

УДК 541.64:547.398.1

РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-(3-ДИМЕТИЛАМИНО-1,1-ДИМЕТИЛПРОПИЛ)АКРИЛАМИДА И ЕГО ГИДРОХЛОРИДА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

© 1998 г. Р. А. Наволокина, Л. И. Абрамова, С. М. Данов

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

Поступила в редакцию 06.02.97 г.
Принята в печать 30.09.97 г.

Исследована радикально-цепная сополимеризация N-(3-диметиламино-1,1-диметилпропил)акриламида и его гидрохлорида с метилметакрилатом в бензоле, диоксане и в массе мономеров в широком интервале мольных соотношений под действием пероксидного и азо-инициатора. Методом Келена-Тюдеша рассчитана относительная реакционная способность сомономеров (параметры r_1 и r_2) при сополимеризации в массе в интервале мольных конверсий 11–34%. Установлен характер изменения реакционной способности сомономеров в ходе их сополимеризации до глубоких конверсий.

Гидрофильно-гидрофобные сополимеры MMA с мономерами, содержащими ионогенные функциональные группы, находят широкое применение в текстильной [1], целлюлозно-бумажной [2], полиграфической [3] промышленности, в сельском хозяйстве [4] и в других отраслях. Вместе с тем синтез таких сополимеров осложняется изменением физико-химических характеристик среды, ответственных за образование различного рода ассоциатов и комплексов между компонентами реакционной системы, что может приводить к изменению относительной реакционной способности сомономеров.

В связи с разработкой методик синтеза [5], позволяющих с достаточно высоким выходом получать N-замещенные (мет)акриламиды с гидрофильными аминными заместителями, представляло интерес изучить закономерности радикально-цепной полимеризации таких мономеров, в частности N-(3-диметиламино-1,1-диметилпропил)акриламида (ДМПА) или его гидрохлорида с MMA и синтезировать новые сополимеры с целью исследования их свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ДМПА, синтезированный и очищенный до 99 мас. % по методике [5], и MMA (ГОСТ 20370-78). В качестве инициаторов радикально-цепной полимеризации применяли пероксид бензоила, соответствующий ТУ 01-464-74, ДАК (ТУ 6-14-135-73) и 4,4'-азо-ди(4-цианцентаноат натрия) (НАЦК), который использовали в виде водного раствора с концентрацией 0.0405 г/мл.

Сополимеризацию ДМПА с MMA изучали в бензоле и в диоксане при мольных соотношениях мономеров от 1 : 9 до 7 : 3 под действием пероксида бензоила (1 и 3 мас. % от реакционной смеси) при суммарной концентрации мономеров 2 ммоль/г. Реакцию ДМПА или гидрохлорида ДМПА с MMA в массе мономеров исследовали в интервале мольных соотношений от 1 : 9 до 9.5 : 0.5 в присутствии 1% пероксида бензоила или 0.5% НАЦК или ДАК. Эксперимент проводили в запаянных ампулах, помещенных в термостат при $80 \pm 1^\circ\text{C}$. Реакционную смесь перед запаиванием ампул охлаждали и продували в течение 1 мин очищенным азотом. После окончания реакции осаждения полимера и разделения реакционной системы на полимер и маточник, содержащий растворитель и мономерную смесь, последний подвергали анализу на содержание двойных связей C=C (бромометрически) и ДМПА (ацидометрически) или гидрохлорида ДМПА (меркуриметрически). Состав сополимера и мономерной смеси в каждый момент времени вычисляли по данным анализов, исходя из материального баланса. Расчет относительной реакционной способности ДМПА или гидрохлорида ДМПА (r_1) и MMA (r_2) проводили по методу Келена-Тюдеша [6] в интервалах мольных конверсий 11–34 и 70–91%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость образования сополимера ДМПА с MMA под действием пероксида бензоила в бензоле и в диоксане при варьировании ДМПА в мономерной смеси от 10 до 70 мол. % в условиях

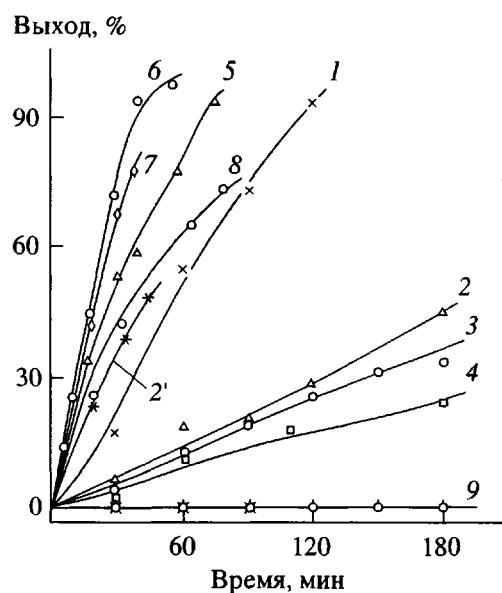


Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации ДМПА с ММА при 80°C в массе (1–8) и в растворе (9). Мольная доля ДМПА в исходной мономерной смеси 0 (1), 10 (2, 2'), 20 (3), 40 (4), 50 (5), 60 (6), 80 (7), 90 (8) и 10–90% (9). Инициатор пероксид бензоила (1–4, 9) и НАЦК (2', 5–9').

эксперимента крайне низка и не соизмерима со скоростью полимеризации мономеров в массе (рис. 1), которая существенно возрастает при инициировании НАЦК. Из реакционных смесей, содержащих от 15 до 90 мол. % ДМПА, образуются сополимеры, растворимые в мономерной смеси, но не растворимые в воде. Водорастворимые со-

полимеры содержали не более 10 мол. % звеньев ММА.

