

© 1992 г. З. С. Нуркеева, Г. Г. Хазренова, Г. А. Мун

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЙНОЙ СОЛИ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Исследованы основные закономерности сополимеризации четвертичной аммонийной соли винилового эфира моноэтананоламина с N-винилпирролидоном. Показано, что для данной системы наблюдается «предел полимеризации». Определены константы сополимеризации для четвертичной аммонийной соли винилового эфира моноэтананоламина ($r_1=0,00\pm 0,02$) и для N-винилпирролидона ($r_2=11,60\pm 0,03$). Проведен полный статистический расчет внутримолекулярного распределения звеньев в сополимере. Методом спиновой ловушки определены абсолютные константы скорости присоединения иницирующего α -дианизопрониального радикала к указанным соединениям и показано, что различие в активности винильных связей этих мономеров невелико, следовательно низкая активность четвертичной аммонийной соли винилового эфира моноэтананоламина при сополимеризации в значительной степени объясняется малой реакционной способностью его растущего радикала.

Интерес, проявляемый в настоящее время к поликатионам различной структуры, обусловлен их большой научной и практической значимостью. Они широко применяются в качестве комплексонов, флокулянтов, пенообразователей, полимерных катализаторов и т. д. Многообразна их физиологическая активность (антигепариновая, бактерицидная, противоопухолевая и т. д.) [1]. Одним из наиболее плодотворных путей получения таких полимеров является полимеризация мономеров, имеющих в своей структуре заряженные группы [2–4]. В настоящей работе новые поликатионы, содержащие заряженные группы в боковых цепях, получены радикальной сополимеризацией четвертичной аммонийной соли винилового эфира моноэтананоламина (ЧАС) с N-винилпирролидоном (ВП).

ЧАС получали алкилированием винилового эфира моноэтананоламина водистым метилом в ацетоне. Структура и химический состав ЧАС $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$ подтвержден методами ИК-, ПМР-спектроскопии, данными элементного анализа. ИК-спектр: 1620 и 1640 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1205 cm^{-1} (C–O–C); 2760 cm^{-1} (N–CH₃); спектр ПМР (м. д.): =CH (6,9); =CH₂ (4,9); –CH₂–O (4,1); –N(CH₃)₃ (3,6). Кинетику сополимеризации в этаноле в присутствии ДАК (60°) исследовали методами гравиметрии, а также дилатометрии в вакуумированных дилатометрах (остаточное давление 0,1 Па). Изменение уровня жидкости в капилляре дилатометра регистрировали с помощью катетометра КМ-6 с точностью до $\pm 0,05$ мм. Смещение уровня жидкости на 1 мм соответствовало в условиях опытов образованию 0,2–1,5% полимера. Сополимеры очищали диализом, состав определяли по данным элементного анализа, а также методом кондуктометрического титрования противоионов полиэлектролита I⁻ нитратом серебра [5]. Методика работы со спиновой ловушкой, кинетический анализ и оценка точности полученных кинетических констант приведены в работе [6]. Расчет констант сополимеризации проводили на ЭВМ по разработанному авторами [7] методу линеаризации уравнения состава с использованием симметричных уравнений, позволяющих аналитически вычислять r_1 и r_2 с оценкой среднеквадратичных ошибок.

Кинетику сополимеризации ЧАС с ВП в этаноле исследовали для различных составов исходной мономерной смеси при начальных и глубоких

Сополимеризация ЧАС в ВП в этаноле
 ([ДАК] = $5 \cdot 10^{-3}$; [ЧАС+ВП] = 1 моль/л, 60°)

Состав исходной мономерной смеси, мол. %		Состав полимера, мол. %		[η] (0,5 моль/л KCl), дЛ/г
ЧАС	ВП	ЧАС	ВП	
30	70	3	97	0,45
40	60	6	94	0,42
50	50	8	92	0,28
60	40	9	91	0,20
70	30	11	84	0,16
80	20	12	88	0,10

