цикла I (3) в водном растворе ДМАПАА (1.50 мг-экв/г) и хлористого водорода (1.00 мг-экв/г) при 323 К.

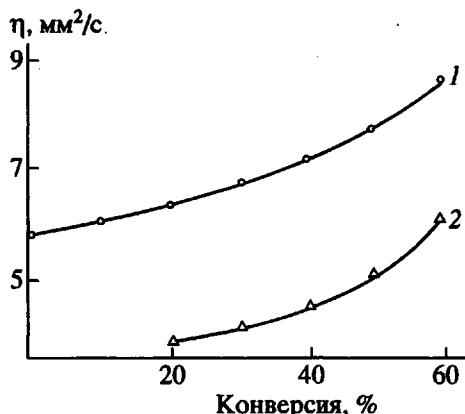


Рис. 5. Изменение кинематической вязкости водных растворов (303 К) ДМАПАА (1) и N-диметиламинопропилакриламида (2) в присутствии хлористого водорода (1.75 мг-экв/г). Амид : HCl = 1.15 : 1.00.

где  $c_{C=C}$  – концентрация связей C=C в образце, мг-экв/г;  $M_{3a}$  – молекулярная масса звена, образованного одной молекулой ДМАПАА и одной молекулой хлористого водорода (220.5);  $A$  – массовая доля воды в образце;  $B$  – массовая доля цикла I в образце. Среднечисленной степени полимеризации 9–11 соответствует среднечисленная MM, равная 1985–2426.

В ходе протекания процессов показатель  $(n+2)$  оценивался по формуле, в числителе которой была концентрация ДМАПАА, пошедшего на образование соединений II и III, а в знаменателе – кон-

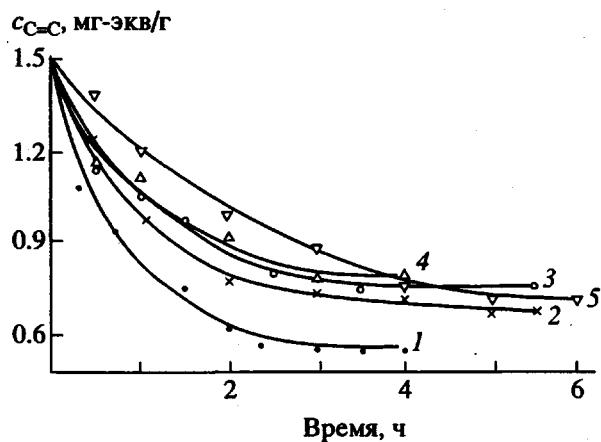


Рис. 6. Изменение концентрации C=C-связей ДМАПАА в водных растворах протонных кислот (1.00 мг-экв/г) при 308 К. Кислоты: 1 – бромистоводородная, 2 – серная, 3 – муравьиная, 4 – уксусная, 5 – метакриловая.

концентрация концевых связей C=C в этих соединениях

$$(n+2) = \frac{c_0 - c_t - c_i}{c_{C=C} - c_t}$$

здесь  $c_0$  – начальная концентрация ДМАПАА, мг-экв/г;  $c_t$  – текущая концентрация ДМАПАА, мг-экв/г;  $c_i$  – текущая концентрация цикла I, мг-экв/г;  $c_{C=C}$  – текущая концентрация связей C=C, мг-экв/г.

Так, при достижении равновесия в условиях, при которых выделялись продукты с рассчитанной степенью полимеризации 9–11, исходя из кинетических данных (рис. 3) этот показатель составляет

$$(n+2) = \frac{1.07 - 0.11 - 0.09}{0.19 - 0.11} = 10.7,$$

что соответствует среднечисленной ММ, равной 2073, и согласуется с анализами выделенных образцов. В период между преобладанием циклизации и установлением равновесия расчетная степень полимеризации увеличивается. При 5%-ном избытке ДМАПАА по отношению к хлористому водороду и температуре 293 К (рис. 3) значение  $(n+2)$  равно 3.8, 6.2 и 10.7 через 1, 6, 2 и 8 суток соответственно. Аналогичная картина наблюдалась при 323 К (ДМАПАА : HCl = 1.50 : 1.00), но равновесие достигалось гораздо быстрее (рис. 4) и соответствовало меньшей общей конверсии ДМАПАА, но большему содержанию циклов I. Среднечисленная степень полимеризации при этом составляла 2.0 (0.75 ч) и 2.9 (1.5 ч).

