

УДК 541.64:542.952

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

© 2002 г. А. И. Воробьева, Э. Р. Кутушева, Г. В. Леплянин,
Х. А. Гайсина, Ю. А. Прочухан

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

Поступила в редакцию 28.06.2001 г.
Принята в печать 18.10.2001 г.

Изучена радикальная сополимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акрилонитрилом, 4-винилпиридином и итаконовой кислотой в среде органических растворителей при малых конверсиях. Исследованы кинетические закономерности реакций, определены эффективные константы сополимеризации мономеров, установлен состав и изучены некоторые свойства сополимеров.

Гомополимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (ДМДАХ) хорошо изучена [1, 2]. Благодаря особенностям структуры, полидиметилдиаллиламмоний хлорид обладает рядом ценных свойств и находит широкое применение в качестве флокулянтов, коагулянтов, фиксаторов красок и т.п. [3, 4]. Еще более ценными свойствами обладают сополимеры ДМДАХ [5–8]. Однако сополимеризация ДМДАХ изучена лишь с ограниченным числом мономеров – акриламидом [9], акриловой и метакриловой кислотами [10], N-винилпирролидоном [11], двуокисью серы [12] и малениновой кислотой [13]. Процессы сополимеризации каждой пары мономеров отличаются друг от друга и часто не укладываются в рамки классических закономерностей радикальной полимеризации.

В настоящей работе приводятся результаты исследований сополимеризации ДМДАХ (M_1) с виниловыми мономерами (M_2): акрилонитрилом (АН), 4-винилпиридином (ВП), итаконовой кислотой (ИТК) и некоторых свойств сополимеров, которые могут представлять интерес для получения ионообменных смол, антибактериальных волокон и других областей использования. Изучение кинетических закономерностей сополимеризации этих систем позволяет также получить дополнительные сведения об активности ионогенных мономеров в реакциях радикальной полимеризации в зависимости от их строения.

E-mail: kraikin@anrb.ru (Воробьева Антонина Ивановна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДМДАХ синтезировали из диметиламина и аллилхлорида известным способом [14]. Чистоту контролировали элементным анализом, по содержанию двойных связей и методом ЯМР ^{13}C . Все используемые мономеры, инициатор, растворители после очистки общепринятыми методами по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

Кинетику сополимеризации изучали дилатометрическим методом в вакууме на начальных степенях превращения в растворе в присутствии ДАК. При достижении нужной степени конверсии полимеризацию прерывали охлаждением и последующим осаждением сополимера. Очистку сополимеров проводили четырехкратным пересаждением из растворителя в осадитель, подобранных индивидуально для каждой системы. Очищенные сополимеры сушили в вакууме до постоянной массы при 313–323 К. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа и содержанию функциональных групп.

Эффективные константы сополимеризации определяли методами Майо–Льюиса и Келена–Тюдеша, характеристическую вязкость $[\eta]$ сополимеров – методом вискозиметрии (вискозиметр Уббелоде). Среднечисленную молекулярную массу M_n сополимеров оценивали методом ИТЭК.

Дериватографические измерения проводили в атмосфере воздуха на дериватографе фирмы МОМ при скорости нагревания 5 град/мин.

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре "Bruker AM-300" (рабочая частота 75.5 МГц) с широкополосным подавлением по протонам и в режиме "моно-резонанса". Разрешение аналого-цифрового преобразователя 0.1 Гц. В качестве растворителя использовали ДМФА-d₇ (внутренний стандарт тетраметилсилан) для сополимеров ДМДАХ с АН, CD₃OD для сополимеров ДМДАХ с ВП и D₂O (внутренний стандарт 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфокислота – DSS) для сополимеров ДМДАХ с ИТК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от изученных ранее сополимеризационных систем ДМДАХ с N-винилпирролидоном, когда мольный состав сополимеров всегда строго соответствует составу исходной мономерной смеси [11], или с двуокисью серы, когда получаются чередующиеся сополимеры эквимольного состава независимо от соотношения сомономеров [12], сополимеризация ДМДАХ с АН, ВП и ИТК протекает с образованием статистических сополимеров, как в случае сополимеризации с акриловой (метакриловой) [10] и малеиновой [13] кислотами.

