

УДК 541.64:547.462.1

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 1999 г. А. И. Воробьева, Х. А. Гайсина, Е. В. Васильева, Ю. А. Прочухан

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 28.07.98 г.
Принята в печать 12.11.98 г.

Изучена радикальная сополимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой в водной среде в области малых конверсий. Исследована зависимость состава образующихся сополимеров от состава исходной смеси и определены эффективные константы сополимеризации: $r_1 = 0.44 \pm 0.01$ и $r_2 = 0.09 \pm 0.01$. Показано, что обычный для радикальной полимеризации первый порядок реакции по мономеру наблюдается лишь при концентрации, не превышающей 3.4 моль/л; при дальнейшем увеличении суммарной концентрации мономеров до 5 моль/л порядок реакции возрастает до 2.7. Найдены зависимости скорости реакции от соотношения мономеров в исходной смеси при проведении реакции в водной среде и в растворе метанола. Методом ЯМР ^{13}C установлена структура сополимеров.

Высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат одновременно катионные и анионные группы, обладая амфотерными свойствами, являются одним из перспективных классов полифункциональных полимеров. Полиамфолиты на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (ДМАХ) представляют интерес для различных областей промышленности и медицины [1–4]. Однако к настоящему времени имеется ограниченное число работ посвященных изучению кинетики реакций сополимеризации ДМАХ с мономерами, содержащими карбоксильные группы. Детально изучена сополимеризация ДМАХ лишь с акриловой кислотой [5].

В настоящей работе показана принципиальная возможность синтеза сополимеров ДМАХ с малеиновой кислотой (МК) в присутствии радикальных инициаторов, изучены относительные активности мономеров, кинетические закономерности сополимеризации в области малых конверсий и структура получаемых сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДМАХ получали из диметиламина и аллилхлорида по описанной методике [6]. Его чистоту контролировали элементным анализом, по содержанию двойных связей и с помощью ЯМР ^{13}C .

[7]. МК квалифицировали ч. д. а. очищали перекристаллизацией из ацетона, сушили в вакууме.

Персульфат калия квалифицировали ч. д. а. трижды перекристаллизовали из воды, сушили в вакууме. ДАК квалифицировали ч. д. а. трижды перекристаллизовывали из метанола, сушили в вакууме.

Метиловый спирт и ацетон очищали общепринятыми методами. Все используемые в работе реагенты после очистки имели табличные характеристики.

Кинетику сополимеризации изучали в водных и метанольных растворах в присутствии инициаторов в вакууме дилатометрическим и гравиметрическим методами. При достижении нужной степени конверсии реакцию прерывали охлаждением и последующим осаждением полимера. Очистку сополимеров проводили четырехкратным переосаждением из метанола в ацетон. Очищенные сополимеры сушили в вакууме при 323 К. Состав сополимеров находили по результатам элементного анализа и определения количества карбоксильных групп. Значения эффективных констант сополимеризации рассчитывали методами Майо–Льиса и Тюдеша–Келена. Характеристическую вязкость растворов сополимеров определяли методом вискозиметрии (вискозиметр Уббелоде).

Спектры ЯМР¹³C регистрировали на спектрометре фирмы "Bruker AM-300" с рабочей частотой 75.5 МГц с широкополосным подавлением по протонам и в режиме JMOD. Растворитель D₂O, внутренний стандарт 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфокислота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование сополимеризации ДМАХ с МК в области малых конверсий в водной среде в присутствии инициатора персульфата калия и в среде метанола в присутствии ДАК показало, что образующиеся сополимеры имеют статистическое распределение звеньев в цепи. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси при проведении реакции в водной среде представлена на рис. 1.

Видно, что на кривой состава сополимера имеется "азеотропная" точка в области 37 мол. %, где состав сополимера соответствует составу исходной мономерной смеси. Относительные активности ДМАХ (M_1) и МК (M_2), рассчитанные методами Майо-Льиса и Келена-Тюдеша, хорошо совпадают и имеют значения $r_1 = 0.44 \pm 0.01$ и $r_2 = 0.09 \pm 0.01$. Из этих данных следует, что ДМАХ является более активным сомономером, чем МК. Низкое значение произведения эффективных констант сополимеризации ($r_1 \cdot r_2 = 0.04$) свидетельствует о значительной тенденции сомономерных звеньев к чередованию.