Из экспериментально полученной зависимости среднего состава сополимера ДМПА с ММА от состава мономерной смеси (рис. 2) видно, что в интервале невысоких конверсий (11–34%) сополимер обогащен звеньями ДМПА. Реакционная способность ДМПА ($r_1 = 4.01 \pm 1.18$) значительно превышает таковую для ММА ($r_2 = 0.60 \pm 0.24$).

При сополимеризации гидрохлорида ДМПА с ММА в массе до мольных конверсий 22–33% образуется сополимер, также обогащенный звеньями первого мономера (рис. 3). Как и ДМПА, его гидрохлорид более реакционноспособен ($r_1 = 3.75 \pm 1.03$), чем ММА ($r_2 = 0.36 \pm 0.15$).

Сополимеризация гидрохлорида ДМПА с ММА до более высоких конверсий (интервал 70–91%) показала (рис. 3), что величины r_1 и r_2 не остаются неизменными. Появление обогащенного звеньями гидрохлорида ДМПА сополимера обусловливает не только увеличение вязкости реакционной системы, но и изменение характера взаимодействия мономеров в связи со способностью первого из них к ассоциации не только с самим собой, но и с группами, входящими в состав полимера. Из значений $r_1 = 1.85 \pm 1.33$ и $r_2 = 2.21 \pm 1.13$ при глубоких конверсиях видно, что они соизмеримы, т.е. как и в ряде ранее изученных систем подобного рода [7–9], в процессе сополимеризации относительная реакционная способность мономеров непрерывно меняется. Это приводит к снижению степени неоднородности сополимера по составу при высоких конверсиях.

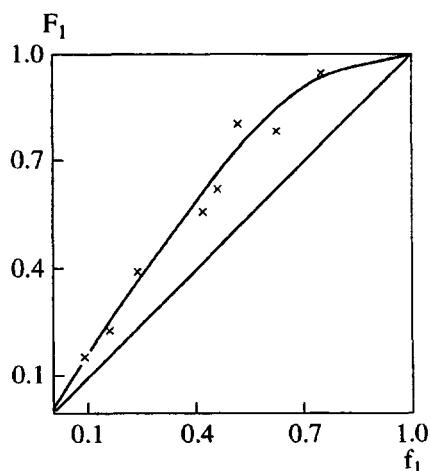


Рис. 2. Зависимость среднего состава сополимера ДМПА с ММА от состава мономерной смеси в интервале конверсий 11–34%. F₁ и f₁ – мольные доли гидрохлорида ДМПА в сополимере и в исходной мономерной смеси соответственно.

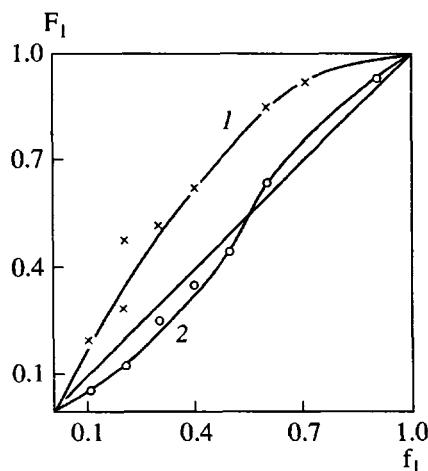


Рис. 3. Зависимость среднего состава сополимера гидрохлорида ДМПА с ММА от состава мономерной смеси. F₁ и f₁ – мольные доли гидрохлорида ДМПА в сополимере и в исходной мономерной смеси соответственно. Интервал мольных конверсий 22–33% (1) и 70–91% (2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат 1544886 СССР. 1987 // РЖХим. 1990. 13У140П.
2. Пат. 1227758 СССР. 1984 // РЖХим. 1987. 2Ф196П.
3. Catalina F., Peinado C., Madruga F.L., Sastre R., Mateo T.L., Allen N.S. // Polym. Sci. 1990. V. 28. № 5. P. 33.
4. Пат. 3807085 ФРГ. 1989 // РЖХим. 1990. 13C644П.
5. Ширишин К.В., Казанцев О.А., Данов С.М., Зильберман Е.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 2. С. 23.
6. Kelen T., Tudos F. // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
7. Абрамова Л.И., Зильберман Е.Н., Чугунова Л.С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 11. С. 813.
8. Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А., Куварзина О.П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2006.
9. Наволокина Р.А., Синеоков В.А., Абрамова Л.И., Данов С.М. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 299.

**Radical-Chain Copolymerization
of N-(3-Dimethylamino-1,1-dimethylpropyl)acrylamide
and Its Hydrochloride with Methyl Methacrylate**

R. A. Navolokina, L. I. Abramova, and S. M. Danov

*Nizhni Novgorod State Technical University (Dzerzhinsk Branch),
ul. Gaidara 49, Dzerzhinsk, Nizhegorodsk oblast, 606026 Russia*

Abstract—Radical-chain copolymerization of *N*-(3-dimethylamino-1,1-dimethylpropyl)acrylamide and its hydrochloride with methyl methacrylate initiated by peroxide and azo compounds was studied in benzene and dioxane and in bulk for a wide range of molar ratios. For the bulk copolymerization, the relative reactivities of the comonomers (r_1 and r_2) were determined by the Kelen–Tudosh method for molar conversions between 11 and 34%. The variation in reactivities of the monomers during copolymerization was studied up to high conversions.