Зависимости состава сополимеров от состава исходных смесей и значения эффективных констант сополимеризации приведены на рис. 1 и в табл. 1. Видно, что во всех трех исследованных системах наиболее активным сомономером является виниловый мономер ($r_2 > r_1$). При сополимеризации ДМДАХ с АН (кривая 1) и ИТК (кривая 3) изотермы составов сополимеров имеют "азеотропные" точки, состав сополимера соответствует составу исходной мономерной смеси в области 64 и 54 мол.% соответственно. Для этих систем реак-

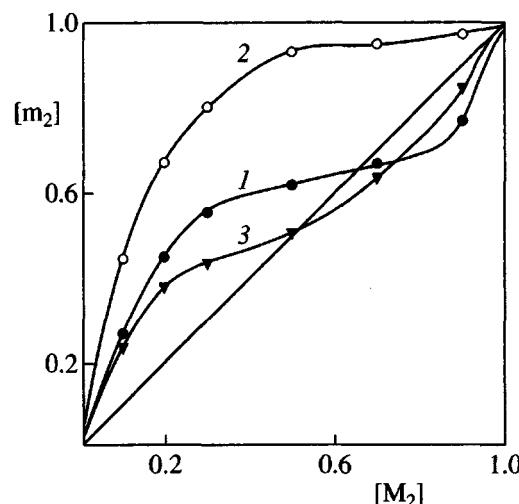


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров ДМДАХ с виниловыми мономерами от состава исходной смеси мономеров (M_2 и m_2 – мольные доли винилового мономера в исходной смеси и в сополимере соответственно). 1 – (M₁)–АН : [M₁ + M₂] = 4 моль/л, [ДАК] = 1.2 × 10⁻² моль/л, ДМСО, 343 К; 2 – (M₁)–ВП : [M₁ + M₂] = 3.5 моль/л, [ДАК] = 5.3 × 10⁻² моль/л, этанол; 343 К; 3 – (M₁)–ИТК : [M₁ + M₂] = 3 моль/л, [ДАК] = 1.7 × 10⁻² моль/л, метанол, 353 К.

ции между разнородными радикалами и мономерами протекают легче, чем между однородными. Значения произведений констант сополимеризации значительно меньшие единицы (табл. 1), что свидетельствует о тенденции сомономерных звеньев к чередованию, особенно в сополимерах ДМДАХ с АН.

Таблица 2. Значения характеристической вязкости и растворители для сополимеров ДМДАХ с виниловыми мономерами

M ₂	Мольная доля звеньев M ₂ в сополимере	[η], дл/г	Растворители для сополимеров
АН	0.22	0.65 (ДМСО, 298 К)	ДМСО, ДМФА
	0.32	0.89	
ВП	0.53	1.39	Метанол, хлороформ
	0.80	0.18 (метанол, 298 К)	
ИТК	0.91	0.25	Вода, метанол
	0.96	0.41	
	0.98	0.48	
	0.32	1.02 (0.4 N раствор NaCl в воде, 298 К)	
	0.37	0.98	
	0.42	0.37	

Таблица 1. Значения эффективных констант сополимеризации ДМДАХ с виниловыми мономерами

M ₂	r ₁	r ₂	r ₁ × r ₂	Условия сополимеризации
АН	0.02 ± 0.01	0.40 ± 0.05	0.008	ДМСО, ДАК, 343 К
ВП	0.17 ± 0.02	5.70 ± 0.20	0.969	Этанол, ДАК, 343 К
ИТК	0.28 ± 0.01	0.72 ± 0.05	0.202	Метанол, ДАК, 353 К