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации ДМАХ с МК в области малых конверсий (не более 10%) показало, что с увеличением концентраций МК в исходной мономерной смеси скорость реакции снижается (рис. 2). Это имеет место как в водной среде, так и в среде метанола. Однако значения скоростей реакции во всем интервале исходных соотношений мономеров при проведении полимеризации в водной среде заметно выше, чем в метаноле.

В результате кинетических исследований установлено, что в изученной системе соблюдается обычный для радикальной полимеризации половинный порядок реакции по инициатору, указывающий на бимолекулярный механизм обрыва растущих цепей. При определении порядка реакции по мономеру (при их эквимольном соотношении) обнаружено, что первый порядок наблюдается лишь в области концентрации мономеров, не превышающей 3.4 моль/л. При дальнейшем увеличении суммарной концентрации мономеров до 5 моль/л порядок реакции возрастает до 2.7 (рис. 3). Указанные особенности сополимеризации ДМАХ с

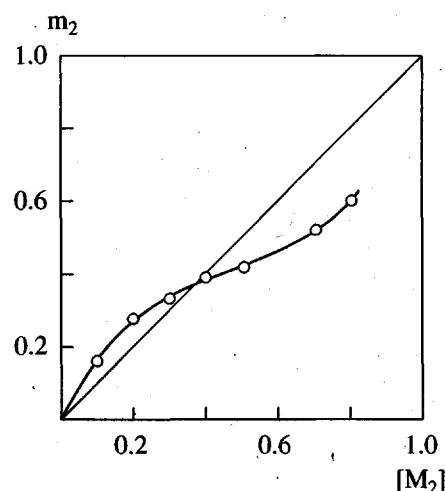


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров ДМАХ с МК от состава исходной смеси мономеров (M_2 и m_2 – мольные доли МК в исходной смеси и сополимера соответственно). $[M_1 + M_2] = 3.2$ моль/л, [персульфат калия] = 1.1×10^{-2} моль/л, $T = 363$ К.

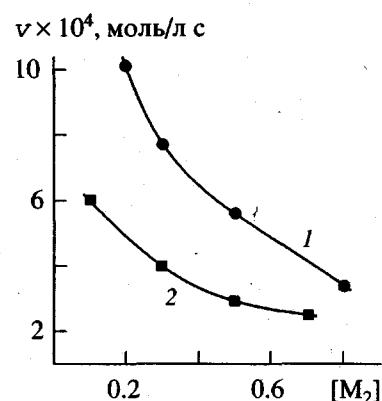


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации ДМАХ с МК (M_2) от состава исходной смеси мономеров. $[M_1 + M_2] = 3.2$ моль/л, $T = 353$ К. 1 – растворитель вода, [персульфат калия] = 1.1×10^{-2} моль/л; 2 – растворитель метанол, [ДАК] = $= 1.3 \times 10^{-2}$ моль/л.

МК свидетельствуют о сложном механизме реакции. Несомненно, что кроме донорно-акцепторных взаимодействий разнополярных сомономеров на протекание реакции определенное влияние оказывают (как это было показано рядом авторов при исследовании гомополимеризации ДМАХ) такие факторы, как высокие значения вязкости реакционной среды [8], электростатические взаимодействия реагирующих частиц (радикалов и мономеров) [9]. Низкое значение общей энергии активации процесса (62.7 ± 4 кДж/моль), определенной графическим методом из аррениусовской

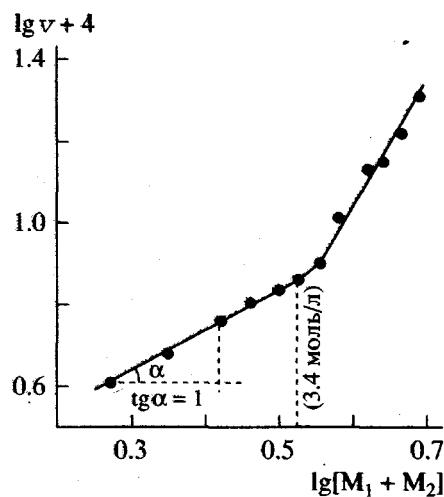


Рис. 3. Зависимость начальной скорости сополимеризации ДМАХ с МК в воде от общей концентрации мономеров. $[M_1] : [M_2] = 1 : 1$, [персульфат калия] = 1.1×10^{-2} моль/л, $T = 363$ К.