При увеличении избытка ДМАПАА по отношению к хлористому водороду значение степени полимеризации уменьшается, а доля циклов воз-

растает. Если при 5%-ном избытке ДМАПАА (293 К) максимальная конверсия исходного аминоамида в цикл достигала 35%, то при 50%-ном избытке (288 К) – 55%. Значение  $(n+2)$  через 1 сутки после начала опыта составляло соответственно 3.8 и 3.0. При повышении температуры до 353 К равновесие наступало уже через 15–30 мин при конверсии в цикл 30–55% (ДМАПАА : HCl = (1.05–1.50) : 1.00), остальная часть прореагировавшего ДМАПАА расходовалась на образование димера II, а макромономер III, согласно расчетам, практически не образовывался.

Замена хлористого водорода на другие доноры протонов (бромистоводородную, серную, муравьиную, уксусную, метакриловую кислоты) оказывала влияние на скорость протекания процессов (рис. 6). Расходование связей C=C происходило несколько быстрее в присутствии более сильных кислот, причем скорость расходования соответствовала порядку уменьшения их  $pK_a$ :  $\text{HBr} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ . Скорость процесса в менее полярных, чем вода, растворителях – изопропиловом спирте (рис. 1, кривые 2 и 4), ДМФА, ДМСО снижается. При соотношении ДМАПАА : HCl = 2 : 1 (293 К) убыль двойных связей за 5 суток в случае использования ДМФА составила 30%, а для ДМСО – 40% (по сравнению с 63%-ной убылью за 3 ч в воде).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДМАПАА и другие N-(1,1-диметил-3-диалкиламинопропил)(мет)акриламиды синтезировали по реакции Ригтера [9, 10], остальные N-диалкиламиноалкил(мет)акриламиды получали по реакции Шоттена–Баумана [11]. После двухкратной перегонки в вакууме их константы соответствовали литературным данным. Кинетику превращений N-диметиламиноалкилакриламидов в присутствии протонсодержащих кислот изучали в воде, ДМФА, ДМСО, изопропиловом спирте в присутствии ингибитора радикальной полимеризации гидрохинона (0.5% от массы мономера). Опыты проводили при 288–353 К в запаянных ампулах или плотно закрытых пробирках. Начальные концентрации реагентов составляли 1.0–2.5 мг-экв/г при соотношении аминоамида : кислота = (1.05–2.50) : 1.00. Из растворов продукты реакции выделяли высаживанием ацетоном или отгонкой растворителя в вакууме (с последующим отделением непрореагировавших исходных веществ многократной промывкой ацетоном и эфиром). После промывки и сушки в вакууме (293 К, 267 Па) до постоянной массы остаточное содержание влаги в образцах составляло 9–11%. Продукты представляли собой белые гигроскопичные кристаллы, растворимые в воде (дают нейтральную среду) и спиртах, не растворимые в ацетоне, эфире, хлороганических растворителях, ароматических и алифатических углеводоро-

дах. Содержание связей C=C в образцах, полученных при различных условиях, составляло 0.22–0.75 мг-экв/г.

Для радикальной полимеризации продуктов их водные растворы с концентрацией 20–40% подкисляли до pH 5, продували азотом, загружали инициатор – динатриевую соль 4,4'-азо-бис-(4-цианпентановой кислоты) в количестве 0.4 мол. % по отношению к содержанию связей C=C и выдерживали раствор при 333 К до исчезновения этих связей.

Концентрацию связей C=C определяли бромид-броматным титрованием в присутствии уксусной кислоты при массе навески не менее 1 г и времени выдержки пробы в темноте 0.5 ч. Измерения кинематической вязкости реакционных смесей проводили с использованием вискозиметра Уббелоде (303 К, диаметр капилляра 0.56 мм). Для количественного определения концентрации ДМАПАА в реакционных смесях и оценки содержания цикла I использовалась жидкостная хроматография. Анализ проводили на хроматографе "Perkin-Elmer" (модель 601) с УФ-детектором ( $\lambda = 220\text{--}254$  нм) и стальной колонкой  $150 \times 4.6$  мм, заполненной модифицированным силикагелем марки Силасорб C<sub>18</sub> с размером частиц 10 мкм. Элюент – 12–17%-ный раствор ацетонитрила в воде, содержащий 2 мл триэтиламина в 1 л элюента и подкисленный ортофосфорной кислотой до pH 5.6. Спектры ПМР снимали на спектрометре "Bruker HC-200 P", растворитель D<sub>2</sub>O (стандарт ГМДС). ИК-спектры снимали на спектрофотометре "Specord M-80", образцы готовили в виде таблеток с KBr.

