

Сополимеризация N-[3-диалкиламинопропил]метакриламидов с акриловыми амидами и эфирами в органических растворителях

Copolymerization of N-[3-dialkylaminopropyl]methacrylamides with acrylic amides and esters in organic solvents

А.Ю. САДИКОВ, О.А. КАЗАНЦЕВ, Д.М. КАМОРИН,

А.С. СИМАГИН, И.Р. АРИФУЛЛИН, Д.В. ОРЕХОВ

A.YU. SADIKOV, O.A. KAZANTSEV, D.M. KAMORIN,

A.S. SIMAGIN, I.R. ARIFULLIN, D.V. OREKHOV

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

Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

d.kamorin@mail.ru

Исследована радикальная сополимеризация N-[3-(диалкиламино)-пропил]метакриламидов с рядом (мет)акриловых амидов и эфиров в органических растворителях в широком интервале мольных соотношений. Методом Фэйнмана и Росса определены константы сополимеризации для пяти полимеризационных систем в 1,4-диоксане и толуоле. Обнаружено влияние растворителя на кинетику сополимеризации мономеров, выражающееся в изменении относительных активностей мономеров при варьировании полярности среды. Для полученных полимеров показано наличие термочувствительных свойств в водных растворах и влияние концентрации и состава сополимеров на их растворимость в воде.

Ключевые слова: диалкиламиноалкилметакриламиды, замещенные акриламиды, акриламид, радикальная полимеризация, константы сополимеризации, термочувствительные полимеры, алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты

The radical copolymerization of N-[3-(dialkylamino)-propyl]methacrylamides with a number of (meth)acrylic amides and esters in organic solvents over a wide range of molar ratios has been studied. Co-polymerisation constants for five polymerisation systems in 1,4-dioxane and toluene have been determined by the Feinman and Ross method. The influence of the solvent on the kinetics of the copolymerization of the studied monomers was found, which manifests itself in a change of the reactivity ratios of the monomers upon varying the polarity of the medium. For the obtained polymers, the presence of thermosensitive properties in aqueous solutions and the effect of the concentration and composition of copolymers on their solubility in water were shown.

Keywords: dialkylaminoalkylmethacrylamides, substituted acrylamides, acrylamide, radical polymerization, reactivity ratios, thermoresponsive polymers, alkoxyoligo(ethylene glycol)methacrylates

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-21-26

Введение

Полимеры на основе замещенных акриламидов нашли широкое применение в таких традиционных для них областях как флокуляция [1], использование в качестве добавок в бумагу [2], в нефтедобыче [3], для получения различных покрытий [4, 5]. В последние десятилетия большое внимание замещенным акриламидам уделяется в связи с бурным развитием направления создания, исследования и применения стимулчувствительных полимеров [6]. К стимулчувствительным относят такие полимеры, в растворах которых при небольших изменениях в свойствах окружающей среды (температура, pH и др.) происходят фазовые переходы. Внимание к полимерам замещенных акриламидов вызвано наличием резкого обратимого фазового перехода для их водных растворов, высокой гидролитической устойчивостью полимеров, возможностью варьирования заместителя при сохранении реакционной способности винильной группы мономеров. Благодаря уникальному балансу между водородным связыванием и гидрофобными взаимодействиями, стимулчувствительные полимеры на основе замещенных акриламидов обладают нижней критической температурой растворения (НКТР) [7–11].

Одними из наиболее изученных представителей термочувствительных полимеров вообще и полимеров на основе замещенных акриламидов в частности является полиизопропилакриламид [7, 8], полимеры диэтилакриламида, изопропилметакриламида, N-этил-N-метилакриламида [8, 9]. Особый интерес представляют аминоксодержащие замещенные акриламиды ввиду наличия у их (со)полимеров не только термо-, но и pH-чувствительных свойств [10, 11]. pH-чувствительные полимеры содержат ионогенные звенья,

способные к передаче или приему протонов при изменении значений pH окружающей среды. Это позволяет управлять ионными взаимодействиями, наличие или отсутствие которых приводит к растворению или коллапсу полимерной макромолекулы в водном растворе. Активно исследуются сополимеры на основе коммерчески доступного аминоксодержащего N-[3-диметиламинопропил]метакриламида (ДМАПМА) [12–16]. Гомополимеры ДМАПМА также могут проявлять стимулчувствительные свойства, что находит отражение в изменении степени набухания полимерных гелей в воде при изменении температуры [12, 17], а также в наличии фазовых переходов для крайне основных водных растворов полимеров ДМАПМА [10]. Таким образом, ввиду того, что стимулчувствительные свойства полимеров ДМАПМА выражены недостаточно ярко, интерес представляет изучение полимеров его более гидрофобных гомологов, имеющих выраженные термо- и pH-чувствительные свойства. К примеру, по этому пути пошли авторы статьи [11], в которой изучены термо и pH-чувствительные свойства гомополимеров поли-[N-[2-(диэтиламино)этил]акриламида]. Было показано наличие pH-чувствительного фазового перехода при изменении температуры раствора полимера в воде.