зависимости, является подтверждением влияния ассоциации сомономеров на протекание реакции.

Исследование строения образующихся сополимеров проводили методом ЯМР ^{13}C , сопоставляя экспериментальные спектры с расчетными в предположении об образовании ряда гипотетических структур цепи. Анализ значений хим. сдвигов сигналов и их мультиплетности свидетельствует о том, что сополимеризация ДМАХ с МК протекает с образованием пятичленных пирролидиневых структур; полученные результаты согласуются с известными данными по исследованию строения гомо- и сополимеров ДМАХ [5, 8].

Значение характеристической вязкости сополимеров ДМАХ с МК при различных соотношениях сомономерных звеньев в полимерной цепи

Соотношение звеньев ДМАХ к МК в сополимере	$[\eta]^*$, дL/г
0.73 : 0.27	0.13
0.66 : 0.34	0.10
0.59 : 0.41	0.07
0.51 : 0.49	0.04

* 0.4 N водный раствор NaCl, 298 K.

Сополимеры ДМАХ с МК представляют собой гигроскопичные вещества белого цвета, растворимые в воде и метаноле и не растворимые в других органических растворителях (ДМФА, ДМСО, МЭК, ТГФ и т.д.). Значения характеристической вязкости растворов сополимеров зависят от соотношения мономерных звеньев в полимерной цепи. Из представленных в таблице данных видно, что увеличение содержания звеньев МК в полимерной цепи приводит к значительному снижению характеристической вязкости сополимеров.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что ДМАХ вступает в реакцию радикальной сополимеризации с МК с образованием сополимеров со статистическим распределением сомономерных звеньев в полимерной цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бектуров Е.А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р.Э. Катионные полимеры. Алма-Ата: Наука, 1986.
- Топчиев Д.А., Капцов Н.Н., Гудкова Л.А., Кабанов В.А., Мартыненко А.И., Трушин Б.Н., Пархамович Е.С. А. с. 910664 СССР // Б. И. 1982. № 9. С. 91.
- Мицухиро Ф., Масааки М., Хидэтоши Ц. Пат. 51-27479 Япония // РЖХим. 1973. № 11. Т. 445 П.
- Varver F.S., Jula R.J., Hoover M.F. Pat. 3639208 USA // РЖХим. 1972. № 22C744П.
- Пархамович Е.С., Бояркина Н.М., Крючков В.В., Топчиев Д.А. // Тр. Кемеровского НИИхим. пром-сти. 1988. С. 79.
- Harada S., Arai K. Pat. 3585118 USA. 1971.
- Воробьев А.И., Васильева Е.В., Гайсина Х.А., Пузин Ю.И., Леплягин Г.В // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1663.
- Кабанов В.А., Топчиев Д.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 675.
- Reinisch G., Iaeger W., Hahn M., Wandrey Ch. // Int. Union Pure and Appl. Chem. 28th Macromol. Symp. Amherst, 1982. Р. 83 // РЖХим. 1983. № 4. С. 326.

Copolymerization of N,N-Dimethyl-N,N-diallylammonium Chloride with Maleic Acid

A. I. Vorob'eva, Kh. A. Gaisina, E. V. Vasil'eva, and Yu. A. Prochukhan

Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

Abstract—The radical copolymerization of N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride with maleic acid in an aqueous medium at small conversions was studied. The composition of the resulting copolymers versus the starting feed composition was investigated, and the effective reactivity ratios were determined ($r_1 = 0.44 \pm 0.01$ and $r_2 = 0.09 \pm 0.01$). It was shown that the first reaction order with respect to the monomer, which is typical of the radical polymerization, is observed only when the monomer concentration does not exceed 3.4 mol/l; as the total comonomer concentration is increased to 5 mol/l, the reaction order grows to 2.7. The dependence of the reaction rate on the comonomer ratio in the starting feed was studied for the copolymerization process carried out in an aqueous medium and in a methanol solution. The copolymer structure was determined by ^{13}C NMR spectroscopy.