

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2002, том 44, № 3, с. 496–499

УДК 541.64:542.592.547.39

### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ЦИКЛОГЕКСЕН-1-ИЛ-АКРИЛАМИДА С МОНОМЕРАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ВИНИЛЬНУЮ ГРУППУ

© 2002 г. Т. В. Раскулова, В. А. Комарова, Л. В. Каницкая, О. А. Тарасова,  
А. И. Михалева, А. К. Халиуллин

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 05.02.2001 г.  
Принята в печать 29.05.2001 г.

Исследована радикальная сополимеризация нового мономера N-циклогексен-1-ил-акриламида со стиролом, винилацетатом, метилакрилатом и винилхлоридом. Рассчитаны константы относительной активности, параметры  $Q$ -е Алфрея–Прайса для N-циклогексен-1-ил-акриламида. Установлено, что в системе винилхлорид–N-циклогексен-1-ил-акриламид параллельно сополимеризации протекают реакции дегидрохлорирования полимерной цепи и протонирования карбонильной группы.

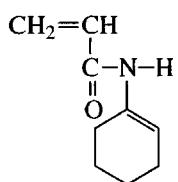
Среди амидсодержащих акриловых мономеров наиболее распространены незамещенный акриламид и метакриламид. Полимеры на их основе относятся к числу доступных и сравнительно недорогих водорастворимых полимеров с уникальным комплексом свойств. Полиакриламиды являются высокоеффективными флокулянтами для извлечения и обогащения полезных ископаемых, очистки питьевой воды и промышленных сточных вод, используются в производстве лекарственных препаратов пролонгированного действия, фоторезисторных композиций и микросхем для радиоэлектронной промышленности и т.д. [1].

В последнее время возник интерес к различным N-замещенным акриламидам [2–4], причем некоторые из них, например, N-диметилакриламид, N-гидроксиакриламид, N-(диметиламиноэтил)акриламид, выпускаются в промышленном масштабе.

Цель настоящей работы – изучение радикальной сополимеризации нового амидсодержащего

E-mail: khal@irioch.irk.ru (Раскулова Татьяна Валентиновна).

акрилового мономера – N-циклогексен-1-ил-акриламида (ЦГА)



с виниловыми мономерами: стиролом, винилацетатом (ВА), метилакрилатом (МА), винилхлоридом (ВХ).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЦГА получали согласно работе [5]. Стирол, МА, ВА очищали перегонкой при атмосферном давлении ( $T_{\text{кип}} = 145.2^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1.5469$ ;  $T_{\text{кип}} = 80.2^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1.4117$ ;  $T_{\text{кип}} = 72.3^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1.3953$  соответственно). Ацетон очищали по методике [6]. ВХ являлся товарным продуктом АО “Усольехимпром” (степень чистоты 99,9%). ДАК перекристаллизовывали из насыщенного раствора в этиловом спирте.

Сополимеризацию проводили при 70°C в стеклянных ампулах, предварительно многократно замороженных и вакуумированных. В качестве инициатора использовали ДАК (концентрация 1.0 мас. %). Сополимеры очищали двукратным переосаждением метанолом из ацетона, после чего высушивали в вакуумном шкафу до постоянной массы.

Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа (N, Cl) и спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров регистрировали на спектрометре VXR-500S фирмы "Varian" (рабочая частота 125.5 МГц) с шумовой развязкой от протонов и с релаксационной задержкой 2.5 с. Импульс 90°. Растворители  $\text{DMSO-d}_6$  и ацетон- $d_6$ . В качестве релаксанта использовали *тристо-ацетил-ацетонат хрома* (0.02 моль/л).

ИК-спектры снимали на спектрометрах "Specord IR-75" и "Bruker IFS-25" в вазелиновом масле и в таблетках с КВг.

Константы сополимеризации рассчитывали с помощью методов Файнемана–Росса и Келена–Тюдоша по данным составов сополимеров, определенных по массовой доле азота; конверсия не превышала 9 %.

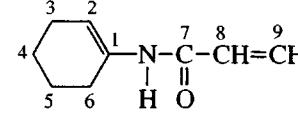
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные сополимеры представляют собой вязкие темно-коричневые масла, хорошо растворимые в ацетоне,  $\text{DMSO}$ ,  $\text{DMFA}$ , циклогексаноне. По данным спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  участие ЦГА в процессах радикальной сополимеризации в исследуемых системах осуществляется за счет винильной связи, при этом двойная связь в циклогексенильном фрагменте сохраняется. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров отсутствуют сигналы в области 26.1 и 131.5 м.д., характерные для винильной связи ЦГА. В то же время сигналы в области 113.8 и 132.5 м.д., отвечающие двойной связи в циклогексенильном кольце, сохраняются (табл. 1).

