

УДК 541.64:547.553

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИАМИНОВ

© 1999 г. С. В. Хитрин, И. А. Мансурова, Н. В. Колотилова,
А. А. Красных

Вятский государственный технический университет
610010 Киров, Московская ул., 3б

Поступила в редакцию 17.12.98 г.
Принята в печать 30.03.99 г.

Исследованы превращения полиметакрилатовых эфиров под действием диаминов различного строения в массе и в среде растворителей. Установлено, что вслед за первоначальным амидированием сложноэфирных групп в зависимости от строения диамина, температуры, мольного соотношения реагентов следуют реакции амидирования или переамидирования связанным диамином, а также имидизации, ведущие к образованию макромолекулярной сетки. Найдено, что реакции амидирования и переамидирования ускоряются под действием амидных групп сополимеров. Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что образование имидных фрагментов может происходить с участием двух метакриламидных, а также метакриламидного и метилметакрилатного звеньев. Синтезированные сополимеры различного строения могут быть использованы в качестве модификаторов резиновых смесей, экстрагентов и флокулянтов для очистки загрязненных вод.

В общей проблематике изучения реакционной способности макромолекул [1] реакции полиметакриловых эфиров с аминами позволяют легко получать сополимеры со сложноэфирными, амидными и другими функциональными группами в боковых цепях. Взаимодействие последних между собой приводит к образованию внутри- и межмолекулярных связей, повышающих прочность, термо- и теплостойкость образующихся сополимеров без ухудшения в ряде случаев светопрозрачности, химической и пламестойкости, электрических свойств и т.д. Открываются возможности для создания уникальных конструкционных материалов [2], модифицирующих полимерных добавок [3, 4] и экстрагентов для извлечения из водных растворов тяжелых металлов [5]. Взаимодействие полимеров с полифункциональными аминосодержащими соединениями может привести к большей функциональности макромолекул и увеличению спектра применения таких сополимеров.

Цель настоящей работы – исследование особенностей химических превращений ПММА под действием диаминов различного строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали технический суспензионный ПММА (ТУ 6-01-836-73) с удельной вязкостью 1%-ного раствора в толуоле 1.23. Очищенные диамины и растворители имели контакты, соответствующие литературным. 0.1 осново-моль ПММА подвергали действию 0.05–0.5 молей аминосодержащих соединений в массе или в среде растворителей (50–500 мл) в круглодонной колбе с мешалкой и обратным холодильником или в запаянных стеклянных ампулах при (100–180) ± 1°C в течение 1–48 ч.

Сополимеры, полученные на основе этилендиамина, гексаметилендиамина, *n*-фенилендиамина, выделяли добавлением 100 мл воды и последующей двукратной промывкой избытком воды; на основе бензидина – из раствора реакционной смеси в 200 мл ацетона или ДМФА высаждением 200 мл воды или раствором хлористого натрия с последующим трехкратным переосаждением водой; на основе пиперазина – из этанольного раствора двукратным высаждением ацетоном и петролейным эфиром; на основе N-изопропил-N-фенил-*n*-фенилендиамина – высаждением из толуольного раствора петролейным эфиром.

Таблица 1. Условия синтезов и состав сополимеров, полученных взаимодействием ПММА с диаминами

Опыт, №	Реагент	Условия синтеза			Содержание азота, %		Содержание звеньев, мол. %		
		T°, С	время, ч	ПММА : диамин	общий	аминный	A	B	B
1	Этилендиамин*	120	12	1 : 1	2.31	0.70	91	6	3
2	»**	150	4	1 : 5	2.40	0.33	90	3	7
3	»	170	4	1 : 5	3.79	0.35	85	3	12
4	Гексаметилендиамин	150	8	1 : 5	6.78	0.89	64	9	27
5	»***	150	8	1 : 1	8.72	1.33	47	16	37
6	»	180	6	1 : 5	10.27	0.72	11	12	77
7	»	180	1	1 : 1	8.10	0.54	40	14	46
8	n-Фенилендиамин	150	6	1 : 1	4.50	1.51	80	13	7
9	»***	150	6	1 : 1	8.31	2.18	55	23	22
10	Бензидин***	150	6	1 : 1	5.25	0.67	62	9	29
11	»	180	6	1 : 5	5.20	0.23	63	27	10
12	Пиперазин	140	4	1 : 0.5	7.09	1.08	66	10	24
13	»	120	6	1 : 1	9.67	4.13	58	36	6
14	»****	110	5	1 : 5	7.29	0.59	63	24	13
15	ИФД	120	6	1 : 1	3.01	1.24	86	14	—

