Закономерности радикальной сополимеризации додецил(мет)акрилата и нового катионного мономера N-(дибутиламинометил)метакриламида

Regularities of the radical copolymerization of dodecyl (meth) acrylate and a new cationic monomer N-(dibutylaminomethyl) methacrylamide

И.Р. АРИФУЛЛИН¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}, О.А. КАЗАНЦЕВ¹, М.В. САВИНОВА¹, Т.А. РЯБОВА¹

I.R. ARIFULLIN¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}, O.A. KAZANTSEV¹, M.V. SAVINOVA¹, T.A. RYABOVA¹

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия

² Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск Нижегородской области, Россия

¹ Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia

² V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, Russia

shirshin@nicp.ru

Определены закономерности радикальной сополимеризации додецилметакрилата (ДМА) или додецилакрилата (ДА) с новым катионным мономером – N-(дибутиламинометил)метакриламидом (ДБАММА) в толуольных растворах. Образующиеся при низких конверсиях сополимеры в системе ДМА–ДБАММА обогащены звеньями эфира, а в системе ДА–ДБАММА – звеньями аминоамида. Определенные методами Файнемена–Росса и Келена–Тьюдоша относительные активности сомономеров в первом случае составили 1,56–1,60 (ДМА) и 0,87–0,89 (ДБАММА), во втором – 0,53–0,64 (ДА) и 0,80–0,90 (ДБАММА).

Ключевые слова: N-(дибутиламинометил)метакриламид, додецилметакрилат, додецилакрилат, радикальная сополимеризация, толуол, константы сополимеризации

The regularities of radical copolymerization of dodecyl methacrylate (DMA) or dodecyl acrylate (DA) with a new cationic monomer – N-(dibutylaminomethyl) methacrylamide (DBAMMA) in toluene solutions were determined. The copolymers formed at low conversions in the DMA-DBAMMA system are enriched in ether units, and in the DA-DBAMMA system - in aminoamide units. The relative activities of comonomers determined by the Feineman–Ross and Kehlen–Tudosh methods in the first case were 1.56–1.60 (DMA) and 0.87–0.89 (DBAMMA), in the second case – 0.53–0.64 (DA) and 0.80–0.90 (DBAMMA).

Keywords: N-(dialkylaminomethyl)methacrylamide, dodecyl(meth)acrylate, radical copolymerization, reactivity ratios

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-18-21

Введение

Сополимеры различных (мет)акриловых эфиров с азотсодержащими виниловыми мономерами находят применение в нефтехимии [1, 2], в биомедицине [3], в качестве флюклянтов [4, 5] и в других областях. В частности, аминоксодержащие органорастворимые сополимеры алкил(мет)акрилатов и аминоксодержащих метакрилатов применяются в качестве вязкостно-диспергирующих присадок для нефтяных масел [6, 7]. В настоящее время промышленно выпускаются два типа аминоксодержащих метакрилатов: N-[(3-диметиламино)пропил]метакриламид (ДМАПМА) и N-[(3-диметиламино)пропил]акриламид (ДМАПА).

В нескольких работах ранее исследовались закономерности их сополимеризации с алкил(мет)акрилатами в углеводородных растворителях. Авторами [8] определены константы сополимеризации указанных аминоксодержащих мономеров с метилметакрилатом (ММА) или метилакрилатом (МА) в бензоле. В системе ДМАПМА–МА несколько более активным является амидный мономер ($r_{\text{ДМАПМА}} = 0,74$, $r_{\text{МА}} = 0,54$), при сополимеризации с ММА значительно активнее был эфир ($r_{\text{ДМАПМА}} = 0,33$, $r_{\text{МА}} = 1,38$). В системах с участием ДМАПА образующиеся сополимеры были обогащены эфирными звеньями ($r_{\text{ДМАПА}} = 0,36$, $r_{\text{МА}} = 1,65$ и $r_{\text{ДМАПА}} = 0,25$, $r_{\text{МА}} = 0,74$).