В то время как одним из наиболее эффективных методов управления значениями температур фазовых переходов растворов полимеров является введение в макромолекулы более гидрофобных или гидрофильных сомономеров, важным аспектом становится получение сополимеров с низкой степенью неоднородности их химического состава. Гетерогенность состава сополимера, вызванная большой разницей в активностях мономеров, выражается в наличии в составе полимера макромолекул с различным мономерным

составом. Для термочувствительных полимеров это приводит к нежелательному расширению температурного интервала фазового перехода [18]. Согласно классической теории радикальной сополимеризации Майо-Льюиса, относительные активности сомономеров позволяют предсказать состав сополимеров и степень их химической неоднородности при любых конверсиях мономеров, а значит, могут стать инструментом для выбора условий проведения эксперимента, обеспечивающих наибольшую композиционную однородность продукта полимеризации. Получение композиционно однородных термочувствительных полимеров позволит достичь более «узкого» фазового перехода с вовлечением максимальной доли макромолекул. Кроме того, для замещенных акриловых амидов исследование закономерностей полимеризации представляет интерес ввиду выявленных ранее особенностей, связанных с протеканием ассоциации молекул мономеров как между собой, так и с растворителем [19–24]. Управление степенью протекания ассоциативных взаимодействий в полимеризационных системах с участием замещенных акриламидов также может стать инструментом для контроля композиционной однородности сополимера [21–24], а значит и его стимулчувствительных свойств.

Целью данной работы было исследование закономерностей синтеза сополимеров N-[3-(диалкиламино)пропил](мет)акриламидов с акриловыми мономерами и определение относительных активностей мономеров в радикальной сополимеризации, а также изучение возможности управления термочувствительными свойствами полимеров аминоксодержащих замещенных акриламидов путем введения сомономерных звеньев с различными гидрофильно-гидрофобными свойствами, установление направления и степени изменения температуры фазового перехода при использовании сомономеров.

Для исследования кинетики сополимеризации и получения стимулчувствительных полимеров были использованы следующие диалкиламинопропил(мет)акриламиды:

N-[3-(диэтиламино)пропил]метакриламид (ДЭАПМА),

N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламид (ДМАПМА),

N-[3-(диэтиламино)пропил]акриламид (ДЭАПА).

В качестве сомономеров были использованы гидрофильный акриламид (АА), гидрофобный трет-бутилакриламид (т-БАА) и амфифильный алкокси_{C12}олиго(этиленгликоль)₇метакрилат (АОЭГМ). Структурные формулы использованных мономеров представлены на рис. 1.

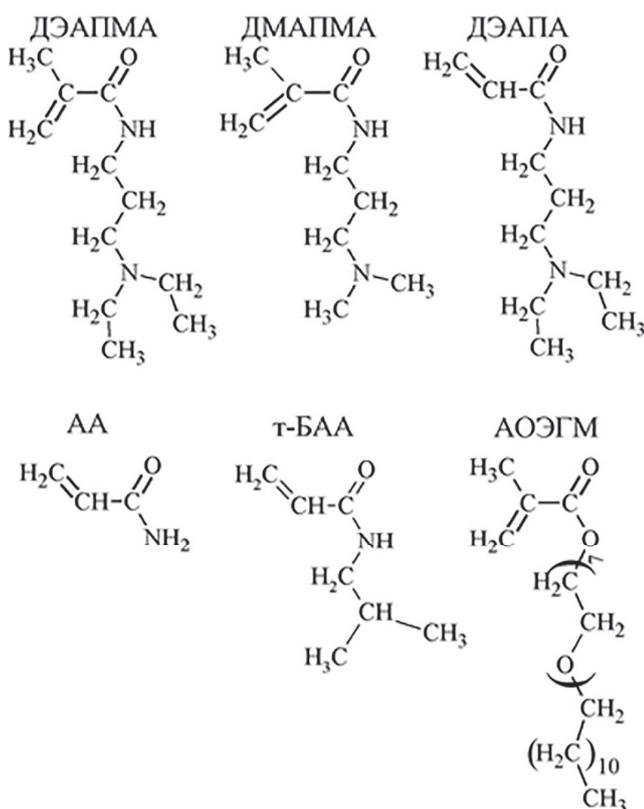


Рис. 1. Структура исследуемых мономеров.

Материалы и методы исследования

Мономеры акриламид, ДМАПМА и трет-бутилакриламид были приобретены в компании Sigma-Aldrich. Мономеры ДЭАПМА и ДЭАПА были синтезированы по реакции Шоттена – Баумана [25].

Синтез замещенных (мет)акриламидов на примере ДЭАПМА проводили следующим образом. В круглодонный трехгорлый реактор объемом 0,5 литра, снабженный обратным холодильником и перемешивающим устройством, помещают 200 мл хлороформа, 0,25 моль N,N-диэтилпропилидамина, 0,275 моля NaOH (в 30 мл воды), 0,075 г гидрохинона. Смесь захлаживают до -5°C . Затем через делительную воронку при перемешивании добавляют 0,26 моль хлорангидрида метакриловой кислоты (ХАМК), растворенный в 40 мл хлороформа. Во время прикапывания ХАМК температура в реакторе не должна превышать $+5^{\circ}\text{C}$. После добавления ангидрида процесс ведется при комнатной температуре и перемешивании в течение 4–5 часов. После синтеза реакцию массу помещают в делительную воронку, нижний органический слой отбирают и дополнительно промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия (50 мл). Затем отгоняют хлороформ и перегоняют под вакуумом ДЭАПМА. Целевую фракцию собирают при $T = 115^{\circ}\text{C}$ и $P = 2$ мм. рт. ст. В результате получили 33,4 г мономера. Выход ДЭАПМА составил 67,5%.