Активность ЦГА в реакциях радикальной сополимеризации зависит от природы второго сомономера. Как показывают кривые состава сополимеров (рис. 1), ЦГА намного активнее, чем ВХ и ВА. При сополимеризации в этих системах образуются сополимеры, обогащенные ЦГА во всем интервале исследованных составов исходных смесей. При этом содержание ЦГА в сополимерах возрастает симбатно его количеству в исходной мономерной смеси (табл. 2). В системах ЦГА–МА и ЦГА–стирол сополимеризация проходит с наличием азеотропных составов (рис. 1).

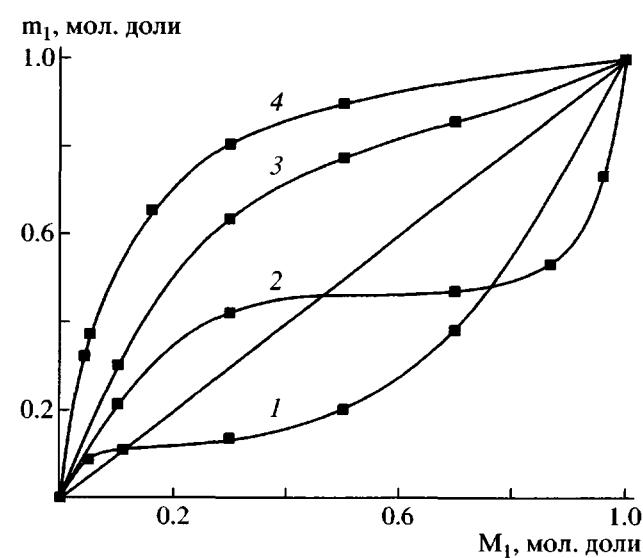
Константы сополимеризации и величины параметра  $1/r_1$  (табл. 2) также свидетельствуют о

**Таблица 1.** Химические сдвиги атомов углерода мономерного ЦГА и звеньев ЦГА в сополимере

| Формула  | $\delta$ , м. д.   |   |
|--|--|---|
|  | мономер  | сополимер   |
|  | 21.7 ( $\text{C}_3$ )<br>22.3 ( $\text{C}_4$ )<br>23.9 ( $\text{C}_5$ )<br>27.7 ( $\text{C}_6$ )<br>113.8 ( $\text{C}_2$ )<br>126.1 ( $\text{C}_9$ )<br>131.5 ( $\text{C}_8$ )<br>132.5 ( $\text{C}_1$ )<br>163.7 ( $\text{C}_7$ ) | 21.73 ( $\text{C}_3$ )<br>22.12 ( $\text{C}_4$ )<br>23.57 ( $\text{C}_5$ )<br>27.15 ( $\text{C}_6$ )<br>110.74 ( $\text{C}_2$ )<br>133.42 ( $\text{C}_1$ )<br>162.80 ( $\text{C}_7$ ) |

различной реакционной способности ЦГА в изученных системах. Наиболее активен ЦГА при сополимеризации с ВХ (наименьшая величина параметра  $1/r_1$ ), наименее активен – при сополимеризации с МА и стиролом (наибольшие величины параметра  $1/r_1$ ).

При сополимеризации ЦГА с ВХ было отмечено несоответствие состава сополимера, рассчитанного по содержанию хлора, составу, рассчитан-



**Рис. 1.** Кривые состава сополимеров в системах ЦГА–стирол (1), ЦГА–МА (2), ЦГА–ВА (3), ЦГА–ВХ (4).

Таблица 2. Сополимеризация ЦГА ( $M_1$ ) с виниловыми мономерами ( $M_2$ ) (1% ДАК, 70°C, 5 ч)