Сополимеризация ДМАПМА с ДМА или ДА в толуоле изучалась в работе [9]. В первом случае экспериментальная кривая состава сополимеров имеет форму, характерную для коэффициентов относительных активностей $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$. Однако при вычислении этих коэффициентов по методу Файнемена–Росса

была получена недопустимо большая погрешность константы для ДМА ($r_{\text{ДМАПМА}} = 0,29 \pm 0,05$ и $r_{\text{ДМА}} = 2,54 \pm 1,25$). Авторы связали это с концентрационным эффектом – снижением активности ДМАПМА при увеличении его концентрации в мономерной смеси за счет возрастания степени амидной ассоциации. При сополимеризации ДМАПМА с ДА наблюдался аналогичный эффект.

Недавно [10] был предложен технологически перспективный метод синтеза с высоким выходом по реакции Манниха еще одного аминоксодержащего метакриламида – N-(дибутиламинометил)метакриламида (ДБАММА). Целью данной работы было определение закономерностей радикальной сополимеризации в толуоле этого мономера с додецил(мет)акрилатом и сравнение поведения двух аминоксодержащих метакрилатов (ДБАММА и ДМАПМА) в таких системах. Структурные формулы исследуемых мономеров представлены на рис. 1.

Рис. 1. Структурные формулы используемых мономеров.

Экспериментальная часть

В работе использовался ДА (чистота 96%), ДМА (чистота 96%) фирмы Sigma-Aldrich и ДБАММА (чистота 96%), синтезированный по методике, описанной в работе [10]. Сополимеризацию проводили в толуоле при суммарной концентрации мономеров

30% масс. и температуре 70°C. Начальные молярные соотношения ДБАММА:Д(М)А составляли от 90:10 до 30:70. В качестве инициатора использовался 2,2'-азобис (2-метилпропионитрил) (АИБН), концентрация которого составляла 2,5 мол.% от общего содержания мономеров. Для удаления растворенного кислорода перед началом полимеризации мономерную смесь продували азотом. Концентрация мономеров контролировалась методом жидкостной хроматографии с использованием хроматографической системы Shimadzu Prominence, оснащенной рефрактометрическим и матричным детекторами, термостатом, колонкой Kromasil 100-5-C18 4,6×250 мм. В качестве элюента использовался ацетонитрил, расход 0,9 мл/мин, температура колонки 55°C.

Обсуждение результатов

Известно [8, 11], что склонные к ассоциации амиды по мере повышения их концентрации в углеводородных растворах в значительно большей степени связываются между собой водородными связями. Поэтому для оценки степени влияния ассоциативных амидных взаимодействий на сополимеризацию ДБАММА с ДМА или ДА в толуоле была определена динамика изменения состава образующихся сополимеров ДБАММА–ДМА и ДБАММА–ДА с ростом конверсии при эквимольном начальном соотношении мономеров, но различных их исходных концентрациях (30 и 70% масс.) в толуоле. Заметные концентрационные эффекты при этом не проявились (в качестве примера см. рис. 2), в то время как в системах ДМАПМА–ДМА и ДМАПМА–ДА в аналогичных случаях начальный состав сополимеров изменялся более, чем на 10% мол. [9].

Рис. 2. Зависимость содержания аминных звеньев (m_1) от конверсии (K) для сополимеров ДБАММА–ДМА, полученных в толуоле при различной общей начальной концентрации мономеров. $T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{ДБАММА}]_0:[\text{ДМА}]_0 = 1:1$, $[\text{АИБН}]_0 = 2,5$ мол.%, $\Sigma[M]_0$ (мас. %): 30 (■), 70 (○).

Такое различие может быть связано с тем, что в молекулах ДБАММА через один атом углерода от амидной группы имеется объемный разветвленный дибутиламинный фрагмент. Это может создавать стерические препятствия для ассоциаций с участием амидного азота по сравнению с молекулами ДМАПМА, в которых гораздо менее объемный разветвленный диметиламинный фрагмент отделен тремя метиленовыми группами от амидной группы. Полученные данные позволяют считать, что для систем ДБАММА–ДА и ДБАММА–ДМА, в отличие от многих других систем типа (мет)акриловый амид – (мет)акриловый эфир [12, 13], закономерности сополимеризации должны достаточно строго подчиняться классической схеме Майо–Льюиса (не учитывающей ассоциативные взаимодействия с участием мономеров).