Структуру полученных мономеров подтверждали с помощью ЯМР-спектроскопии на приборе Agilent DD2 400:

ДЭАПМА ^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3): δ 8,03 (с, 1H), 5,65 (с, 1H), 5,24 (с, 1H), 3,37 (к, 2H), 2,51 (м, 6H), 1,9 (с, 3H), 1,64 (м, 2H), 0,99 (т, 6H).

ДЭАПА ^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3): δ 7,97 (с, 1H), 6,16 (д, 1H), 6,02 (к, 1H), 5,53 (д, 1H), 3,37 (к, 2H), 2,48 (м, 6H), 1,63 (к, 2H), 0,99 (т, 6H).

Алкокси_{C12}олиго(этиленгликоль)₇метакрилат был получен этерификацией метакриловой кислоты смесью промышленных этоксилированных жирных спиртов (ООО «Завод синтанолов», Россия). Были использованы оксиэтилированные высшие спирты фракции C_{12} – C_{14} (массовое соотношение C_{12} : $\text{C}_{14} = 3,4:1$): АЛМ-7 с семью этиленгликолиевыми звеньями. Мономер синтезирован при температуре 120–125 $^{\circ}\text{C}$ в толуоле в присутствии п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора, а также ингибитора радикальной полимеризации (гидрохинона) по методике, описанной в [26].

Сополимеризацию проводили в органических растворителях (1,4-диоксан, толуол, изопропиловый спирт, N,N-диметилформамид) и воде при суммарной концентрации мономеров 20% масс. Начальные соотношения сомономеров составляли от 9:1 до 1:9. В качестве инициатора при полимеризации в органических растворителях использовался 2,2'-азобисизобутиронитрил, в воде – 4,4'-азо-ди(4-цианопентанат натрия), концентрация которых составляла 0,5 мас.% от суммарной концентрации мономеров в случае сополимеризации ДМАПМА и АОЭГМ, во всех других случаях концентрация инициатора составляла 1,0 мас.%. Температура синтезов составляла 70 $^{\circ}\text{C}$. Перед началом полимеризации реакцию смесь продували азотом в течение 15 мин для удаления растворенного кислорода. В ходе экспериментов методами хроматографии определяли текущие концентрации мономеров и по их расходу вычисляли составы образующихся сополимеров. Содержание (мет)акриловых амидов в реакционных смесях устанавливали методом газовой хроматографии на приборе «Хромос ГХ-1000» (Россия, г. Дзержинск) с использованием капиллярной колонки VB-1 (0,32 мм \times 30 м, температура испарителя и детектора 250 $^{\circ}\text{C}$). Содержание АОЭГМ устанавливали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе Shimadzu Prominence (Япония), оснащенном рефрактометрическим и УФ-детекторами с использованием колонки Kromasil C-18 (4,6 \times 250 мм), элюент – ацетонитрил, расход 0,9 мл/мин (55 $^{\circ}\text{C}$). Начальный состав сополимера определялся на участке конверсии до 10% мольн. Полимеры выделялись из реакционной смеси высаживанием в холодный гексан.

Для определения констант сополимеризации был использован метод Фэйнмана и Росса [27]. Дифференциальное уравнение сополимеризации, которое связывает состав образующегося при начальных конверсиях сополимера (m_1 , m_2 – содержание мономерных звеньев) с мономерным составом смеси (M_1 , M_2 – содержание

мономеров в исходной смеси) имеет вид:

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

или в линеаризованной форме:

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

где $f = m_1/m_2$; $F = M_1/M_2$; M_1 и M_2 – мольные доли мономеров в исходной смеси; m_1 и m_2 – мольные доли элементарных звеньев мономеров в сополимере; r_1 и r_2 – константы сополимеризации.

На основе полученных данных по динамике изменения состава сополимеров по мере роста конверсии по формуле (3) [28] вычислялись значения фактора композиционного неоднородности Φ (чем выше значение Φ , тем более неоднородным является сополимер).

$$\Phi = \sum_{i=1}^k \omega_i \cdot \alpha_i^2 - \left(\sum_{i=1}^k \omega_i \cdot \alpha_i \right)^2 \quad (3)$$

где α_i – средний состав сополимера на i -ом участке конверсии; ω_i – мольная доля сополимера, полученного на i -ом участке конверсии. Для расчетов использовались участки конверсии 0–33%, 34–66%, 67–100%.

Температуры фазовых переходов полимеров в водных растворах определяли методом турбидиметрии по положению максимума первой производной s -образной зависимости светопропускания растворов полимеров (1% масс.) от температуры [9]. Светопропускание измеряли с использованием колориметра КФК-2МП на длине волны 540 нм при скорости нагрева растворов 0,3°C/мин.