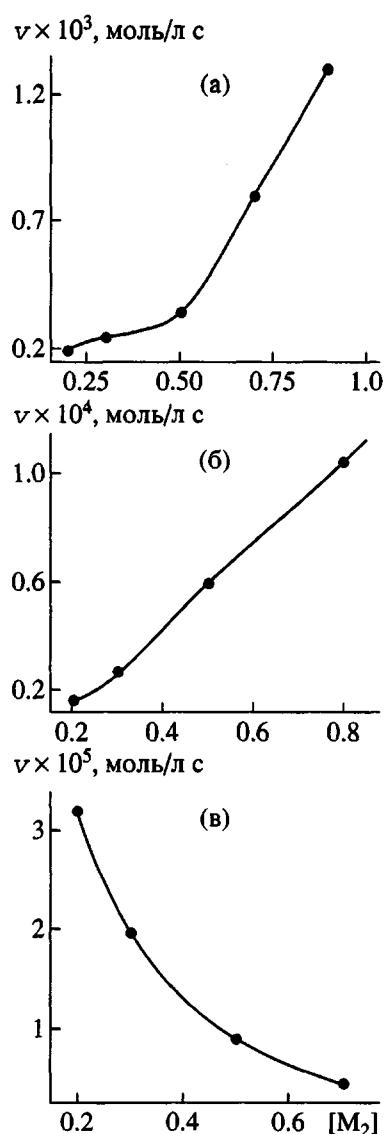


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации ДМДАХ с виниловыми мономерами от состава исходной смеси мономеров. а: $(M_1)-AH$, $[M_1 + M_2] = 4$ моль/л, $[DAK] = 1.2 \times 10^{-2}$ моль/л, ДМСО, 343 К. б: $(M_1)-VP$, $[M_1 + M_2] = 3.5$ моль/л, $[DAK] = 5.3 \times 10^{-2}$ моль/л, этанол, 343 К. в: $(M_1)-ITK$, $[M_1 + M_2] = 3$ моль/л, $[DAK] = 1.7 \times 10^{-2}$ моль/л, метанол, 353 К.

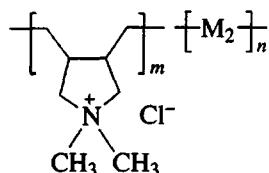
При сополимеризации ДМДАХ с ВП (кривая 2) виниловый мономер значительно активнее ДМДАХ (значение $r_2 \gg r_1$ и больше 1). В этом случае при всех исходных мольных соотношениях сомономеров образующиеся сополимеры обогащены звеньями винилового сомономера. Радикалы обоих сомономеров данной пары предпочтительно присоединяются к виниловому сомономеру, и склонности к чередованию сомономерных

звеньев не наблюдается (значение $r_1 \times r_2$ близко к единице).

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации ДМДАХ с АН и с ВП на начальных степенях превращения показало, что увеличение содержания винилового мономера в исходной смеси ведет к повышению скорости реакции (рис. 2а и 2б).

Обратная зависимость скорости сополимеризации при увеличении содержания винилового мономера в исходной смеси наблюдается при сополимеризации ДМДАХ с ИТК (рис. 2в). Из представленных данных видно, что скорости сополимеризации ДМДАХ с АН, ВП и ИТК имеют практически приемлемые значения в достаточно широком диапазоне соотношений мономеров в исходной смеси.

Анализ значений хим. сдвигов сигналов экспериментально полученных спектров ЯМР ^{13}C со-полимеров и расчетных структур, которые гипотетически могут реализоваться в результате со-полимеризации ДМДАХ с АН, ВП и ИТК, подтвердил данные, что ДМДАХ входит в полимерную цепь с образованием пирролидиниевых звеньев.