Поэтому далее для двух исследуемых пар сомономеров были определены константы сополимеризации. Для определения относительных активностей ДБАММА и ДМА или ДА были проведены эксперименты при различном мономерном составе смеси и постоянной общей концентрации мономеров в толуоле (30% масс.). На рис. 3 представлен пример кинетических зависимостей, полученных при сополимеризации ДБАММА с ДМА, на рис. 4 – при сополимеризации ДБАММА с ДА.

Константы сополимеризации ДБАММА (M_1) и ДМА или ДА (M_2) были определены двумя графическими способами (методами Файнмена–Росса и Келена–Тюдоса) с использованием экспериментальных данных по составам исходных мономерных смесей и сополимеров, образующихся при начальных конверсиях. Дифференциальное уравнение сополимеризации (1), связывающее указанные параметры, имеет вид:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 \cdot M_1 + M_2}{r_2 \cdot M_2 + M_1}, \quad (1)$$

где m_1, m_2 – содержание соответствующих мономерных звеньев в сополимерах; M_1, M_2 – содержание соответствующих мономеров в исходной смеси.

Для вычисления констант сополимеризации в соответствии с методом Файнмена–Росса уравнение (1) использовалось в линеаризованной форме, которая имеет вид [14]:

$$\frac{f-1}{F} = -r_2 \cdot \frac{f}{F^2} + r_1, \quad (2)$$

где $f = m_1/m_2$, $F = M_1/M_2$.

Для определения констант полимеризации была построена прямая в координатах

$$\frac{f-1}{F} \sim \frac{f}{F^2},$$

Рис. 3. Зависимость содержания мономеров (C) в реакционной смеси (а) и конверсии (K) мономеров (б) от времени при сополимеризации ДБАММА (1) и ДМА (2). $[\text{ДБАММА}]_0:[\text{ДМА}]_0 = 0,7:0,3$.

Рис. 4. Зависимость содержания мономеров (C) в реакционной смеси (а) и конверсии (K) мономеров (б) от времени при сополимеризации ДБАММА (1) и ДА (2). $[\text{ДБАММА}]_0:[\text{ДА}]_0 = 0,7:0,3$.

Таблица 1. Составы исходных мономерных смесей, образующихся сополимеров и параметры линейаризованных уравнений состава при сополимеризации ДБАММА и ДМА.

M_1	M_2	m_1	m_2	F	f	$(f-1)/F$	f/F^2	η	ξ
0,899	0,101	0,884	0,116	8,918	7,648	0,745	0,096	0,599	0,804
0,699	0,301	0,641	0,359	2,325	1,783	0,337	0,330	0,183	0,544
0,503	0,497	0,422	0,578	1,013	0,731	-0,265	0,712	-0,094	0,356
0,301	0,699	0,229	0,771	0,430	0,297	-1,634	1,609	-0,321	0,196

Таблица 2. Составы мономерных смесей, сополимеров и параметры линейаризованных уравнений состава при сополимеризации ДБАММА и ДА.

M_1	M_2	m_1	m_2	F	f	$(f-1)/F$	f/F^2	η	ξ
0,901	0,099	0,883	0,117	9,106	7,518	0,716	0,091	0,609	0,851
0,700	0,300	0,718	0,282	2,335	2,541	0,660	0,466	0,381	0,577
0,501	0,499	0,554	0,446	1,004	1,240	0,239	1,231	0,081	0,341
0,300	0,700	0,350	0,650	0,429	0,540	-1,073	2,933	-0,191	0,178

(рис. 5), при этом отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен r_1 , а угловой коэффициент полученной прямой соответствует значению $(-r_2)$.