Примечание. В опытах 1, 3, 6 в продуктах синтеза, дополнительно нагретых при 250°С в течение 0.5 ч, методом ИК-спектроскопии обнаружены метакрил-имидные звенья. В опыте 7 продолжительность синтеза определяли структурированием реакционной смеси. ИФД – N-изопропил-N-фенил-n-фенилендиамин.

* В автоклаве (0.15 л) при автоматическом встраивании.

** Использовали водный (50%) этилендиамин.

*** В присутствии 50 мл ДМФА.

**** Вместо ПММА брали полиметилакрилат.

Высушенные под вакуумом сополимеры анализировали на содержание общего (по Къельдалю) и аминного азота по методике [6], так же определяли аминный азот в реакционных смесях. Содержание амидного азота находили по разнице между общим и аминным. Исходя из материального баланса рассчитывали состав сополимеров.

ИК-спектры из таблеток с КВг снимали на приборе "Specord M-80".

Способность к экстракции ионов свинца(II) исследовали суспензированием смеси 20 мл 0.5%-ного толуольного раствора сополимера и 100 мл водного раствора нитрата свинца. После расслоения

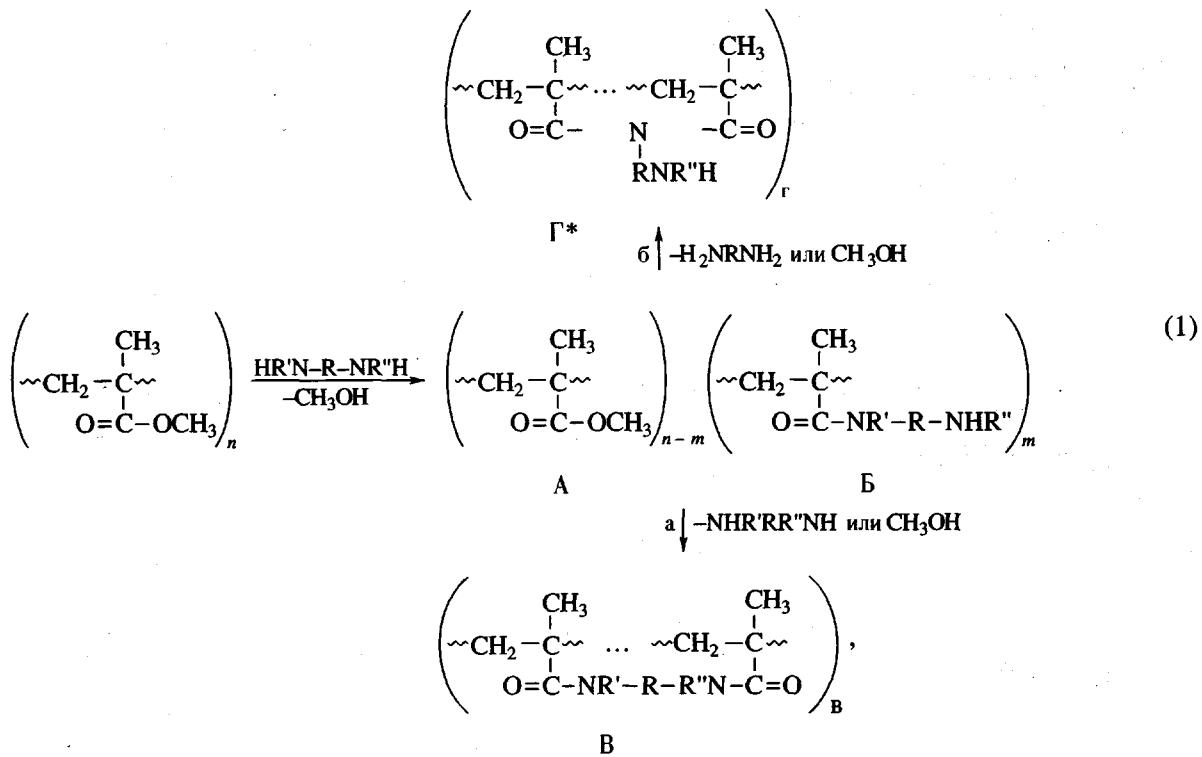
фаз трилонометрически определяли содержание свинца(II) в водном слое.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные элементного анализа продуктов взаимодействия ПММА с первичными и вторичными диаминами подтверждают включение атомов азота в состав макромолекул (табл. 1). Содержание аминного азота во всех случаях меньше амидного, что свидетельствует о наличии в сополимерах разных типов азотсодержащих звеньев. Наличие на ИК-спектрах продуктов, наряду с полосами поглощения валентных колебаний кар-