степенях превращения. Из кинетических кривых, приведенных на рис. 1, видно, что увеличение содержания ЧАС в исходной мономерной смеси приводит к снижению общей скорости полимеризации, что указывает на меньшую активность ЧАС по сравнению с ВП. При этом в данной системе наблюдается явление так называемого предела полимеризации [8], т. е. увеличение продолжительности реакции не сопровождается повышением выхода сополимера после израсходования основной части более активного мономера. Составы сополимеров, выделенных на начальной степени превращения (до 8%), обогащены звеньями ВП по сравнению с составом исходной мономерной смеси (таблица); значения [η] сополимеров, измеренные в водных растворах KCl, имеют симбатно скорости реакции. Обработка данных таблицы приводит к следующим значениям констант сополимеризации: $r_1=0,00 \pm 0,02$ (ЧАС) и $r_2=11,60 \pm 0,03$ (ВП), $r_1 r_2=0$, что свидетельствует о весьма низкой активности ЧАС при сополимеризации. Очевидно, что в сополимере звенья ЧАС чередуются с блоками, состоящими из звеньев ВП, длина которых зависит от соотношения концентраций мономеров в исходной мономерной смеси.

Статистический анализ чередующихся структур, проведенный по методу Тоси [9], применяемому в случае, когда одна из констант сополимеризации равна нулю, в частности показал, что вероятность присоединения ВП к растущему радикалу ЧАС равна единице при любом составе исходной мономерной смеси. При увеличении содержания ЧАС в исходной мономерной смеси от 30 до 80 мол. %, количество звеньев ВП, приходящихся на одно звено ЧАС, меняется от 28 до 4. Вероятность присоединения ЧАС к радикалу роста ВП в этих условиях увеличивается от 0,04 до 0,26, а вероятность взаимодействия ВП со своим радикалом соответственно уменьшается от 0,96 до 0,74. Наиболее благоприятные условия для образования сополимера со строгим чередованием звеньев реализуются при содержании ЧАС в исходной мономерной смеси свыше 80 мол. %.

Для выяснения причин столь низкой активности ЧАС при сополимеризации с ВП использовали метод спиновой ловушки, позволяющий получать прямую количественную информацию о кинетике и механизме радикального процесса [6, 10, 11]. В качестве спиновой ловушки использовали 2-метил-2-нитропропан (МНП), способный к быстрому захвату короткоживущих радикалов с образованием стабильных спиновых аддуктов. Спектр ЭПР аддуктов зависит от структуры захваченных радикалов, что позволяет использовать этот метод для их идентификации. На рис. 2 в качестве примера приведен спектр ЭПР системы ЧАС — ДАК — МНП — этанол, в котором достаточно четко выделяются две группы линий: триплет ($a_N=15,2$ Э, $g=2,0058$ Э) и триплет дублетов ($a_N=14,2$ Э, $a_H^B=1,6$ Э, $g=2,0058$ Э). Триплет принадлежит аддукту МНП с α -цианизопропильным радикалом D^{\cdot} , возникающим при термоллизе ДАК; триплет дублетов отно-

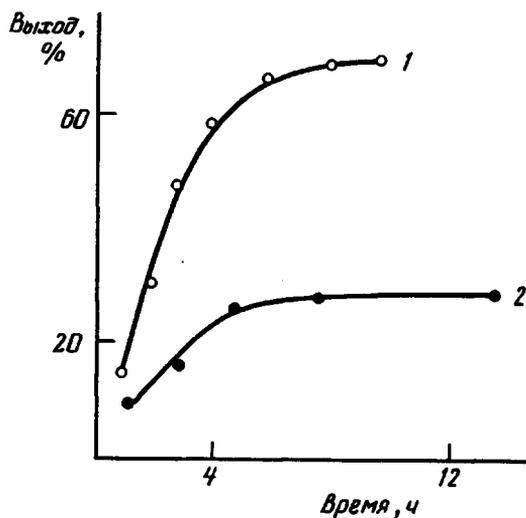


Рис. 1. Сополимеризация ЧАС в ВП в этаноле при 60°. [ЧАС+ВП]=1; [ДАК]= $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; [ЧАС]: [ВП]=30:70 (1) и 40:60 мол. % (2)