**Получение хлорида N-[1,1-диметил-3-диметиламинопропил(поли-1,1-диметил-7-оксо-4,4-диметил-4,8-диазаоктаметилен)]пропенамида.** К 30.0 г 3.65%-ного водного раствора хлористого водорода (0.03 моля), содержащего 0.029 г гидрохинона, при 293 К добавляли 5.8 г (0.0315 моля) ДМАПАА. Через 10 суток из этой смеси под вакуумом отгоняли воду, отмывали полученный продукт ацетоном от непрореагировавшего ис-

ходного мономера, не растворившийся в ацетоне осадок фильтровали и сушили в вакууме (293 К, 267 Па) до постоянной массы.

Получено 5.66 г продукта (85.5% в расчете на хлористый водород).  $T_{\text{пл}} = 412\text{--}414$  К.

Найдено: связи C=C 0.52 мг-экв/г, N 11.32%, Cl 14.07%, содержание влаги в продукте 10.94%, цикла I – 9.3%, среднечисленная степень полимеризации олигомера 10.94. Для (C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> вычислено, %: N 12.70; Cl 16.08.

В ПМР-спектре имелись сигналы следующих групп протонов, δ, м.д.: –CH<sub>2</sub>CON< и –CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>– (3.10–3.67), CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>< (2.85),  $\text{C}=\text{CH}_2$ –C< (2.10–2.45), CH<sub>3</sub>–C< (1.35), CH<sub>2</sub>=CH– (5.68–5.78 и 6.09–6.38). Характерные частоты в ИК-спектре ν, см<sup>-1</sup>: 1628 (C=C), 1662 (C=O, Амид I), 1548 (N–H, Амид II).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лапенко В.Л., Потапова Л.Б. Воронеж, 1983. 34 с. – Деп. в НИИТЭХим 25.04.83, № 528ХП.
- Пат. 4322494 США. 1982 // РЖХим. 1983. 8Н237.
- Подгорнова В.А., Фарафонтова В.И. Ярославль, 1985. 67 с. – Деп. в НИИТЭХим 13.03.85, № 299ХП.
- Логинова Н.Н., Гавурина Р.К., Александрова М.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 9. С. 643.
- Топчиев Д.А., Рузиев Р.Р., Джалилов А.Т. // Узб. хим. журн. 1984. № 4. С. 37.
- Пат. 4179549 США. 1979 // РЖХим. 1980. 13Т555.
- Казанцев О.А. Дис. ... канд. хим. наук. Горький: Горьковский политехн. ин-т, 1988.
- Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1976.
- Ширишин К.В., Казанцев О.А., Зильберман Е.Н., Соловьев В.Н., Молотков В.А. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 12. С. 2779.
- Ширишин К.В., Казанцев О.А., Данов С.М., Зильберман Е.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 2. С. 23.
- Ширишин К.В. Дис. ... канд. хим. наук. Ярославль: Ярославский политехн. ин-т, 1993.

## Oligomerization and Cyclization of N-(1,1-Dimethyl-3-Dimethylaminopropyl)acrylamide in the Presence of Protic Acids

O. A Kazantsev, K. V. Shirshin, S. M. Danov, and G. N. Afon'shin

Dzerzhinsk Division, Technical University of Nizhnii Novgorod  
ul. Gaidara 49, Dzerzhinsk, Nizhegorodskaya oblast', Russia 606026

**Abstract**—N-Dimethylaminoalkylacrylamides in water and polar organic solvents containing protic acids may enter the reactions of intramolecular and intermolecular quaternization leading to cyclic and macromonomeric quaternary ammonium salts, respectively. The effects of the relative contents of the reagents, and of the temperature and the nature of acid on the course of the process were studied for N-(1,1-dimethyl-3-dimethylaminopropyl)acrylamide as an example. The fraction of macromonomers and their number-average molecular mass increased with monomer conversion, a decrease in temperature, and a decrease in the excess of aminoamide with respect to the acid.