Рис. 5. Параметры линейаризованного уравнения по методу Файнмена–Росса для сополимеризации ДБАММА и ДМА.

При расчете констант сополимеризации методом Келена–Тьюдоша уравнение (2) приводится к следующему виду [15]:

$$\eta = r_1 \cdot \xi - \frac{r_2}{\alpha} \cdot (1 - \xi), \quad (3)$$

где

$$\eta = \frac{F \cdot (f - 1)}{f} \div \left(\alpha + \frac{F^2}{f} \right), \quad (4)$$

$$\xi = \frac{F^2}{f} \div \left(\alpha + \frac{F^2}{f} \right), \quad (5)$$

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{F^2}{f} \right)_{\min}} \cdot \sqrt{\left(\frac{F^2}{f} \right)_{\max}}, \quad (6)$$

Для определения констант сополимеризации была построена прямая в координатах η – ξ (рис. 6), при этом константа r_1 определена как величина η при $\xi = 1$, а r_2 – как произведение $(-\alpha)$ на величину η при $\xi = 0$.

Рис. 6. Параметры линейаризованного уравнения по методу Келена–Тьюдоша для сополимеризации ДБАММА и ДМА.

В таблицах 1 и 2 представлены данные по составам исходных мономерных смесей, составам сополимеров, полученных при низких конверсиях (менее 10%), а также параметры линейаризованных уравнений (2) и (3) для обеих исследованных полимеризационных систем.

На основе полученных данных были построены диаграммы составов сополимеров ДБАММА–Д(М)А (рис. 7).

Рис. 7. Зависимость мгновенного начального содержания амидных звеньев (m_1) от состава мономерной смеси при сополимеризации ДБАММА с ДДМА (а) или ДДА (б) в толуоле. Точки – результаты экспериментов, кривая – расчетные данные.

Вычисленные двумя разными методами (Файнмена–Росса и Келена–Тьюдоша) значения констант сополимеризации для пар ДБАММА–ДМА и ДБАММА–ДА приведены в таблице 3. В обоих случаях значения констант сополимеризации, определенные разными методами, оказались достаточно близки, а найденные по значениям констант расчетные составы сополимеров хорошо соответствовали экспериментальным данным.

Таблица 3. Значения констант сополимеризации ДБАММА (M_1) и Д(М)А (M_2), определенных разными методами.

M_2	Метод определения	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
ДДМА	Метод Файнмена–Росса	0,87±0,01	1,56±0,01	1,36
	Метод Келена–Тьюдоша	0,89±0,01	1,60±0,01	1,42
ДДА	Метод Файнмена–Росса	0,90±0,11	0,64±0,15	0,58
	Метод Келена–Тьюдоша	0,80±0,03	0,53±0,08	0,43

При сополимеризации аминокотида с ДМА образующийся сополимер обогащен звеньями метакрилового эфира при любом составе мономерной смеси, а произведение $r_1 \cdot r_2 > 1$ указывает на тенденцию к формированию блоков более активного сомономера вдоль полимерной цепи. В паре ДБАММА–ДА несколько более активным сомономером является амид, а произведение констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2 < 1$, что свидетельствует об образовании статистического сополимера с выраженной тенденцией к чередованию звеньев.

Таким образом, при сополимеризации ДА и ДМА с ДБАММА, в отличие от вариантов использования другого аминокотида – ДМАПМА, амидная ассоциация не оказывает заметного влияния на относительные активности сомономеров. Поэтому определенные константы сополимеризации могут быть использованы для адекватного расчета составов сополимеров, образующихся при различных исходных соотношениях мономеров и достигаемых конверсиях. Высокая реакционная способность нового гидро-

фобного катионного мономера ДБАММА позволяет получать на его основе органорастворимые аминоксодержащие сополимеры с додецил(мет)акрилатом, которые могут иметь практические перспективы.

Благодарности

Исследования проведены в рамках стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-4035.2021.1).

