

УДК 541(64+49):542.952

## СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛ- МЕТАКРИЛАТА И N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И ОСОБЕННОСТИ ИХ ПОВЕДЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ФЛОКУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

© 2006 г. Г. В. Шаталов, В. Н. Вережников, Т. В. Плаксицкая,  
В. А. Кузнецов, Т. Н. Пояркова, А. В. Яньшина

Воронежский государственный университет  
394006 Воронеж, Университетская пл., 1

Поступила в редакцию 05.07.2005 г.

Принята в печать 23.01.2006 г.

Методом радикальной полимеризации синтезированы термочувствительные сополимеры N-винилкапролактама с N-диметиламиноэтилметакрилатом, определены константы сополимеризации в диоксане, равные 2.44 и 0.07 соответственно. Температуры фазового разделения 1%-ных водных растворов близки для гомополимеров и практически не изменяются в зависимости от состава сополимеров. Оценена эффективность флокулирующего действия сополимеров по отношению к латексу полистирола по зависимости начальной скорости флокуляции от концентрации полиэлектролитов в кислой среде.

Полимеризация и сополимеризации азотсодержащих мономеров привлекает внимание возможностью получения водорастворимых полимерных материалов, обладающих обширным комплексом физико-химических и биологических свойств, зависящих от природы сомономеров, состава и других характеристик. Важное место среди таких мономеров занимают аминоалкил(мет)акрилаты и их соли [1, 2], виниламиды [3]. Интерес к полимерам на основе аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты (и их солей) обусловлен как доступностью и высокой реакционной способностью исходных мономеров, так и свойствами продуктов. Полученный радикальной полимеризацией поли-N-диметиламиноэтилметакрилат (ПДМ) характеризуется наличием полиэлектролитных свойств в водных растворах, способностью к образованию межмолекулярных комплексов с анионными низко- и высокомолекулярными веществами, ионами тяжелых металлов. Катионоактивный характер ПДМ и его солей с минеральными кислотами сообщает этому полимеру высокую флокулирующую активность при действии на коллоидные дисперсии с отрицательно заряженными частицами, например латексы

E-mail: chhml158@chem.vsu.ru (Вережников Виктор Николаевич).

синтетических каучуков [4]. В последнем случае существенную роль играет образование нерастворимых водно-солевых комплексов полимера с анионами ПАВ, служащего стабилизатором латекса.

Привлекает внимание и то обстоятельство, что ПДМ может быть отнесен к группе термочувствительных (термически обратимых) полимеров [5], которые обладают способностью к обратимому разделению фаз и последующей гомогенизации системы при повторяющихся циклах нагревания–охлаждения водных растворов. Это явление характерно для относительно небольшой группы полимеров на основе некоторых N-производных (мет)акриламида [6], а в ряду поли-N-виниламидов – для гомо- и сополимеров N-винилкапролактама (ВК) [7–9]. Свойство термочувствительности открывает новые уникальные возможности применения таких полимеров. Они связаны с получением латексов, обратимо изменяющих свою дисперсность при термическом воздействии [10, 11], проведением необратимой термостимулированной флокуляции синтетических латексов [12], модифицированием ионообменных материалов термоосаждением полимера-комплексообразователя из водного раствора [13], очисткой воды от ионов тяжелых металлов [14].

До настоящего времени практически отсутствуют сведения о сополимерах ДМ и ВК. Исключение составляет работа [15], в которой изучены гидродинамические свойства и конформационные характеристики сополимеров ДМ и ВК, полученных радикальной полимеризацией при мольном соотношении 1 : 1. Между тем предстает интерес исследование сополимеризации этих мономеров и свойств продуктов в широком интервале составов. Можно надеяться на создание непрерывного ряда сополимеров, обладающих термочувствительностью и способных вызывать термофлокуляцию. Кроме того, у сополимеров следует ожидать изменения комплексообразующих свойств вследствие значительного различия основности атома азота в звеньях сомономеров. Это должно, в частности, обнаруживаться при взаимодействии с анионным ПАВ, которое имеет место при флокуляции латексов в присутствии кationных полиэлектролитов.

