

УДК 541.64:547(424+34)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С ВИНИЛ-2-ГИДРОКСИЭТИЛСУЛЬФИДОМ И ВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ¹

© 2004 г. А. И. Воробьева*, С. А. Онина*, И. Д. Мусина*, С. В. Колесов*,
Р. Р. Муслухов*, Л. Н. Паршина**, Л. А. Опарина**, Б. А. Трофимов**, Ю. Б. Монаков*

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

**Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 22.05.2003 г.
Принята в печать 29.09.2003 г.

Изучена радикальная сополимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с винил-2-гидроксиэтилсульфидом и виниловым эфиrom этиленгликоля в среде метанола при малых конверсиях. Исследованы кинетические закономерности процесса, определены эффективные константы сополимеризации мономеров, методом ЯМР¹³C изучена структура сополимеров. Отмечена высокая склонность сополимеров к чередованию в реакции с участием серосодержащего мономера; сополимеры на основе винилового эфира этиленгликоля имеют в своем составе блочные фрагменты.

Водорастворимые полимеры находят широкое применение в различных областях промышленности, сельского хозяйства, медицине. Их использование в процессах водоподготовки, очистки промышленных сточных вод, фармацевтической промышленности и т.д. связано с решением проблем синтеза новых полифункциональных полимеров с комплексом заданных свойств. В этом плане особый интерес представляет получение полимеров на основе выпускаемого в промышленности N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (МААХ). К настоящему времени изучена сополимеризация МААХ с мономерами, содержащими различные функциональные группы – акриламидом [1], акриловой [2], итаконовой [3], малеиновой [4] кислотами, N-винилпирролидоном [5], 4-винилпиридином [3], SO₂ [6]. В частности, сополимеры МААХ с SO₂ выпускаются в промышленном масштабе и используются в качестве флокулянтов, электролитов в гальванотехнике, структураторов почв и т.д.

Цель настоящей работы – исследование радикальной сополимеризации МААХ с винил-2-гидроксиэтилсульфидом (ВГЭС) и его кислородсо-

держащим аналогом – виниловым эфиrom этиленгликоля (ВЭЭГ). Введение сульфидной серы в состав полимеров на основе МААХ значительно повысит их флокулирующие свойства в отношении различных солей металлов, что является важным при очистке сточных вод различных производств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МААХ (M₁) синтезировали из диметиламина и хлористого аллила по методике [7]. Чистоту контролировали элементным анализом, по содержанию двойных связей и методом ЯМР¹³C.

ВГЭС получали винилированием 2-меркаптоэтанола ацетиленом по методике [8]; T_{кпп} = 347–348 K (9 мм рт. ст.), n_D²⁰ = 1.5220.

ВЭЭГ синтезировали винилированием этиленгликоля ацетиленом [9]; T_{кпп} = 335 K (30 мм рт. ст.), n_D²⁰ = 1.4360. Чистоту виниловых сомономеров (M₂) контролировали методами ГЖХ, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Сополимеризацию проводили в растворе в метаноле (вакуум, инициатор ДАК). Инициатор,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда поддержки ведущих научных школ (грант НШ-728.2003.3).

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

растворители после очистки общепринятыми методами по своим характеристикам соответствовали литературным данным. Кинетику процесса изучали на начальных степенях превращения гравиметрическим методом при суммарной концентрации сомономеров 2–5 моль/л, $[ДАК] = (0.54 \times 10^{-3}) - (1.63 \times 10^{-2})$ моль/л в интервале 333–363 К. При достижении определенной степени конверсии полимеризацию прерывали охлаждением и последующем осаждением в ацетон. Сополимеры очищали трехкратным переосаждением из растворов в осадитель. Очищенные сополимеры сушили в вакууме до постоянной массы при 323 К. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа. Эффективные константы сополимеризации определяли методами Майо–Льюиса и Келена–Тюдеша. Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли методом вискозиметрии (вискозиметр Уббелоде, 1 N водный раствор NaCl, 298 К). Вязкость водных растворов сополимеров при разбавлении растет, т.е. наблюдается “полиэлектролитный” эффект. Для подавления этого эффекта $[\eta]$ сополимеров определяли в 1 N водном растворе NaCl.