| $M_2$  | Состав исходной смеси, мол. % |       | Состав сополимеров, мол. % |       | Выход, мас. % | Константы сополимеризации    | $1/r_1$ | $Q_1$ | $e_1$ | $Q_2$ | $e_2$ | Средняя длина блоков |       |
|--------|-------------------------------|-------|----------------------------|-------|---------------|------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|----------------------|-------|
|        | ЦГА                           | $M_2$ | ЦГА                        | $m_2$ |               |                              |         |       |       |       |       | $L_1$                | $L_2$ |
| Стирол | 5.0                           | 95.0  | 9.94                       | 90.06 | 5.0           | $r_1 = 0.03$<br>$r_2 = 2.08$ | 30.3    | 0.66  | 0.87  | 1.00  | -0.80 | 1                    | 41    |
|        | 10.0                          | 90.0  | 8.45                       | 91.55 | 9.6           |                              |         |       |       |       |       | 1                    | 20    |
|        | 30.0                          | 70.0  | 13.51                      | 86.49 | 14.7          |                              |         |       |       |       |       | 1                    | 6     |
|        | 50.0                          | 50.0  | 22.05                      | 77.95 | 23.4          |                              |         |       |       |       |       | 1                    | 3     |
|        | 70.0                          | 30.0  | 38.29                      | 61.71 | 27.8          |                              |         |       |       |       |       | 1                    | 2     |
| МА     | 10.0                          | 90.0  | 21.59                      | 78.41 | 8.3           | $r_1 = 0.02$<br>$r_2 = 0.14$ | 50.0    | 0.98  | 3.02  | 0.42  | 0.60  | 1                    | 2     |
|        | 30.0                          | 70.0  | 50.91                      | 49.09 | 13.6          |                              |         |       |       |       |       | 1                    | 1     |
|        | 50.0                          | 50.0  | 69.34                      | 30.66 | 22.9          |                              |         |       |       |       |       | 1                    | 1     |
|        | 70.0                          | 30.0  | 48.92                      | 51.08 | 26.9          |                              |         |       |       |       |       | 1                    | 1     |
|        | 90.0                          | 10.0  | 51.26                      | 48.74 | 34.6          |                              |         |       |       |       |       | 1                    | 1     |
|        | 95.0                          | 5.0   | 58.02                      | 41.98 | 41.5          |                              |         |       |       |       |       | 1                    | 1     |
| ВА     | 10.0                          | 90.0  | 30.03                      | 69.97 | 12.1          | $r_1 = 3.07$<br>$r_2 = 0.22$ | 0.33    | 0.11  | 0.42  | 0.026 | -0.22 | 1                    | 3     |
|        | 30.0                          | 70.0  | 63.35                      | 36.65 | 26.8          |                              |         |       |       |       |       | 2                    | 2     |
|        | 50.0                          | 50.0  | 77.06                      | 22.94 | 43.2          |                              |         |       |       |       |       | 4                    | 1     |
|        | 70.0                          | 30.0  | 84.11                      | 15.89 | 55.7          |                              |         |       |       |       |       | 8                    | 1     |
| ВХ     | 3.8                           | 96.2  | 34.00                      | 66.00 | 16.1          | $r_1 = 9.47$<br>$r_2 = 0.12$ | 0.11    | 0.13  | 3.02  | 0.044 | 0.20  | 1                    | 5     |
|        | 5.0                           | 95.0  | 31.61                      | 68.39 | 27.8          |                              |         |       |       |       |       | 1                    | 3     |
|        | 22.5                          | 77.5  | 61.51                      | 38.49 | 45.8          |                              |         |       |       |       |       | 4                    | 2     |
|        | 30.0                          | 70.0  | 80.37                      | 19.63 | 57.2          |                              |         |       |       |       |       | 5                    | 1     |
|        | 50.0                          | 50.0  | 89.62                      | 10.38 | 67.3          |                              |         |       |       |       |       | 10                   | 1     |

ному по содержанию азота (табл. 3): в первом случае содержание ВХ значительно меньше, чем во втором. Можно предположить, что в ходе сополимеризации происходит дегидрохлорирование части

Таблица 3. Составы сополимеров ЦГА ( $M_1$ ) – ВХ (определенены по данным элементного анализа)

| Образец, № | Состав исходной смеси, мол. % | Состав сополимера, мол. % |       |                     |       |       |       |
|------------|-------------------------------|---------------------------|-------|---------------------|-------|-------|-------|
|            |                               | по массовой доле N        |       | по массовой доле Cl |       | $M_1$ | $M_2$ |
|            |                               | $m_1$                     | $m_2$ | $m_1$               | $m_2$ |       |       |
| 1          | 3.8                           | 96.2                      | 34.00 | 66.00               | 49.79 | 50.21 |       |
| 2          | 5.0                           | 95.0                      | 31.61 | 68.39               | –     | –     |       |
| 3          | 22.5                          | 77.5                      | 61.51 | 38.49               | 94.04 | 5.96  |       |
| 4          | 30.0                          | 70.0                      | 80.37 | 19.63               | 94.68 | 5.32  |       |
| 5          | 50.0                          | 50.0                      | 89.62 | 10.38               | 98.37 | 1.63  |       |

винилхлоридных звеньев сополимера. По данным элементного анализа, максимальная степень дегидрохлорирования составляет около 80%, однако, по данным спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ , было установлено, что атомов углерода, связанных с хлором, в составе сополимеров практически нет. Фактически в результате сополимеризации в системе ЦГА–ВХ получен сополимер ЦГА с ацетиленом. Содержание в составе сополимера хлора, по-видимому, можно объяснить присутствием химически связанного хлористого водорода, причем связывание может осуществляться за счет как амидной, так и карбонильной группы. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об участии в этом процессе карбонильной группы ЦГА (рис. 2). Вероятно, происходит протонирование атома кис-