В связи с изложенным цель данной работы – изучение радикальной сополимеризации ДМ с ВК и влияния состава полимеров на особенности комплексообразования с додецилсульфатом натрия и на флокулирующую способность в условиях обычной и термофлокуляции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ДМ фирмы “Merck” с  $n_D^{20} = 1.440$  и  $T_{\text{кип}} = 65\text{--}66^\circ\text{C}/8 \text{ кПа}$  и ВК фирмы “Aldrich” с  $T_{\text{кип}} = 92\text{--}93^\circ\text{C}/0.133 \text{ кПа}$ , характеристики которых соответствовали литературным данным [5, 16]. Инициатор ДАК перекристаллизовывали из этанола. Растворители диоксан и этанол сушили и абсолютизировали общезвестными способами.

Сополимеры получали в диоксане при  $60^\circ\text{C}$  в стеклянных ампулах. Реакционную смесь предварительно подвергали многократному замораживанию жидким азотом с последующей дегазацией. Содержание сомономеров в смеси изменяли в интервале 0.02–0.8 мол. долей при суммарной концентрации мономеров 1 моль/л и  $[\text{ДАК}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$ . Сополимеры выделяли из раствора осаждением с помощью гексана, а затем пересаждали из толуольного раствора. Образцы сушили в вакууме при  $40\text{--}45^\circ\text{C}$ .

Таблица 1. Характеристики сополимеров ДМ–ВК ( $[\text{M}_1] + [\text{M}_2] = 1.0 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{ДАК}] = 1 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$ ,  $60^\circ\text{C}$ , диоксан)

ДМ в моно- мерной смеси, мол. %	ДМ в сопо- лимере, мол. %	$[\eta]$ (этанол, $25^\circ\text{C}$ ), г/дл	$T_{\text{ф.р}}$ (в $\text{H}_2\text{O}$ при $c = 1 \text{ мас. \%}$ )
0	0	–	34.5
10	14	0.53	31.0
30	26	0.52	34.0
40	42	0.65	32.5
50	47	0.53	29.5
60	64	–	37.0
70	52	0.55	34.5
90	80	–	29.5
100	100	0.36	31.0

Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии по соотношению интенсивности полос поглощения  $v_{\text{C=O}}$  звеньев ДМ вблизи  $1727 \text{ см}^{-1}$  [1] и ВК в интервале  $1625\text{--}1654 \text{ см}^{-1}$  [15]. Спектры регистрировали на спектрофотометре “Инфраком ФТ-02” с Фурье-преобразованием. Образцы для ИК-спектроскопии готовили в виде пленок сополимера, нанесенных на кремниевую подложку. Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  рассчитывали методом, описанным в работе [16].

Для исследования комплексообразующего и флокулирующего действия гомо- и сополимеров синтезировали образцы (табл. 1) при высоких степенях превращения (70–90%). Синтез гомополимера ДМ проводили в этаноле при  $60^\circ\text{C}$  при  $[\text{ДМ}] = 2.1 \text{ моль/л}$  и  $[\text{ДАК}] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$ . Поли-N-винилкапролактам (ПВК) с  $M_\eta = 1.1 \times 10^5$ , рассчитанной по формуле  $[\eta] = 1.5 \times 10^{-4} M_\eta^{0.68}$  [3], получали в изопропаноле при  $70^\circ\text{C}$ ;  $[\text{ВК}] = 1.0 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{ДАК}] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$ , а сополимеризацию ДМ и ВК осуществляли в этаноле при  $60^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ДМ}] + [\text{ВК}] = 2 \text{ моль/л}$  и  $[\text{ДАК}] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$ .

Относительную вязкость растворов полимеров измеряли с помощью вискозиметра Уббелода при  $25^\circ\text{C}$  в этаноле, значения  $[\eta]$  находили общепринятым способом. Температуру фазового разделения  $T_{\text{ф.р}}$  определяли турбидиметрическим методом в 1%-ных водных растворах. Мутность измеряли с помощью нефелометра НФМ, калиброванного по стандартной призме мутности.