Дериватографические измерения осуществляли в атмосфере воздуха на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ при скорости нагревания 5 град/мин.

Термомеханические испытания проводили на порошкообразных образцах, спрессованных в таблетки; давление прессования 185 МПа, время прессования 5 мин. Измерения осуществляли методом постоянного нагружения образцов при равномерном подъеме температуры со скоростью 2.5 град/мин.

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре “Bruker AM-300” (рабочая частота 75.47 МГц). В качестве растворителей использовали D_2O ; внутренним стандартом служил 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфокислота. ИК-спектры записывали на спектрометре “Specord IR-75” в микрослое. ГЖХ-анализ выполняли на приборе ЛХМ-80, детектор по теплопроводности, газ-носитель гелий (расход 2 л/ч), колонка 3000×3 мм, жидкую фазу Siloxane DS-550, 5% на носителе Chromaton N-AW-HMDS, температура анализа 373 К.

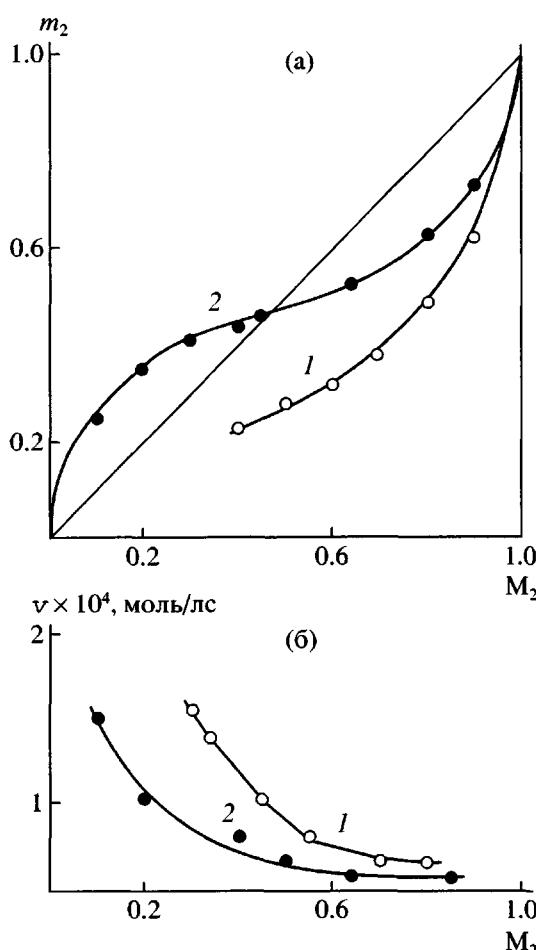


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров (а) и начальной скорости сополимеризации (б) МААХ с ВЭЭГ (1) и ВГЭС (2) от состава исходной смеси мономеров. M_2 и m_2 – мольные доли винилового мономера в исходной смеси и в сополимере соответственно. $[M_1 + M_2] = 3.2$, $[ДАК] = 1.63 \times 10^{-2}$ моль/л, метанол, 343 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что МААХ легко вступает в сополимеризацию с ВГЭС и ВЭЭГ с образованием сополимеров со статистическим распределением звеньев в макромолекуле.

Таблица 1. Значения эффективных констант сополимеризации МААХ с ВЭЭГ и ВГЭС (M_2) ($[M_1 + M_2] = 3.2$, $[ДАК] = 1.63 \times 10^{-2}$ моль/л, метанол, 343 К)

M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$
ВЭЭГ	1.50 ± 0.05	0.18 ± 0.02	0.27	0.67
ВГЭС	0.21 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.014	4.76

Таблица 2. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C сополимеров МААХ с ВГЭС и ВЭЭГ