Литература

1. Пат. 6323164 США. Dispersant (meth) acrylate copolymers having excellent low temperature properties / G.P. Liesen, S. Srinivasan; Ethyl Corporation (Richmond, VA); заявл. 01.01.2000; опубл. 27.11.2001.
2. Пат. 20020086965 США. Dispersant-viscosity improvers for lubricating oil compositions / M.R. Sivik, C.P. Bryant; заявл. 23.01.2000; опубл. 04.07.2002.
3. Forster, R.E. Hydrophobically modified polyacrylamide block copolymers for fast, high-resolution DNA sequencing in microfluidic chips / R.E. Forster, T.N. Chiesl, C. P. Fredlake // Electrophoresis. – 2008. – Vol. 29, N 23. – P. 4669–4676.
4. Yahaya, G.O. Solution behavior of hydrophobically associating watersoluble block copolymers of acrylamide and N-benzylacrylamide / G.O. Yahaya, A.A. Ahdab, S.A. Ali et al. // Polym. – 2001. – Vol. 42, N 8. – P. 3363–3372.
5. Zou, W. Adsorption of hydrophobically modified polyacrylamide P(AMNaAA-C16DMAAC) on model coal and clay surfaces and the effect on selective flocculation of fine coal / W. Zou, L. Gong, J. Huang // Miner. Eng. – 2019. – Vol. 142. – P. 105887.
6. Пат. 9777098 США. Polyalkyl (meth) acrylate for improving lubricating oil properties / Eisenberg B., Janssen D., Suchert E., Stihulka M.K., Voigt L.; Evonik Oil Additives GmbH; заявл. 27.06.2011; опубл. 03.10.2017.
7. Пат. 6323164 США. Dispersant (meth) acrylate copolymers having excellent low temperature properties / Liesen G., Srinivasan S.; Ethyl Corporation; заявл. 01.11.2000; опубл. 27.11.2011.
8. Si, K. Radical Copolymerization of N-[(3-Dimethylamino)propyl] Acrylamide (or Methacrylamide) with Methyl Acrylate (or Methacrylate) / K. Si, K.Y. Qiu // J. Macromol. Sci. Pure Appl. – 1995. – Vol. 32, N 8. – P. 1139–1148.
9. Kazantsev, O.A. Copolymerization of amine-containing monomers and dodecyl (meth)acrylate in toluene: controlling compositional heterogeneity / O.A. Kazantsev, D.M. Kamorin, A.P. Sivokhin, et al. // J Polym. Res. – 2014. – Vol. 21. – P. 353–358.
10. Kazantsev, O.A. Two-stage one-pot synthesis of N-(dibutylaminomethyl)methacrylamide by Mannich reaction under mild conditions with high yield / O.A. Kazantsev, I.R. Arifullin, M.V. Savinova, et al. // React. Chem. Eng. – 2020. – N5. – P. 1791–1797.
11. Lopez, D. Effect of thermal treatment and radiation on (N,Ndimethylaminopropyl)acrylamide copolymers in the solid state / D. Lopez, P. Plata, G. Burillo // Radiat. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 47, N 2. – P. 251–256.
12. Каморин, Д.М. Особенности мономерной ассоциации высших N-алкилакриламидов и алкилакрилатов в толуоле / Д.М. Каморин, К.В. Ширшин, М.С. Румянцев и др. // Пластические массы. – 2017. – №11–12. – С. 22–26.
13. Sivokhin, A.P. Radical copolymerization of higher alkyl methacrylates with acrylic esters and amides in toluene: influence of monomer association on copolymer composition / A.P. Sivokhin, S.I. Kamorina, M. Romyantsev, et. al. // J. Polym. Res. – 2016. – Vol. 23, N5. – P. 1–8.
14. Fineman, M. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization / M. Fineman, S.D. Ross // Journal of Polymer Science. – 1950. – Vol. 5, N2. – P. 259–262.
15. Kelen, T. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method / T. Kelen, F. Tudos // J. Macromol. Sci. Chem. – 1975. – Vol. 9, N1. – P. 1–27.