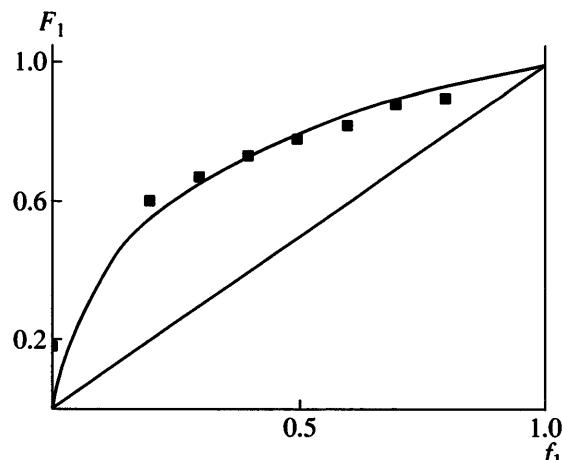


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров ДМ-ВК от состава мономерной смеси.

Латекс ПС синтезировали, используя в качестве эмульгатора и инициатора соответственно додецилсульфат натрия (ДДС) и персульфат калия (3.0 и 0.45 мас. ч. на 100 мас. ч. мономера). Полимеризацию проводили до глубокой степени конверсии мономера (~97%).

Эффективность флокулирующего действия полиэлектролитов оценивали по величине начальной скорости флокуляции разбавленного латекса. Для этого в мерную колбу на 50 мл вносили рассчитанные объемы водных растворов полиэлектролита, серной кислоты, доводили водой до метки и после перемешивания добавляли 0.5 мл латекса, предварительно разбавленного в 100 раз (окончательное разбавление 1 : 10<sup>4</sup>). Затем измеряли мутность коагулирующей дисперсии через 1 мин ( $\tau_1$ ). Величина  $\tau_1$ , характеризующая наклон начального участка кривых  $t-t$ , пропорциональна начальной скорости флокуляции [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикальная сополимеризация ДМ с ВК, осуществленная в диоксане при термоинициировании с помощью ДАК, при всех соотношениях мономеров протекает гомогенно.

Данные о составе продуктов совместной полимеризации, полученных при малых конверсиях, использованы для построения кривой состава сополимеров (рис. 1), из вида которой следует, что в изученных условиях мономер ДМ является более активным. Проведение сополимеризации при любом соотношении мономеров способствует об-

ращению полимеров звенями ДМ. Вычисленные константы сополимеризации  $r_1 = 2.44 \pm 0.27$  и  $r_2 = 0.07 \pm 0.002$  свидетельствуют о весьма низкой активности ВК по сравнению с ДМ. Это объясняется влиянием аprotонного растворителя диоксана. Подтверждением могут служить, в частности, данные об относительно низкой реакционной способности другого циклического N-виниламида – N-винилпирролидона (ВП). Так, при сополимеризации ВП с акриловой кислотой в аprotонном растворителе (ДМФА) величина  $r_{\text{ВП}} = 0.015$ , а в случае протонных растворителей (алифатических спиртов) она резко возрастает [3]. В работе [18] отмечена также относительно низкая активность при сополимеризации в диоксане другого представителя ряда N-виниламидов N-винил-N-метилацетамида (ВМА), для которого при сополимеризации со стиролом  $r_{\text{ВМА}} = 0.07$ . Влияние растворителей на относительную активность в сополимеризации непредельных амидов, как показано в работе [19], может быть существенным, что связано с перестройкой электронной структуры молекул мономеров в результате донорно-акцепторных взаимодействий.

Учитывая способность ПВК и ПДМ к термосаждению из водных растворов, исследовали зависимость  $T_{\Phi,p}$  сополимеров от их состава. Полученные данные (табл. 1) свидетельствуют о том, что значения  $T_{\Phi,p}$  сополимеров во всей исследованной области их составов близки и мало отличаются от соответствующих величин для гомополимеров.