бонильных групп метилметакрилатных звеньев (А) $\nu_{(C=O)} = 1720-1734 \text{ см}^{-1}$ полос Амид I $\nu_{(C=O)} = 1630-1690 \text{ см}^{-1}$ и Амид III $\nu_{(C-N)} = 1230-1260 \text{ см}^{-1}$

свидетельствует о протекании реакции аминолиза части сложноэфирных групп с образованием N-аминоалкил(арил)метакриламидных звеньев (Б)



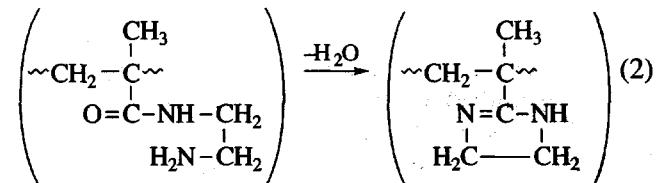
где $R = C_2H_4, C_6H_{12}, C_6H_4-C_6H_4$; $R' = H, C_3H_7$; $R'' = H,$

C_6H_5 ; в случае пиперазина $R = \langle \begin{array}{c} C_2H_4 \\ | \\ C_2H_4 \end{array} \rangle$, R', R'' – отсутствуют; Γ^* – обнаружены в сополимерах, модифицированных этилендиамином, гексаметилендиамином.

Ограниченнная растворимость или образование набухающих продуктов в опытах 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12 (табл. 1) свидетельствует об образовании звеньев, спивающихся макромолекулярные цепи, таких как N,N-алкилен(арилен)-бис-метакриламидные звенья (В) (реакция (1), путь а), при появлении которых на ИК-спектрах структурированных сополимеров полосы поглощения Амид I и Амид III становятся шире или расщепляются.

Результаты опытов 3 и 4 (табл. 1) показывают, что гексаметилендиамин взаимодействует с ПММА лучше, чем этилендиамин и количество модифицированных звеньев больше при понижении температуры синтеза на 20°C . Увеличение длины радикала между аминогруппами диамина способствует аминолизу сложноэфирных групп и сшиванию макромолекул. Для ароматических ди-

аминов такая закономерность не обнаружена (опыты 9, 10). Возможно, жесткость фениленовой и бифенильной структур создает пространственные затруднения для взаимодействия. Наблюдаемое понижение степени превращения ПММА при взаимодействии с этилендиамином в присутствии воды (опыт 2) и в автоклаве (опыт 1) может быть вызвано реакцией циклизации 2-аминоэтиламидных групп в 2-алкилимидацолиновые группы



На ИК-спектрах продуктов опытов 1 и 3 отмечено появление полос поглощения $\nu_{(C=N)} = 1610 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{(C-N)} = 1040 \text{ см}^{-1}$, характерных для 2-алкилзамещенных имидазолиновых циклов [7].

Вторичный циклический диамин–пиперазин активнее этилендиамина в реакции аминолиза сложноэфирных групп (опыты 1 и 13). Введение

в аминогруппу *n*-фенилендиамина алкильного заместителя повышает ее реакционноспособность, вероятно, за счет увеличения нуклеофильности атома азота и приводит к образованию сравнимого количества звеньев Б при понижении температуры на 30°C (опыты 8 и 15). Наличие арильного заместителя во второй аминогруппе делает ее неактивной при 120°C.