Полученные результаты

Для изучения особенностей сополимеризации аминоксодержащих замещенных амидов с различающимися по гидрофильно-гидрофобным свойствам сомономерами были проведены синтезы с различным соотношением мономеров и определены составы сополимеров при начальных степенях конверсии (до 10% мольн.). Синтез сополимеров проводили радикальной полимеризацией в таких растворителях, как 1,4-диоксан, толуол, изопропиловый спирт (ИПС), N,N-диметилформамид (ДМФА) и вода. Составы исходных мономерных смесей и сополимеров, полученных при начальных конверсиях, а также параметры линеаризованного уравнения по методу Фэйнмана и Росса, представлены в табл. 1.

В случае сополимеризации метакрилового ДЭАПМА с акриловыми т-БАА и ДЭАПА в диоксане найдено, что образующийся при начальных конверсиях полимер обогащен звеньями ДЭАПМА во всем исследованном интервале исходных соотношений мономеров, что можно видеть из диаграммы состава (рис. 2, кр. 1 и 2). При этом акриламид в паре с ДЭАПМА в диоксане проявляет большую активность (рис. 2, кр. 3).

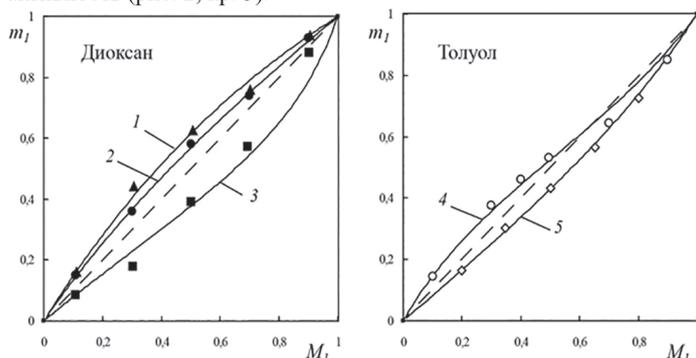


Рис. 2. Диаграммы мгновенного начального состава сополимеров (m_1) в зависимости от состава мономерной смеси (M_1) при сополимеризации в диоксане (1–3) и толуоле (4, 5) следующих пар мономеров: ДЭАПМА – т-БАА (1), ДЭАПМА – ДЭАПА (2), ДЭАПМА – АА (3), ДЭАПМА – ДЭАПА (4), ДМАПМА – АОЭГМ (5). Точки – экспериментальные данные, линии – рассчитанные с использованием найденных констант сополимеризации составы.

На основе полученных данных были определены относительные активности мономеров. На рис. 2 представлены экспериментальные значения состава сополимеров, а также полученные на основе найденных значений констант сополимеризации расчетные кривые

зависимости начального состава сополимера от состава исходной мономерной смеси. Во всех случаях расчетная кривая удовлетворительно описывает полученные экспериментальные данные, и найденные константы сополимеризации могут быть использованы для вычисления составов исследованных сополимеров. Найденные значения констант сополимеризации представлены в табл. 2, и для ДЭАПМА и АА они составили $r_{\text{ДЭАПМА}} = 0,36$ и $r_{\text{АА}} = 1,24$. Можно заключить, что молекулы АА более активно встраиваются в растущие макрорадикалы с концевыми группами обоих типов, а так как произведение констант $r_1 \cdot r_2$ имеет значение, меньшее единицы (0,45), в ходе сополимеризации ДЭАПМА и АА идет преимущественное образование статистического сополимера [29]. Для систем ДЭАПМА–т-БАА и ДЭАПМА–ДЭАПА образующийся в диоксане полимер содержит повышенное количество звеньев метакрилового мономера по сравнению с исходным мономерным составом при всех начальных соотношениях мономеров. Значения констант сополимеризации в диоксане для пар ДЭАПМА–т-БАА и ДЭАПМА–ДЭАПА составили $r_{\text{ДЭАПМА}} = 1,64$ и $r_{\text{т-БАА}} = 0,65$, $r_{\text{ДЭАПМА}} = 1,25$ и $r_{\text{ДЭАПА}} = 0,71$. Основываясь на значениях произведения $r_1 \cdot r_2$, близком к единице (1,07 и 0,88), можно заключить, что в ходе сополимеризации ДЭАПМА с т-БАА и ДЭАПА в диоксане образуется сополимер со случайным распределением звеньев мономеров [29].

Таблица 1. Состав мономерной смеси, сополимеров на начальных участках конверсии и параметры линеаризованного уравнения (3) метода Фэйнмана и Росса.