Мономеры ДМ и ВК, а также гомополимеры значительно различаются по кислотно-основным свойствам, что отражается на закономерностях комплексообразования. Гомополимеры ДМ в водных растворах обладают повышенной основностью ( $pK_a = 6.2$  [20]) и проявляют свойства типичных полиэлектролитов. Несмотря на то, что основность амидного N-атома у ВК снижена за счет электроно-акцепторных свойств карбонильной группы, его полимеры в кислой среде также обнаруживают свойства, присущие катионным полиэлектролитам. Это проявляется в способности взаимодействовать в водных растворах с анионными ПАВ с образованием нерастворимого полимер-коллоидного комплекса [21], что может быть следствием присоединения протона к атому кислорода амидной группировки [22, 23].

Обнаружено существенное различие в закономерностях комплексообразования ПДМ и ПВК при взаимодействии с анионным ПАВ (на примере ДДС). Для получения дисперсии полимер-коллоидного комплекса к рассчитанному объему раствора полимера прибавляли раствор серной кислоты (0.2 М) и раствор ДДС (2 ммоль/л). Определяли зависимость мутности  $\tau$  образующейся дисперсии от времени (рис. 2). Для обоих гомополимеров наблюдается первоначальное резкое возрастание  $\tau$  вследствие выделения частиц нерастворимого полимер-коллоидного комплекса. В случае ПДМ мутность быстро достигает предельного не меняющегося во времени (до 22 суток) значения, т.е. образующийся комплекс проявляется себя как агрегативно устойчивая дисперсия, что обычно наблюдается при взаимодействии анионных или катионных ПАВ с противоположно заряженными макромолекулами [24, 25].

В отличие от ПДМ для ПВК временная зависимость мутности проходит через максимум, после которого величина  $\tau$  медленно понижается вплоть до практически исходного значения, соответствующего мутности исходного раствора полимера. Снижение мутности не сопровождается образованием осадка нерастворимой фазы полимер-коллоидного комплекса (что могло бы быть следствием коагуляции и нарушения седиментационной устойчивости системы), т.е. продукт взаимодействия ДДС + ПВК остается в объеме дисперсионной водной среды. Нет оснований предполагать, что происходит разрыв возникающих в начальный момент связей между заряженными полярными группами ПАВ и макромолекул. Остается допустить, что наблюдаемое явление обусловлено медленно развивающимся во времени процессом гидрофилизации комплекса, который приводит к его растворению. Возможно, этот процесс сопровождается конформационными изменениями комплекса.

Таким образом, в случае ПВК мы имеем дело с необычным явлением медленного самопроизвольного превращения ионно-солевого комплекса ПАВ–полиэлектролит в растворимую форму. Выяснение причин и природы этого явления требует специального исследования.

Полученные на данном этапе исследования результаты позволяют отметить, что в ряду сополи-