Результаты опытов 6 и 7 показывают, что при соотношении реагентов, близком к эквимольному, структурирование реакционной смеси (образование звеньев В) наступает быстрее, чем при использовании пятикратного избытка диамина. Это свидетельствует о первоначальном образовании аминоалкил(арил)метакриламидных звеньев и последующем сшивании макромолекул в результате реакций амидирования сложноэфирных групп свободной аминогруппой связанного диамина или переамидирования амино-амидных групп. Для изучения возможности сшивания макромолекул за счет реакции переамидирования образцы ПММА, модифицированные этилендиамином и гексаметилендиамином из опытов 1, 3, 6, были нагреты при 200°C в течение 3 ч в запаянных ампулах. Продукты нагревания оказались не растворимыми в большинстве полярных растворителей, а элементный анализ показал уменьшение количества азота в сополимерах на 32–76%, что возможно при переамидировании амино-амидных звеньев с выделением молекул диамина, появление которых в реакционной смеси показано методом ГЖХ (реакция (1), путь а).

Наблюдаемый ранее индукционный период, предшествующий быстрому образованию поперечных связей при взаимодействии ПММА с первичными диаминами [8] и объясненный меньшей реакционной способностью второй аминогруппы связанного диамина, по-видимому, в большей степени определяется накоплением аминоалкил(арил)метакриламидных звеньев. Они могут ускорять как переамидирование, так и амидирование близко расположенных амидных или сложноэфирных звеньев. Именно эффектом автокатализа появляющимися амидными звеньями можно объяснить необычную форму кинетической кривой, обнаруженную нами при взаимодействии ПММА с циклогексиламином в среде ДМФА (рис. 1). Первоначальное накопление амидных групп в полимерной цепи на участке I кинетической кривой ($k_1 = 0.83$ л моль/с) приводит к ускорению аминолиза сложноэфирных групп на участке II ($k_2 = 1.69$ л моль/с). Автокатализ амидными группами подтверждается при сравнении аминолиза циклогексиламином в среде толуола ПММА и ПММА, содержащего циклогексилметакриламидные зве-

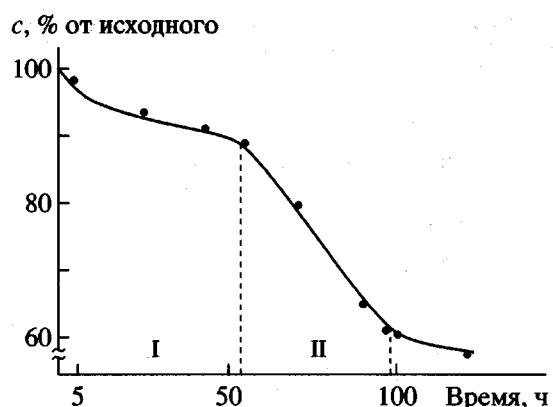
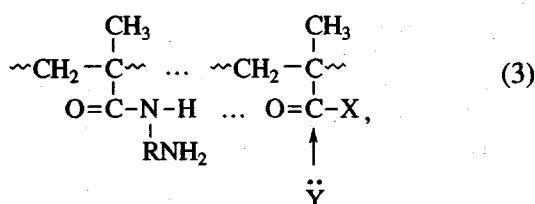


Рис. 1. Взаимодействие ПММА с циклогексиламином (1 : 1, 110°C) в среде ДМФА (1 осново-моль/л). c – содержание циклогексиламина. Пояснения в тексте.

ния. Несмотря на то что количество сложноэфирных звеньев уменьшено на 4 мол. %, скорость аминолиза ПММА, содержащего амидные группы, выше ($k_2 = 1.68$ л моль/с), чем исходного ПММА ($k_1 = 0.71$ л моль/с). Причиной автокатализа может быть увеличение электрофильности карбонильного углерода в результате взаимодействия карбонильного кислорода с водородом близко расположенной амидной группы



где $\text{X} = -\text{OCH}_3, -\text{NHRNH}_2$; $\text{Y} = \text{H}_2\text{NRNH}_2, \text{H}_2\text{NRHN}$.

Установлено, что амидирование ПММА диаминами с большей скоростью протекает в среде ДМФА (опыты 8 и 9).