Растворимость, ММ и другие свойства сополимеров ДМДАХ зависят как от природы второго сомономера, так и от соотношения сомономерных звеньев в полимерной цепи (табл. 2). Сополимеры ДМДАХ с ВП при всех соотношениях сомономерных звеньев в макромолекуле растворяются в метаноле. При содержании звеньев ДМДАХ не более 25 мол.% сополимеры растворяются также в этаноле и хлороформе, а при содержании звеньев ДМДАХ 90 мол.% и более – в воде. Сополимеры ДМДАХ с ВП представляют собой олигомерные продукты с $M = (5.5-10.0) \times 10^3$. ММ сополимеров, а, следовательно, и значение $[\eta]$ возрастают с увеличением содержания ВП в сополимере. Повышение значений $[\eta]$ с увеличением содержания звеньев винилового мономера в макромолекуле наблюдается и для сополимеров с АН. В этом случае образующиеся сополимеры имеют значительно большую ММ, чем сополимеры ДМДАХ с ВП во всем интервале соотношений сомономерных звеньев в полимерной цепи.

Сополимеры ДМДАХ с ИТК растворяются в воде и метаноле при содержании звеньев ИТК в сополимере не более 50 мол.%, при дальнейшем увеличении содержания ИТК растворимость сополимеров значительно снижается при одновременном уменьшении ММ сополимеров. Вязкость водных растворов сополимеров ДМДАХ с ИТК при разбавлении растет, т.е. наблюдается "полиэлектролитный" эффект. Для подавления полиелектролитного эффекта $[\eta]$ сополимеров определяли в 0,4 N водном растворе NaCl. Температура начала интенсивного разложения полученных сополимеров ДМДАХ лежит в области 440–445 К.

Авторы благодарят Е.В. Васильеву (ИОХ УНЦ РАН) за проведение спектральных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wandrey Ch., Jaeger W., Reinisch G. // Acta Polymeric. 1981. V. 32. P. 197.
2. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 675.
3. Negi Y., Harada T., Ishizuka O. Pat. 7001457 Jpn. 1970 // Chem. Abstrs. 1970. V. 72. 91003d.
4. Крючков В.В., Амбург Л.А., Пархамович Е.С., Бояркина Н.М. // Пласт. массы. 1987. № 8. С. 22.
5. Ueda T. Pat. 0109776 Jpn. 1989 // Chem. Abstrs. 1989. V. 111. 41685f.
6. Топчиев Д.А., Капцов Н.Н., Гудкова А.А., Кабанов В.А., Мартыненко А.И., Трушин Б.Н., Пархамович Е.С. А.с. 910664 СССР // Б.И. 1982. № 9. С. 91.
7. Топчиев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Гудкова Л.А., Кабанов В.А., Карапутадзе Т.М., Кириш Ю.Э., Галаев И.Ю. А.с. 1587056 СССР // Б.И. 1990. № 31. С. 113.
8. Шаульский Ю.М., Леплянин Г.В., Воробьева А.И., Сысоева Л.Б., Фахретдинов Р.Н., Марванов Р.М., Джемилев У.М., Толстиков Г.А. А.с. 1495339 СССР // Б.И. 1989. № 27. С. 106.
9. Wandrey Ch., Jaeger W. // Acta Polymeric. 1985. V. 36. № 2. P. 100.
10. Пархамович Е.С., Бояркина Н.М., Крючков В.В., Топчиев Д.А. // Тр. Кемеровского НИИ хим. промсти, 1988. С. 79.
11. Топчиев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Тимофеева Л.М., Оппенгейм В.Д., Шашков А.С., Драпкина А.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1242.
12. Воробьева А.И., Васильева Е.В., Гайсина Х.А., Пузин Ю.И., Леплянин Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1663.
13. Воробьева А.И., Гайсина Х.А., Васильева Е.В., Прочухан Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 726.
14. Harada S., Arai K. Pat. 3585118 USA. 1971.

Copolymerization of N,N-Dimethyl-N,N-diallylammonium Chloride with Vinyl Monomers

A. I. Vorob'eva, E. R. Kutusheva, G. V. Leplyanin, Kh. A. Gaisina,
and Yu. A. Prochukhan

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

Abstract—The free-radical copolymerization of N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride with acrylonitrile, 4-vinylpyridine, and itaconic acid in organic solvents at a low conversion was studied. The reaction kinetics was studied, the effective reactivity ratios were determined, and the composition and properties of the resulting copolymers were evaluated.