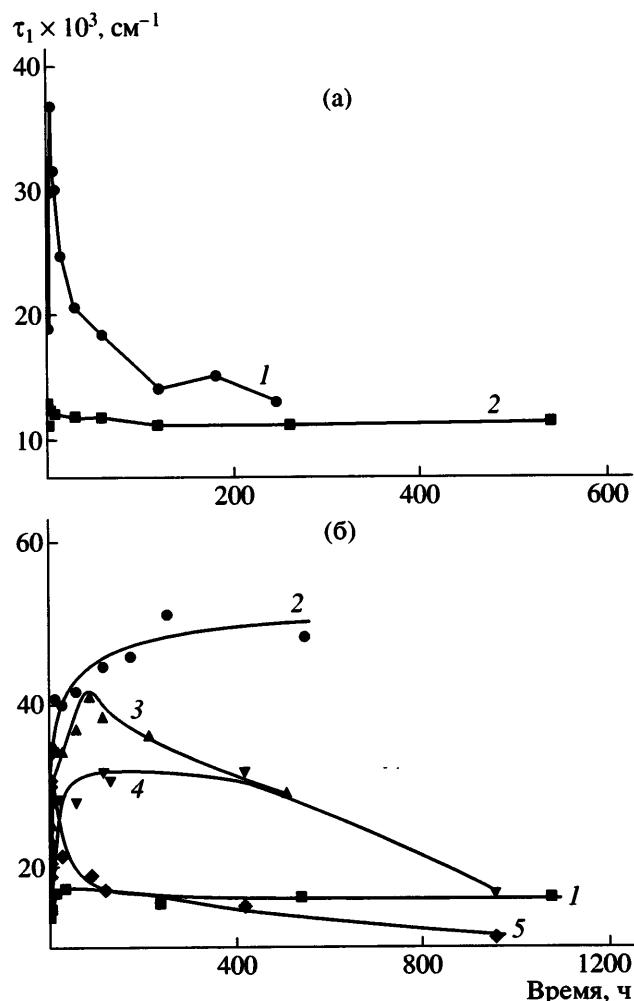


Рис. 2. Изменение мутности системы полиэлектролит–ПАВ в присутствии серной кислоты при разной продолжительности “старения” (концентрация компонентов 0.2 ммоль/л,  $H_2SO_4 = 35$  ммоль/л) для гомополимеров ПВК (1) и ПДМ 2 (а), а также для сополимеров ДМ–ВК состава 9 : 1 (1), 7 : 3 (2), 5 : 5 (3), 3 : 7 (4) и 1 : 9 (5) (б).

меров ДМ–ВК кинетическая картина поведения полимер-коллоидного комплекса меняется в зависимости от их состава: при высоком содержании звеньев ДМ (88 мол. % и выше) дисперсия полимер-коллоидного комплекса сохраняет устойчивость во времени, подобно гомополимеру, тогда как для сополимеров с меньшим содержанием звеньев ДМ наблюдается процесс самопроизвольного растворения комплекса, как и в случае ПВК.

Для сравнительной оценки эффективности флокулирующего действия полученных сополимеров определяли начальную скорость флокуля-

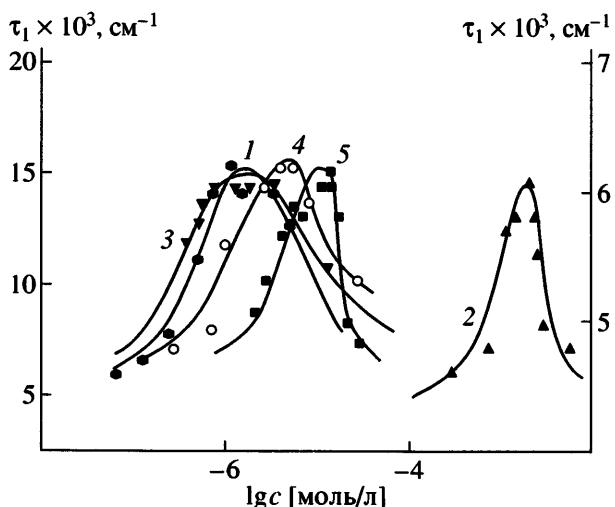


Рис. 3. Зависимость мутности  $\tau_1$  при флокуляции латекса от концентрации гомополимеров ПДМ (1) и ПВК (2) и сополимеров ДМ-ВК состава 9 : 1 (3), 4 : 6 (4) и 1 : 9 (5).  $[H_2SO_4] = 5$  ммоль/л. Правая ось ординат для ПВК.

ции разбавленного латекса ПС в зависимости от концентрации полиэлектролита [26]. На рис. 3 представлены зависимости  $\tau_1$  от концентрации полимера  $c$ . Кривые во всех случаях имеют максимум, обусловленный нейтрализацией заряда частиц вследствие связывания анионов ПАВ-стабилизатора в нерастворимый комплекс при взаимодействии с катионными группами полимера и последующей их перезарядкой и рестабилизацией золя вследствие адсорбции на частицах избытка положительно заряженных макромолекул [27–29].

Видно (рис. 4), что величина  $c_m$  (оптимальная флокулирующая концентрация), характеризую-

Таблица 2. Мольное соотношение катионных групп ПЭ и анионов ДДС в оптимуме флокуляции

ДМ в полимере, мол. доли	$c^* \times 10^6$ , моль/л	$\gamma$
1.00	1.0	1.9
0.80	2.0	1.0
0.47	2.4	1.2
0.14	12.0	0.8
0.05	9.0**	4.5
0	2000	1000

\* Концентрация флокулянта при  $c_m$  в расчете на звенья ДМ.