Появление на ИК-спектрах нагретых при 250°C в течение 0.5 ч продуктов взаимодействия ПММА с этилендиамином и гексаметилендиамином (опыты 1, 3, 6) полос поглощения в области 1792, 1710, 1680, 1360 cm^{-1} , соответствующих валентным колебаниям имидных групп $\nu_{(\text{C=O})}, \nu_{(\text{C-N})}$, свидетельствует о реакции имидизации, способной приводить к сшиванию макромолекул (реакция (1), путь б). Ранее показано, что взаимодействие ПММА с аминами [2] и оксиаминами [9] при повышенных температурах сопровождается образованием имидных фрагментов. На основании уменьшения интенсивности полос поглощения Амид I, Амид III и $\nu_{(\text{C=O})}$ метилметакрилатных

Таблица 2. Экстракция ионов Pb^{2+} из водного раствора нитрата свинца продуктом взаимодействия ПММА с пиперазином

Время экстракции, мин	Количество Pb^{2+} , перешедшее из водной фазы в органическую, % от исходного
15	11.7
30	25.3
40	33.1
120	79.9

звеньев в нагретых продуктах можно сделать вывод, что образование имидных групп Г возможно с участием как двух метакриламидных звеньев при использовании избытка диамина, так и метакриламидного и метилметакрилатного звеньев при эквимольном соотношении реагентов.

Синтезированные сополимеры, различающиеся степенью структурирования и содержанием различных функциональных групп, были исследованы в эластомерных композициях в качестве возможных модификаторов, флокулирующих и экстрагирующих агентов.

Резиновые смеси на основе СКИ-3 с продуктами опытов 1, 11 и 13 (в дозировке 0.5 мас. ч.) и опыта 5 (в дозировке 0.25 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) отличаются от стандартной повышенными в среднем на 10–15% показателями прочности, сопротивления раздиру, прочности связи резины

с полиамидным кордом, сопротивлением многократному растяжению и пониженным теплообразованием.

Синтезированные водорастворимые сополимеры (опыты 13 и 14) проявляют более высокую флокулирующую активность по сравнению с промышленным флокулянтом “Флокотоном-200” (поли-N-метил-2-метил-5-винилпиридиновой солью метоксисерной кислоты).

Сополимер на основе ПММА и пиперизина (опыт 12) обладает экстрагирующей способностью к ионам Pb^{2+} (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
- Сасаки И., Нисада К., Моримото К. Заявка № 60-21066. Япония // РЖХим. 1987. 7C674P.
- Хитрин С.В., Мансурова И.А., Сырцев А.Н. // Тез. докл. Всерос. молодежной науч. конф. “XXIV Гагаринские чтения”. Москва, 1998. С. 98.
- Хитрин С.В., Багаев С.И., Мансурова И.А., Пономарев И.А. // Каучук и резина. 1997. № 4. С. 24.
- Goto T., Irumi G. // J. Chem. Soc. Jpn, Chem. and Ind. Chem. 1974. № 7. P. 1315.
- Хитрин С.В., Багаев С.И., Колотилова Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1854.
- MacWilliams D.C. Functional Monomer Acrylamide and Other Alfa, Beta Unsaturated Amides / Ed. by Vacum P.H., Nyquist E.B. New York: Marcel Dekker, 1973. V. 1. P. 197.
- Pavlinec J., Lazar M. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 55. P. 39.
- Хитрин С.В., Багаев С.И. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 11. С. 25.

Transformation of Poly(methyl methacrylate) under the Influence of Diamines

S. V. Khitrin, I. A. Mansurova, N. V. Kolotilova, and A. A. Krasnykh

State Technical University,
ul. Moskovskay 36, Kirov, 610010 Russia

Abstract—Transformations of poly(methacrylic esters) under the action of diamines of varying structure were studied in bulk and solution. It was established that, depending on the structure of diamine, temperature, and the molar ratio of the reagents, the initial amidation of ester groups is followed by the reactions of amidation or transamidation by the bonded amine and imidization leading to formation of a macromolecular network. It was shown that the reactions of amidation and transamidation are accelerated under the influence of the amide groups of the copolymers. Using IR spectroscopy, it was found that the formation of imide moieties involves two methacrylamide groups or methacrylamide and methyl methacrylate groups. The resulting polymers of various structure show promise as modifiers of rubbers and extracting and flocculating agents for waste water purification.