Рис. 2. Спектр ЭПР аддуктов МНП с α -цианизопронильным радикалом (1) и радикалом роста ЧАС (2) при 35°. Система ЧАС - ДАК - МНП - этанол. [ЧАС]=1,5; [МНП]= $2 \cdot 10^{-3}$ и [ДАК]= $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

сится к аддукту МНП с радикалом роста ЧАС, образующимся при присоединении D^{\cdot} к β -углеродному атому винильной связи мономера. Стабильность аддуктов и хорошее разрешение спектра ЭПР позволяет исследовать кинетику накопления обоих типов аддуктов МНП и оценить таким путем реакционную способность D^{\cdot} по отношению к различным мономерам [6]. Оказалось, что константы скорости присоединения D^{\cdot} к винильным связям ЧАС и ВП составляют $0,8 \cdot 10^2$ л/моль \cdot с и $2,3 \cdot 10^2$ л/моль \cdot с соответственно. Судя по этим данным, различие в активности двойных связей указанных мономеров невелико, следовательно низкая активность ЧАС при сополимеризации, видимо, объясняется малой реакционной способностью соответствующих радикалов роста.

Оценка нижней границы параметра $r_3=r_{21}/r_{12}$, проведенная по методу [8, 12], показывает, что константа перекрестного роста r_{12} присоединения мономера ВП к радикалу ЧАС по крайней мере на 2 порядка меньше соответствующей константы r_{21} взаимодействия ЧАС с радикалом ВП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефимов В. С., Гуллева Ж. Г., Меньшова Г. И., Зезин А. Б., Лакин К. М. // Фармакология и токсикология. 1974. № 6. С. 688.
2. Бунь Е. В., Шейнкер А. П., Телешов Э. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1347.
3. Кабанов В. А., Гончиев Д. А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М., 1975. С. 54.
4. Torchiev D. A., Malkanduev Ju. A., Janovsky Ju. G., Oppengeim V. D., Kabanov V. A. // Europ. Polymer J. 1989. V. 25. № 11. P. 1095.
5. Худякова Т. А., Крешков А. П. Кондуктометрический метод анализа. М., 1975. С. 184.
6. Голубев В. Б., Мун Г. А., Зубов В. П. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1987. Т. 28. № 6. С. 592.
7. Езрицкая А. И., Брохина А. Л., Роскин Е. С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
8. Хомутов А. М. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 8. С. 608.
9. Tosi C. // Makromolek. Chem. 1970. B. 138. S. 299.
10. Зубарев В. Е., Белевский В. Н., Бугаенко Л. Т. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 8. С. 1361.
11. Голубев В. Б., Мун Г. А., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 383.
12. Хомутов А. М. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 8. С. 1121.

Казахский государственный
университет им. С. М. Кирова,
Алма-Ата

Поступила в редакцию
11.07.91

УДК 541.64 : 547 (313.2+256.2)

© 1992 г. В. М. Рудаков, М. Г. Агладзе, П. Е. Матковский,
Е. Е. Колпакова, Ю. М. Казаков, Г. И. Давыдова

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ ДИАТОМИТОВ И ДРУГИХ ПРИРОДНЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРОД, АКТИВИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ

Установлено, что диатомиты и опоки, обработанные алюминийорганическими соединениями, являются катализаторами полимеризации этилена и по своей активности сравнимы в этом процессе с оксидными катализаторами. Изучено влияние температуры термообработки наполнителя, природы и концентрации алюминийорганических соединений, давления и температуры на кинетические закономерности суспензионной полимеризации этилена на поверхности высокодисперсных диатомитов и опок. По уровню физико-механических свойств полученные композиты относятся к материалам конструкционного назначения.

Минеральные наполнители натурального происхождения часто содержат переходные металлы (титан, ванадий, хром и другие) в количествах, достаточных для осуществления катализа процессов полимеризации этилена. Это подтверждено результатами работ [1—5], в которых изучена полимеризация этилена на поверхности частиц каолинов, активированных алюминийорганическими соединениями (АОС), с применением конституционных оксидов титана, ванадия и хрома в качестве основы катализаторов полимеризации.