№	M_1	M_2	m_1	m_2	F	f	$(f-1)/F$	f/F^2
ДЭАПМА (1) – ДЭАПА (2) в диоксане								
1	0,11	0,89	0,15	0,85	0,12	0,17	-6,78	11,35
2	0,30	0,70	0,36	0,64	0,43	0,55	-1,03	2,95
3	0,50	0,50	0,58	0,42	1,01	1,39	0,38	1,35
4	0,70	0,30	0,74	0,26	2,37	2,80	0,76	0,50
5	0,90	0,10	0,93	0,07	8,94	12,85	1,33	0,16
ДЭАПМА (1) – т-БАА (2) в диоксане								
6	0,11	0,89	0,16	0,84	0,13	0,19	-6,38	12,12
7	0,31	0,69	0,44	0,56	0,44	0,79	-0,47	4,01
8	0,51	0,49	0,63	0,37	1,02	1,67	0,66	1,59
9	0,70	0,30	0,76	0,24	2,35	3,16	0,92	0,57
10	0,91	0,09	0,94	0,06	9,62	15,29	1,49	0,17
ДЭАПМА (1) – АА (2) в диоксане								
11	0,11	0,89	0,08	0,92	0,12	0,09	-7,55	6,40
12	0,30	0,70	0,18	0,82	0,44	0,22	-1,79	1,13
13	0,50	0,50	0,39	0,61	1,00	0,64	-0,36	0,63
14	0,69	0,31	0,57	0,43	2,26	1,34	0,15	0,26
15	0,90	0,10	0,88	0,12	9,24	7,33	0,69	0,09
ДЭАПМА (1) – ДЭАПА (2) в толуоле								
16	0,10	0,90	0,14	0,86	0,11	0,17	-7,48	13,71
17	0,30	0,70	0,38	0,62	0,43	0,60	-0,92	3,29
18	0,50	0,50	0,53	0,47	0,98	1,13	0,14	1,17
19	0,70	0,30	0,69	0,31	2,33	2,26	0,54	0,42
20	0,91	0,10	0,86	0,14	9,07	6,40	0,60	0,08
21	0,40	0,60	0,46	0,54	0,67	0,86	-0,21	1,93
ДМАПМА (1) – АОЭГМ (2) в толуоле								
22	0,80	0,20	0,73	0,27	4,01	2,66	0,41	0,17
23	0,65	0,35	0,56	0,44	1,87	1,30	0,16	0,37
24	0,50	0,50	0,43	0,57	1,00	0,76	-0,24	0,76
25	0,35	0,65	0,30	0,70	0,53	0,43	-1,07	1,54
26	0,20	0,80	0,16	0,84	0,25	0,20	-3,21	3,12

Таблица 2. Значения констант сополимеризации.

№	Система	Растворитель	r_1	r_2
1	ДЭАПМА–т-БАА	диоксан	1,64	0,65
2	ДЭАПМА–ДЭАПА	диоксан	1,25	0,71
3	ДЭАПМА–АА	диоксан	0,36	1,24
4	ДЭАПМА–ДЭАПА	толуол	0,76	0,59
5	ДМАПМА–АОЭГМ	толуол	0,67	1,22

В случае сополимеризации в толуоле ДЭАПМА с другим амминосодержащим замещенным акриламидом – ДЭАПА – диаграмма состава сополимера имеет азеотропную точку при 60% мольн. ДЭАПМА. До этого значения сополимер, образующийся при низких конверсиях, обогащен звеньями ДЭАПМА, а при больших содержаниях – звеньями его акрилового аналога. В целом, как можно видеть из рис. 2 (кр. 4), для данной полимеризационной системы обнаружены меньшие отклонения состава сополимера от мономерного, чем в случае сополимеров ДЭАПМА с АА и тБАА. Константы сополимеризации ДЭАПМА и ДЭАПА в толуоле были найдены равными $r_{ДЭАПМА} = 0,76$ и $r_{ДЭАПА} = 0,59$. Произведение относительных активностей $r_1 r_2 = 0,45$ при наличии точки азеотропности указывает на высокую степень чередования мономерных звеньев в образующемся полимере [29]. Такая картина наблюдается при превалирующем присоединении мономера к макрорадикалу с концевым звеном другого мономера.

Хотя, как было отмечено во введении, амминосодержащий метакриламид ДМАПМА не обладает выраженными термочувствительными свойствами, его часто используют в качестве сомономера для придания продукту полимеризации рН-чувствительных свойств. Было показано [30], что сополимеры ДМАПМА и алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов обладают термо- и рН-чувствительными свойствами в водных растворах, имеют нижнюю критическую температуру растворимости (НКТР), а также склонны к образованию мицеллярных структур. В связи с этим были проведены работы по исследованию кинетики сополимеризации ДМАПМА и АОЭГМ в толуоле, которые показали (рис. 2, кр. 5), что метакриловый эфир демонстрирует большую активность во всем исследованном диапазоне начальных соотношений мономеров, а найденные константы сополимеризации составили $r_{ДМАПМА} = 0,67$ и $r_{АОЭГМ} = 1,22$.