\*\* Значение  $c_m$  получено интерполяцией по кривой  $c_m - \alpha_{DM}$  (рис. 3).

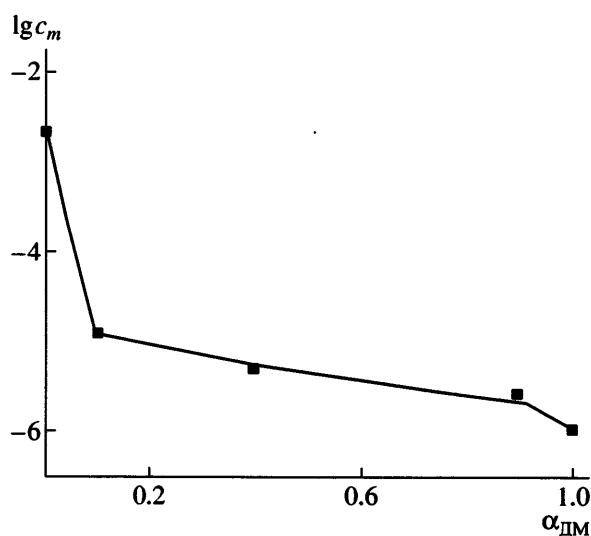


Рис. 4. Зависимость оптимума флокуляции от мольной доли ДМ в сополимерах.

щая эффективность флокулирующего действия полиэлектролита, в случае ПДМ на три порядка ниже, чем для ПВК. По-видимому, это связано с более высокой основностью атома азота аминогруппы ДМ по сравнению с атомом азота амидной группы ВК, что указывает на превалирующую роль нейтрализационного фактора дестабилизации латекса [26, 30], обусловленного связыванием анионов ПАВ-стабилизатора катионными группами флокулянта. Высокая плотность зарядов на макромолекулах ПДМ обеспечивает меньший расход полимера на нейтрализацию заряда частиц.

Обращает на себя внимание, что в широкой области составов сополимеров значения  $c_m$  лишь слабо повышаются с уменьшением доли ДМ  $\alpha_{DM}$ , сохраняя тот же порядок величины, что и для гомополимера. Лишь при  $\alpha_{DM} < 0.1$  наблюдается резкое возрастание  $c_m$  до значения, характерного для ПВК.

На основе данных рис. 3 и 4 и значений концентрации дисперсной фазы и ДДС в латексе (с учетом разбавления) было рассчитано приближенное значение мольного соотношения катионных групп флокулянта и анионов ПАВ  $\gamma$  в оптимуме флокуляции без учета вклада звеньев ВК (в области  $\alpha_{DM} > 0.1$ ) в процесс их взаимодействия. Из табл. 2 видно, что при указанных составах значе-

ние  $\gamma$  не сильно отличается от единицы, как это было найдено ранее [31] при флокуляции полистирольного и бутадиен-стирольного латексов гидрохлоридом ПДМ. Величина  $\gamma$  становится существенно больше единицы при  $\alpha_{\text{ДМ}} < 0.1$  и на три порядка превышает стехиометрическое соотношение для гомополимера ПВК.

Таким образом, в широкой области составов при  $\alpha_{\text{ДМ}}$  не менее 10 мол. % флокулирующая способность сополимеров практически целиком определяется присутствием в макромолекулах звеньев высокоосновного компонента и близка к таковой для гомополимера ПДМ даже при значительном преобладании звеньев ВК в макромолекулах.

Приведенные на рис. 3 данные относятся к флокуляции при комнатной температуре, т.е. температуре ниже  $T_{\phi,p}$  исследуемых полимеров. Ранее было найдено [32], что в присутствии ПВК необратимая флокуляция латекса может быть вызвана нагреванием в области температуры фазового разделения полимера. Представляет интерес выявить общность этого явления и возможность термостимулированной флокуляции латекса в присутствии изучаемых полимеров. В опытах по термофлокуляции измерительную кювету, содержащую смесь компонентов, нагревали в нефелометре со скоростью  $\sim 1$  град/3 мин [32], периодически измеряя значение мутности.