Структура	Сигналы атомов С, м.д.											
	C ₁	C _{1'}	C ₂	C _{2'}	C ₃	C _{3'}	C ₄	C _{4'}	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
	триплет	дублет		триплет		квартет		триплет	дублет	триплет		
	69.92 цис	70.03 транс	37.29 цис	42.07 транс	25.12 цис	32.07 транс	58.61 транс	52.69 50.99 цис	30.05	35.52	29.98	59.61
	73.96 транс	72.77 цис	46.41 транс	37.18 цис	31.49 транс	25.03 цис	57.33 транс	54.99 57.07 цис	30.74	84.26 81.64	72.90	63.44

Зависимости состава сополимеров от состава исходных смесей и значения эффективных констант сополимеризации приведены на рис. 1а и в табл. 1. Из представленных данных видно, что МААХ является более активным сомономером по сравнению с ВГЭС и ВЭЭГ. Значения эффективных констант сополимеризации свидетельствуют о том, что при взаимодействии с МААХ реакционная способность ВГЭС выше, чем ВЭЭГ. Это, вероятно, связано с наличием у атома серы *d*-орбитали и, как следствие, с меньшей склонностью атома серы вступать в сопряжение с двойной связью, на что указывает и более высокое значение для ВГЭС фактора резонансной стабилизации $Q \sim 0.3$ (определен методом Алфрея–Прайса), чем для ВЭЭГ, значение Q для которого равно 0.08 [10]. Полученные данные согласуются с исследованиями авторов работы [11] по сополимеризации алкилвинилсульфидов и алкилвиниловых эфиров, в которой также отмечалась более высокая активность серосодержащих аналогов. Более низкое значение произведения констант сополимеризации ($r_1 r_2 = 0.014$) для системы МААХ–ВГЭС свидетельствует о высокой тенденции сомономерных звеньев к чередованию по сравнению с системой МААХ–ВЭЭГ ($r_1 r_2 = 0.27$).

В результате кинетических исследований установлено, что в изученных системах наблюдается обычный для радикальной полимеризации поря-

док по инициатору, равный 0.5, что указывает на бимолекулярный механизм обрыва растущих цепей. Обнаружено, что порядки реакции по сумме мономеров (при их эквимольном соотношении) для систем МААХ–ВГЭС и МААХ–ВЭЭГ равны 1.8 и 1.9 соответственно. Необычно высокие значения порядка реакций по мономеру, вероятно, связаны с низкими значениями константы скорости реакции обрыва ввиду высокой вязкости, присущей полимеризационным системам с участием МААХ даже на начальных стадиях превращения. Не исключено также повышение константы скорости реакции роста цепи в результате электростатических взаимодействий полярных реагирующих частиц (растущего радикала и молекулы мономера). Подобное явление отмечено в работах [12, 13] по исследованию гомополимеризации МААХ. Изучение кинетических закономерностей показало, что с увеличением концентрации винилового сомономера в исходной мономерной смеси скорость сополимеризации снижается (рис. 1б), причем при одном и том же соотношении мономеров скорость сополимеризации в системе МААХ с ВЭЭГ несколько выше, чем с ВГЭС. Из представленных данных видно, что скорость сополимеризации имеет вполне приемлемые значения в широком диапазоне соотношений мономеров в исходной смеси. Значения эффективной энергии активации МААХ с

Таблица 3. Значения характеристической вязкости (1 N водный раствор NaCl, 298 K) и растворители для сополимеров МААХ с ВЭЭГ и ВГЭС

M ₂	Мольная доля звеньев M ₂ в сополимере	[η], дл/г	Растворители
ВЭЭГ	0.25	0.14	Вода
	0.30	0.10	Метанол
	0.55	0.05	
ВГЭС	0.25	0.59	Метанол
	0.40	0.74	Вода (до 40% ВГЭС)

ВГЭС и ВЭЭГ составляют 95.5 и 94.9 кДж/моль соответственно и находятся в пределах, свойственных для радикальной полимеризации при вещественном инициировании.