Для более подробного изучения эффекта растворителя, выявленного при сополимеризации ДЭАПМА и ДЭАПА в диоксане и толуоле, были проведены синтезы для данной пары мономеров при эквимольном начальном соотношении мономеров в ряду следующих растворителей: вода, ДМФА, ИПС. На рис. 3 представлены средние составы сополимеров на трех участках конверсии (0–33%, 33–66% и 66–100%), полученные в пяти растворителях. Чем больше средние составы отклоняются от пунктирной линии (среднего начального мономерного состава), тем выше композиционная неоднородность состава образующегося сополимера. Числовым выражением степени неоднородности состава полимера является фактор композиционной неоднородности Φ , представленный на рис. 3 вместе со значениями диэлектрической проницаемости чистых растворителей ϵ . Можно видеть, что полярность среды заметно влияет на степень однородности получаемого сополимера и на относительные активности мономеров. Переход от полярного растворителя с высоким значением диэлектрической проницаемости к неполярному снижает разницу в активностях ДЭАПМА и ДЭАПА и повышает композиционную однородность полимера.

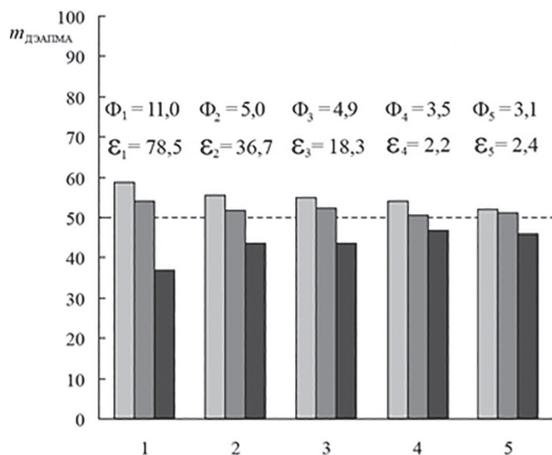


Рис. 3. Влияние растворителя на средний состав сополимеров, полученных на разных участках конверсии, при сополимеризации ДЭАПМА – ДЭАПА с исходным соотношением мономеров 1:1 (мольн.). Растворители: вода (1), ДМФА (2), ИПС (3), толуол (4), диоксан (5). Интервалы конверсии, %: 0–33 (светло-серый столбец), 33–66 (темно-серый столбец), 66–100 (черный столбец).

На рис. 4 на примере трех растворителей показано влияние полярности среды на активности мономеров и однородность состава сополимера при сополимеризации ДЭАПМА с АА (рис. 4, а) и тБАА (рис. 4, б). Как и для пары ДЭАПМА и ДЭАПА, наблюдается выраженный эффект растворителя, который в случае сополимеризации ДЭАПМА и тБАА вносит такой вклад, что способен кардинально поменять относительные активности сомономеров. Для всех исследованных полимеризационных систем увеличение полярности растворителя приводит к возрастанию относительной активности метакрилового ДЭАПМА по сравнению с акриловыми сомономерами.

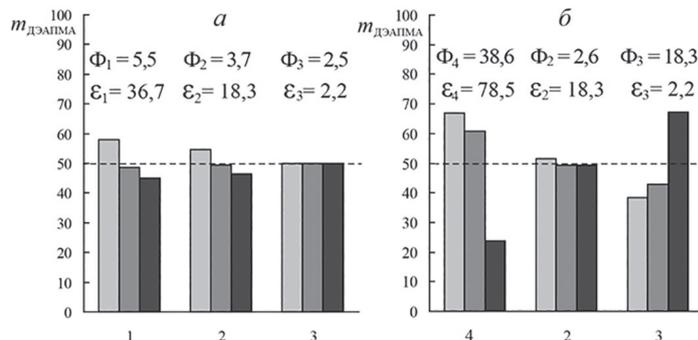


Рис. 4. Влияние растворителя на средний состав сополимеров ДЭАПМА с АА (а) и т-БАА (б), полученных при исходном соотношении мономеров 1:1. Растворители: ДМФА (1), ИПС (2), диоксан (3), вода (4). Интервалы конверсии, %: 0–33 (I), 33–66 (II), 66–100 (III).

Это открывает возможности по управлению относительными активностями мономеров и получению сополимеров с заданной композиционной однородностью состава.

В ходе исследований были проведены эксперименты по определению температур фазовых переходов в водных растворах синтезированных сополимеров при различных их концентрациях в воде. На рис. 5 представлены фазовые диаграммы для растворов полученных полимеров, связывающие температуры помутнения растворов с концентрацией полимера в них.

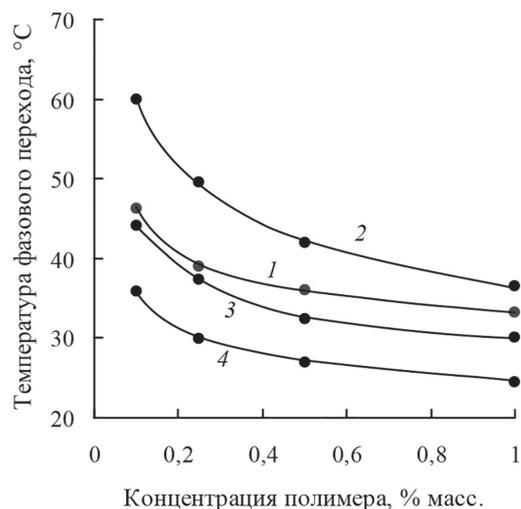


Рис. 5. Зависимости температур фазовых переходов от концентрации сополимеров (при мольном соотношении звеньев мономеров 1:1) в водных растворах: полиДЭАПМА (1), полиДЭАПМА-АА (2), полиДЭАПМА-ДЭАПА (3), полиДЭАПМА-тБАА (4).