На рис. 5 представлены нефелометрические кривые нагревания и охлаждения системы латекс–полиэлектролит для одного из сополимеров ( $\alpha_{\text{ДМ}} = 0.14$ ) при концентрации полиэлектролита ( $c = 1.4 \times 10^{-5}$  моль/л), которая меньше, чем нижняя граница зоны его флокулирующего действия (рис. 3). Нагревание приводит к необратимому возрастанию мутности в области фазового разделения водного раствора полимера с той же концентрацией, что и в латексе. Наличие предельной остаточной мутности после охлаждения системы латекс–полимер, превышающей величину  $\tau$  исходной системы, указывает на образование не распадающихся при охлаждении флокул. Приведенные результаты совершенно аналогичны тем, которые были получены в подобных опытах в присутствии ПВК [32].

Причина наблюдаемых явлений связана, по-видимому, с влиянием температуры на характер меж- и внутримолекулярных взаимодействий ти-

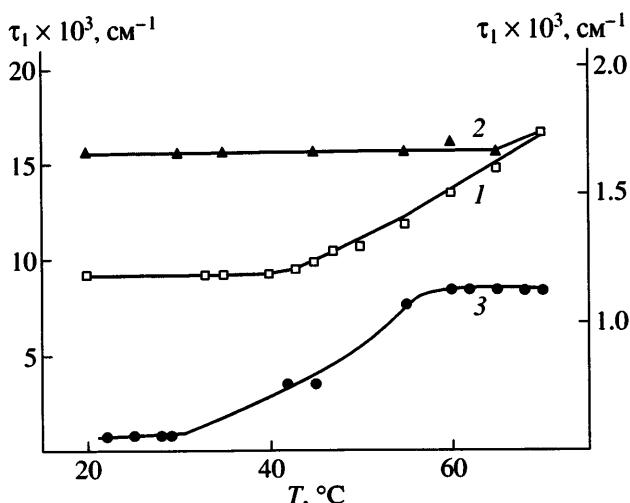


Рис. 5. Зависимость мутности  $\tau_1$  от температуры при нагревании (1) и охлаждении (2) водной системы латекс + сополимер ДМ–ВК состава 1 : 9; 3 – кривая фазового разделения раствора сополимера концентрации  $1.4 \times 10^{-5}$  моль/л. Правая ось ординат для кривой 3.

па сегмент–сегмент, сегмент–вода и вода–вода в латексе, на поверхности частиц которого адсорбированы макромолекулы вводимого полимера. Если в результате нагревания дисперсионная среда становится по термодинамическому качеству хуже, чем  $\Theta$ -растворитель, то взаимодействие сегментов между собою окажется сильнее, чем со средой. В результате этого частицы, несущие на своей поверхности слой адсорбированного полимера, становятся “липкими” [33] и флокулируют.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы показывают, что, как и предполагалось, сополимеризация ДМ с ВК позволяет получить непрерывный ряд водорастворимых термочувствительных полимеров, причем значения  $T_{\phi,p}$  сополимеров близки и лежат в “физиологической” области температур.

Привлекает внимание не отмеченная ранее для систем ПАВ–полимер особенность полимер–коллоидного комплекса ДДС с полимером ВК и обогащенными им сополимерами – медленное самопроизвольное превращение комплекса в растворимую форму (тогда как аналогичный комплекс с ПДМ сохраняет устойчивость во времени). Причину этого явления следует, по-видимому, ис-

кать в особенностях протонирования звеньев ВК и их малой основности.