Анализ спектров ЯМР ¹³C сополимеров показывает, что МААХ входит в полимерную цепь с образованием циклонинейных пирролидиниевых звеньев (табл. 2). В спектре сополимера МААХ с ВГЭС отсутствуют сигналы, соответствующие гомополимеру МААХ [5], а также гомополимеру ВГЭС [14], что свидетельствует о высокой склонности сомономерных звеньев к чередованию. Спектральные параметры сополимеров МААХ с ВЭЭГ указывают на присутствие блочных фрагментов гомополимеров МААХ в полимерной цепи.

Сополимеры представляют собой белые гигроскопичные порошки, растворимые в воде и метаноле и не растворимые в ДМСО, ацетоне, хлорсодержащих углеводородах, бензоле, этилацетате и других растворителях (табл. 3).

Обнаружено, что вязкостные характеристики сополимеров МААХ с ВГЭС значительно выше, чем сополимеров с ВЭЭГ. При этом в системе МААХ с ВЭЭГ при увеличении содержания винилового сомономера значения [η] уменьшаются, а для сополимеров с ВГЭС наблюдается обратная зависимость.

На термомеханических кривых сополимеров имеется два температурных перехода. При эквимольном соотношении мономерных звеньев в сополимерах температура стеклования лежит в области 320–330 K, температура текучести – 345–350 K. Термогравиметрический анализ пока-

зал, что температура начала интенсивного разложения сополимеров находится в области 480 K.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wandrey Ch., Jaeger W. // Acta Polymérica. 1985. B. 36. № 2. S. 100.
2. Пархамович Е.С., Бояркина Н.М., Крючков В.В., Топчиев Д.А. // Тр. Кемеровского НИИ хим. пром-сти, 1988. С. 79.
3. Воробьев А.И., Кутушева Э.Р., Леплянин Г.В., Гайсина Х.А., Прочухан Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 5. С. 868.
4. Воробьев А.И., Гайсина Х.А., Васильева Е.В., Прочухан Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 726.
5. 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.
6. Воробьев А.И., Васильева Е.В., Гайсина Х.А., Пузин Ю.И., Леплянин Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1663.
7. Harada S., Arai K. Pat. 3585118 USA. 1971.
8. Амосова С.В., Атавин А.С., Трофимов Б.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 3. С. 619.
9. Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. М.: Наука, 1981.
10. Жубанов Б.А., Шайхутдинов Е.М., Осадчая Э.Ф. Простые виниловые эфиры в реакциях радикальной полимеризации. Алма-Ата: Наука, 1985. С. 160.
11. Inoue H., Otsu T. // Makromol. Chem. 1971. B. 148. S. 251.
12. Wandrey Ch., Jaeger W., Reinisch G. // Acta Polymérica. 1981. B. 32. № 4. S. 197.
13. Топчиев Д.А., Нажметдинова Р.Т., Карташевский А.И., Нечаева А.В., Кабанов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2232.
14. Воробьев А.И., Онина С.А., Муслюхов Р.Р., Колесов С.В., Паршина Л.Н., Хилько М.Я., Трофимов Б.А., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 4. С. 700.

Copolymerization of N,N-Dimethyl-N,N-diallylammonium Chloride with Vinyl-2-hydroxyethyl Sulfide and Ethylene Glycol Vinyl Ether

A. I. Vorob'eva*, S. A. Onina*, I. D. Musina*, S. V. Kolesov*, R. R. Muslukhov*,
L. N. Parshina**, L. A. Oparina**, B. A. Trofimov**, and Yu. B. Monakov*

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

**Favorsky Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia

Abstract—The free-radical copolymerization of N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride with vinyl-2-hydroxyethyl sulfide and ethylene glycol vinyl ether in a methanol solution at low conversions was investigated. The kinetics of the process was examined, the effective reactivity ratios were determined, and the structure of copolymers was studied by ^{13}C NMR spectroscopy. It was demonstrated that copolymers produced by reactions involving the sulfur-containing monomer show a high tendency of toward alternation; copolymers based on ethylene glycol vinyl ether were shown to contain block units.