Видно, что температура фазового перехода зависит как от состава сополимера, так и от концентрации полимера в растворе. В исследованной области концентраций температура фазового перехода снижается при увеличении концентрации полимера с выходом на плато, соответствующее значению НКТР. Сравнение положения бинодалей и значений НКТР полимеров показывает, что в целом зависимость НКТР от состава полимера соответствует представлениям о влиянии гидрофильно-гидрофобных свойств сомономеров: сополимер с гидрофильным АА имеет самые высокие температуры фазовых переходов, а сополимер с гидрофобным тБАА, напротив, имеет наиболее широкую температурную область нерастворимости. Однако кривая для сополимера ДЭАПМА–ДЭАПА также лежит несколько ниже кривой гомополимера ДЭАПМА, что

несколько неожиданно, с учетом различий в структурах мономеров, а именно наличием дополнительной метильной группы в молекуле ДЭАПМА по сравнению с ДЭАПА.

При этом следует отметить, что гомополимер ДЭАПМА и сополимер ДЭАПМА и ДЭАПА имеют НКТР вблизи температуры человеческого тела, что имеет существенное значение, когда речь идет о такой области применения стимулчувствительных полимеров, как целенаправленная и контролируемая доставка лекарственных веществ в организме человека.

Заключение

В ходе проведенных исследований было показано, что при сополимеризации N-[3-(диэтиламино)пропил]метакриламида с акриловыми амидами (АА, ДЭАПА, тБАА) относительной активностью мономеров можно управлять изменением полярности среды, благодаря чему возможно достигать требуемых значений композиционной однородности состава сополимеров. Во всех рассмотренных случаях увеличение полярности растворителя приводило к увеличению относительной активности метакрилового амида по сравнению с акриловым амидом. В паре N-[3-(диэтиламино)пропил]метакриламид – алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилат большей активностью при сополимеризации в толуоле обладает метакриловый эфир.

Полученные для пяти полимеризационных систем константы сополимеризации удовлетворительно описывают экспериментальные начальные составы сополимеров и могут быть использованы для предсказания состава и композиционной однородности продуктов полимеризации.

Исследования показали, что часть полученных полимеров имеет критические температуры растворения в воде (нижние критические температуры растворения), близкие к 36°C, варьирования которых в широких пределах можно достичь за счет изменения мономерного состава полимеров.

Благодарности

Представленные результаты финансово поддержаны в форме стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-4129.2021.4).