Представляет прикладной интерес тот факт, что в широкой области составов сополимеры ВК с ДМ проявляют высокую эффективность флокулирующего действия, близкую к таковой для высокоэффективного флокулянта ПДМ. Учитывая биологическую инертность ПВК, использование обогащенных звеньями ВК полимерных продуктов привлекательно в экологическом отношении.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскаров М.А., Мухитдинова Н.А., Назаров А. Полимеризация аминоалкилметакрилатов. Ташкент: Фан, 1977.
2. Бунэ Е.В., Шейнкер А.П., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1347.
3. Кирш Ю.Э. Поли-Н-винилпирролидон и другие поли-Н-виниламиды. М.: Наука, 1998.
4. Вережников В.Н., Минькова Т.В., Пояркова Т.Н. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 5. С. 835.
5. Белоус М.А., Николаев А.Ф., Шиболович В.Г. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 8. С. 1375.
6. Pelton R. // Adv. Coll. Int. Sci. 2000. V. 85. № 1. P. 1.
7. Mikheeva L.M., Grinberg N.V., Mashkevich A.Ya., Grinberg V.Ya., Machaeva E.V., Tang L., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 9. P. 2693.
8. Кирш Ю.Э., Попков Ю.М., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 486.
9. Кирш Ю.Э., Януль Н.А., Попков Ю.М., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 313.
10. Snowden M.J., Vincent B. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992. № 16. P. 1103.
11. Duracher D., Elaïssari A., Pichot C. // Colloid Polym. Sci. 1999. V. 227. P. 905.
12. Вережников В.Н., Шаталов Г.В., Чурилина Е.В., Пояркова Т.Н. // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 2. С. 170.
13. Орос Г.Ю., Селеменев В.Ф., Шаталов Г.В., Елисеева Т.В., Крисилова Е.В., Чурилина Е.В., Кузнецова В.А., Ловчиновская Т.А. Пат. 2235585 Россия // Б.И. 2004. № 25.
14. Чурилина Е.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Московская государственная академия тонкой химической технологии, 2004.
15. Уринов Э.У., Кадырханов М.Р., Кудышкин В.О., Мухитдинова Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1670.
16. Езрилев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
17. Чемпей Ф. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 1. С. 86.
18. Кириченко Д.В., Изволенский В.В., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 11. С. 1953.
19. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
20. Ефимова Д.Ю., Шиболович В.Г., Николаев А.Ф. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 10. С. 1704.
21. Вережников В.Н., Павленко И.В., Пояркова Т.Н., Шаталов Г.В. // Вестн. ВГУ. Серия химия, биология, фармация. 2004. № 1. С. 28.
22. Кирш Ю.Э., Семина Н.В., Януль Н.А., Шаталов Г.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 68. № 9. С. 1584.
23. Бови Ф.А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977.
24. Касаин В.А., Литманович Е.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 1999. Т. 367. № 3. С. 359.
25. Бектуров Е.А., Легкунец Р.Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата: Наука, 1983.
26. Gregory J. // J. Colloid Interface Sci. 1973. V. 42. № 2. P. 448.
27. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. Киев: Наукова думка, 1986.
28. Соломенцева И.М., Тусупбаев Н.К., Баран А.А., Мусабеков К.Б. // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46. № 9. С. 928.
29. Вережников В.Н., Пояркова Т.Н., Никулин С.С., Курбатова Н.А. // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 1. С. 20.
30. Gregory J. // J. Colloid Interface Sci. 1976. V. 55. № 1. P. 35.

31. Минькова Т.В., Вережников В.Н., Пояркова Т.Н. // Матер. II Всерос. конф. "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах". Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 2004. С. 548.
32. Вережников В.Н., Шаталов Г.В., Чурилина Е.В., Пояркова Т.Н. // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 2. С. 170.
33. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. Киев: Наукова думка, 1986.

## Synthesis of *N,N*-Dimethylaminoethyl Methacrylate Copolymers with *N*-Vinyl Caprolactam and Their Complexing and Flocculating Behavior

G. V. Shatalov, V. N. Verezhnikov, T. V. Plaksitskaya, V. A. Kuznetsov,  
T. N. Poyarkova, and A. V. Yan'shina

Voronezh State University,  
Universitetskaya pl. 1, Voronezh, 394006 Russia  
e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

**Abstract**—Thermosensitive copolymers of *N*-vinyl caprolactam with *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate have been synthesized by free-radical polymerization, and reactivity ratios in dioxane have been estimated as 2.44 and 0.07, respectively. It has been shown that temperatures of phase separation for 1% aqueous solutions of homopolymers are close and remain virtually unchanged with the copolymer composition. The efficiency of flocculating behavior of copolymers with respect to a polystyrene latex has been estimated from the initial rate of flocculation as a function of the polyelectrolyte concentration in an acidic medium.