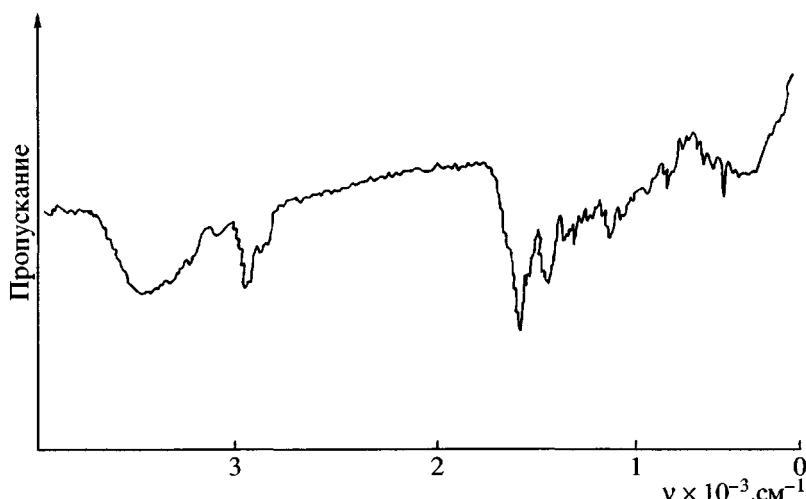
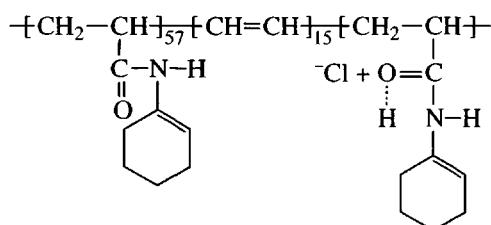


Рис. 2. ИК-спектр сopolимера ЦГА–ВХ.

лорода, приводящее к получению сополимеров следующего состава:



При протонировании атома азота амидной группы в ИК-спектрах продуктов должна была бы наблюдаться полоса поглощения в области 3000–3200  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям связи N—H. Кроме того, при протонировании атома азота в спектре появилась бы полоса поглощения в области 1672  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для асимметричных колебаний “свободной” карбонильной группы. В спектре сopolимера ЦГА–ВХ такие полосы поглощения отсутствуют. Наличие полосы поглощения в области 3180–3290  $\text{cm}^{-1}$ , характерной для асимметричных колебаний связи N—H, указывает на то, что атом азота амидной группы находится в “свободном” состоянии. Сдвиг полосы асимметричных колебаний карбо-

нильной группы в область 1545  $\text{cm}^{-1}$  однозначно свидетельствует об ее протонировании (рис. 2).

Таким образом, в результате исследования радикальной сополимеризации ЦГА с виниловыми мономерами установлено, что активность ЦГА в этих процессах зависит от природы второго сомономера и содержания ЦГА в исходной мономерной смеси. При этом сополимеризация ЦГА с винилгалогенидами может сопровождаться дегидрогалогенированием полимерной цепи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид. М.: Химия, 1992.
2. Pazhanisamy P., Ariff M., Anwaruddin Q. //J. Macromol. Sci. A. 1997. V. 34. № 6. P. 1045.
3. Pazhanisamy P., Sulochana P., Anwaruddin Q., Ariff M. //J. Polym. Sci. B. 1997. V. 35. № 1. P. 193.
4. Tanaki Ryo, Naka Kensuke, Chijo Joshi //Polym. J. 1998. V. 30. № 1. P. 60.
5. Trofimov B.A., Tarasova O.A., Sigalov M.V., Michaleva A.J. //Tetrahedron Lett. 1995. V. 36. № 50. P. 9181.
6. Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1972.
7. Ham E. Copolymerization. New York; London; Sydney: Wiley, 1971.

#### Copolymerization of N(Cyclohexen-1-yl)acrylamide with Vinyl Monomers

T. V. Raskulova, V. A. Komarova, L. V. Kanitskaya, O. A. Tarasova,  
A. I. Mikhaleva, and A. K. Khaliullin

*Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
Irkutsk, ul. Favorskogo 1, 664033 Russia*

**Abstract**—The free-radical copolymerization of the new monomer, N(cyclohexen-1-yl)acrylamide, with styrene, vinyl acetate, methyl acrylate, and vinyl chloride was studied. For N(cyclohexen-1-yl)acrylamide, the reactivity ratios and the Alfrey–Price  $Q-e$  parameters were calculated. It was established that, in a vinyl chloride–N(cyclohexen-1-yl)acrylamide system, the copolymerization is accompanied by the reactions of dehydrochlorination of a polymer chain and protonation of a carbonyl group.