Литература

- Heitner H.I., Flocculating agents. In: Kroschwitz J.I., Howe-Grant M., editors. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. Vol. 11. New York (NY): Wiley; 2004. p. 623–647.
- Hagiopol C., Johnston J.W. (2012) Chemistry of modern papermaking. CRC Press. doi.org/10.1201/b11011.
- Wever D.A.Z., Picchioni F., Broekhuis A.A. Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure–property relationship in aqueous solution // Progress in Polymer Science, 2011. – V. 36. – I. 11. – P. 1558–1628.
- Herrero M., Bernal J., Velasco D., Elvira C., Cifuentes A. Connections between structure and performance of four cationic copolymers used as physically adsorbed coatings in capillary electrophoresis // J Chromatogr A, 2010. – V. 1217. – I. 48. – P. 7586–7592. doi: 10.1016/j.chroma.2010.09.063.
- Liu M., Chen Z., Yu S., Wu D., Gao C. Thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes with improved acid stability and chlorine resistance by coating N-isopropylacrylamide-co-acrylamide copolymers // Desalination, 2011. – V. 270. – I. 1–3. – P. 248–257. DOI: 10.1016/j.desal.2010.11.052.
- Aseyev V. Non-ionic Thermoresponsive Polymers in Water / V. Aseyev. – Berlin.: Heidelberg, 2010. – P. 89.
- Döring A., Birnbaum W., Kuckling D. Responsive hydrogels – structurally and dimensionally optimized smart frameworks for applications in catalysis, micro-system technology and material science // Chem. Soc. Rev., 2013. – 42. – P. 7391–7420. DOI: 10.1039/C3CS60031A.
- Gil E.S., Hudson S.M. Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates // Prog. Polym. Sci., 2004. – 29. – P. 1173–1222. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.08.003.
- Kuckling D. Stimuli-Responsive Polymer Systems // In: Polymer Science: A Comprehensive Reference, 2012. – P. 377–413. DOI: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00214-4.
- Schmitz S., Ritter H. Access to Poly{N-[3-(dimethylamino)propyl] (meth)acrylamide} via Microwave-Assisted Synthesis and Control of LCST-Behavior in Water // Macromol. Rapid Commun., 2007. – 28. – P. 2080–2083.
- Song Z., Wang K., Gao C., Wang S., Zhang W. A New Thermo-, pH-, and CO₂-Responsive Homopolymer of Poly[N-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamide]: Is the Diethylamino Group Underestimated? // Macromolecules, 2016. – V. 49. – P. 162–171.
- Caykara T., Birlik G. Synthesis and Network Parameters of Hydrophobic Poly(N-[3-(dimethylaminopropyl)]methacrylamide-co-lauryl acrylate) Hydrogels // Journal of Applied Polymer Science, 2006. – V. 101. – P. 4159–4166
- Das A., Mehndiratta M., Chattopadhyay P., Ray A.R. Prolonged Zero-Order BSA Release from pH-Sensitive Hydrogels of Poly(AA-co-DMAPMA) Having Rich Nano Through Micro Scale Morphology // Journal of Applied Polymer Science, 2010. – V. 115. – P. 393–403.
- Eke I., Elmas B., Tuncel M., Tuncel A. A new, highly stable cationic-thermosensitive microgel: Uniform isopropylacrylamide-dimethylaminopropylmethacrylamide copolymer particles // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2006. – 279. – P. 247–253.
- Jean B., Bokias G., Lee L.-T., Iliopoulos I., Cabane B. Microphase separation of cationic poly(N-isopropylacrylamide) copolymers in water: Effect of the migration of charges // Colloid Polym Sci, 2002. – 280. – P. 908–914.
- Mishra R.K., Ramasamy K., Majeed A.B.A. pH-Responsive Poly(DMAPMA-co-HEMA)-Based Hydrogels for Prolonged Release of 5-Fluorouracil // Journal of Applied Polymer Science, 2012. – V. 126. – P. E98–E107.
- Demirel G.B., Caykara T. Reentrant Phase Transition and Fast Responsive Behaviors of Poly{N-[3-(dimethylaminopropyl)] Methacrylamide} Hydrogels Prepared in Poly(ethylene glycol) Solutions // Journal of Applied Polymer Science, 2009. – V. 113. P. 547–552.
- Beatriz A. Pineda-Contreras, Fangyao Liu, Seema Agarwal. Importance of compositional homogeneity of macromolecular chains for UCST-type transitions in water: Controlled versus conventional radical polymerization // Journal Of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2014. – 52. – P. 1878–1884.
- Kamorin D.M., Rummyantsev M., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Kamorina S.I. Influences of monomer self-association on the radical solution homopolymerization of N-[3-(dimethylamino)propyl] (meth)acrylamide // J. Appl. Polym. Sci., 2016. – 134. – 44412. DOI: 10.1002/APP.44412.
- Kazantsev O.A., Samodurova S.I., Sivokhin A.P., Goncharova O.S., Kamorin D.M., Shirshin K.V., Orekhov D.V. Homopolymerization of higher alkyl (meth)acrylates and N-alkyl acrylamides in toluene: an effect of monomer self-organization // J Polym Res, 2013. – 20. – 52. DOI: 10.1007/s10965-012-0052-x.
- Kazantsev O.A., Samodurova S.I., Kamorin D.M., Rummyantsev M., Sivokhin A.P., Radical copolymerization of higher alkyl methacrylates with acrylic esters and amides in toluene: influence of monomer association on copolymer composition // J. Polym Res, 2016. – 23. – 89. DOI 10.1007/s10965-016-0991-8.
- Kazantsev O., Sivokhin A., Samodurova S., Orekhov D., Korotkova T. Copolymerization of amine-containing monomers and dodecyl (meth)acrylate in toluene: controlling compositional heterogeneity // Journal of Polymer Research, 2014. – V.21 – №2. DOI:10.1007/s10965-013-0353-8.
- Казанцев О.А., Сивохин А.П., Орехов Д.В., Каморин Д.М. Влияние условий синтеза на композиционную неоднородность сополимеров высших N-алкилакриламидов и бутил(мет)акрилата // Журнал прикладной химии, 2012. – Т. 85. – №5. – С. 805–812.
- Казанцев О.А., Самодурова С.И., Ширшин К.В., Сивохин А.П., Орехов Д.В., Каморин Д.М. Влияние условий синтеза на композиционную неоднородность сополимеров высших N-алкилакриламидов и додецил(мет)акрилата // Пластические массы, 2012. – №11. – С. 21–27.

25. Bezzaoucha F. New amphiphilic polyacrylamides: Synthesis and characterisation of pseudo-micellar organisation in aqueous media // *Eur Polym J.*, 2007. – V. 43. – P. 4440–4452.
 26. Orekhov D.V., Kamorin D.M., Simagin A.S. et al. Molecular brushes based on copolymers of alkoxy oligo(ethylene glycol) methacrylates and dodecyl(meth)acrylate: features of synthesis by conventional free radical polymerization // *Polymer Bulletin*, 2021. – 78. – 5833–5850. DOI: 10.1007/s00289-020-03390-2.
 27. Fineman M., Ross S. D. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization // *J. Polym. Sci.*, 1950. – V. 5. – №2. P. 259–265.
 28. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Ленинград: Химия, 1988.
 29. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Академия. 2010. 368 с.
 30. Каморин Д.М., Ширшин К.В., Симагин А.С., Каврова В.Д., Сак Ю.В., Тимченко Е.А. Растворные свойства амфифильных amino- и олигоэтиленгликольсодержащих метакриловых сополимеров // *Пластические массы*, 2021. – №11–12. – С. 40–42. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-40-42.
-