

УДК 541.64:547.315.3

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С ВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ¹

© 2007 г. А. И. Воробьёва*, Д. Р. Сагитова**, Г. Р. Садыкова*,
Л. Н. Паршина***, Б. А. Трофимов***, Ю. Б. Монаков*,**

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

**Уфимская государственная академия экономики и сервиса
450078 Уфа, ул. Чернышевского, 145

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

Поступила в редакцию 12.07.2006 г.
Принята в печать 07.10.2006 г.

Радикальная сополимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (M_1) с виниловым эфиrom этиленгликоля (M_2) в водной среде протекает с высокими скоростями с образованием статистических сополимеров. Значения эффективных констант сополимеризации, равные $r_1 = 2.18$, $r_2 = 0.01$, свидетельствуют, что АМАХ является более активным сополимером. Суммарный порядок реакции по сомономерам равен 2.4; по инициатору – 0.5; эффективная энергия активации 97.4 ± 2 кДж/моль. M_1 вступает в сополимеризацию по обеим двойным связям с формированием через стадию циклизаций пирролидиниевых структур в цепи.

Водорастворимые полимеры на основе N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (АМАХ) имеют важное практическое значение. Гомополимер и ряд сополимеров АМАХ выпускают в промышленном масштабе; они находят широкое применение в качестве флокулянтов, электролитов в гальванотехнике, структурирователей почв, лечебных препаратов в животноводстве, додубливающих реагентов в кожевенных производствах и т.д. [1–4]. Определенный интерес могут представлять также сополимеры АМАХ с виниловым эфиrom этиленгликоля (ВЭЭГ), поскольку полимеры на его основе обладают дезинтоксикационной и высокой пленкообразующей активностью, а также адгезией к различным материалам [5]. Ранее сополимеризация АМАХ с ВЭЭГ была изучена в растворе в метаноле [6]. С учетом возможного применения указанных сополимеров в виде водных растворов представлялось интересным выяснить возможность протекания реакции в водной среде – в более технологичных услови-

ях, а также сопоставить полученные данные с результатами при проведении реакции в метаноле [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АМАХ (M_1) синтезировали из диметиламина и хлористого аллила по методике [7]. Чистоту контролировали элементным анализом, по содержанию двойных связей и методом ЯМР ^{13}C . Виниловый эфир этиленгликоля синтезировали винилированием этиленгликоля ацетиленом по методике [8]; $T_{\text{кип}} = 62^\circ\text{C}$ (30 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1.4360$. Чистоту контролировали методами ГЖХ, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Ацетон для синтеза АМАХ квалификации о.с.ч. перегоняли над свежепрокаленным K_2CO_3 ($T_{\text{кип}} = 56^\circ\text{C}$).

Инициатор – персульфат калия, а также используемые для переосаждения сополимеров метанол и ацетон после очистки общепринятыми методами по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда поддержки ведущих научных школ (грант НШ-9342.2006.3).

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).

Сополимеризацию изучали в водном (бидистиллят) растворе в вакууме в присутствии персульфата калия на начальных степенях превращения гравиметрическим методом при суммарной концентрации мономеров 1.00–3.55 моль/л, [персульфат калия] = $(1.25\text{--}1.75) \times 10^{-2}$ моль/л в температурном интервале 55–80°C. При достижении определенной степени конверсии полимеризацию прерывали охлаждением и последующим осаждением в ацетон. Очистку сополимеров проводили трехкратным переосаждением из метанольных растворов в ацетон. Очищенные сополимеры сушили в вакууме до постоянной массы при 50°C. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Эффективные константы сополимеризации рассчитывали методами Майо–Льюиса и Келена–Тюдеша.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли методом вискозиметрии (вискозиметр Уббелоде, 1 N водный раствор NaCl, 25 ± 0.01°C).

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре “Bruker AM-300” с рабочей частотой 75.5 МГц с широкополосным подавлением по протонам и в режиме JMOD. В качестве растворителей использовали CD_3OD и D_2O ; внутренний

стандарт – тетраметилсилан и 2,2-диметил-2-цилапентан-5-сульфокислота соответственно. 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 $100 \pm 1^\circ\text{C}$.

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 выполняли методом постоянного нагружения образцов при равномерном подъеме температуры со скоростью 2.5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что сополимеризация АМАХ (M_1) с ВЭЭГ (M_2) в водной среде протекает с образованием сополимеров со статическим распределением мономерных звеньев в макроцепи. Состав сополимеров в зависимости от состава исходной смеси представлен ниже.

M_1 , мол. доли	0.95	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10
m_1 , мол. доли	0.90	0.84	0.80	0.79	0.77	0.75	0.71	0.66	0.60	0.52

Попытки определить эффективные константы сополимеризации во всем интервале соотношений мономеров известными методами (Майо–Льюиса, Келена–Тюдеша и Файнемана–Росса) были безуспешными. Оказалось, что известное уравнение сополимеризации, используемое для расчета эффективных констант сополимеризации, для исследуемой системы приемлемо только при содержании АМАХ в исходной мономерной смеси не более 50 мол. %. В указанной области соотношений мономеров значения эффективных констант сополимеризации, определенные методами Майо–Льюиса и Келена–Тюдеша, равны: $r_1 = 2.18 \pm 0.03$, $r_2 = 0.01 \pm 0.005$. При расчете относительной активности мономеров методом Фай-

немана–Росса обнаружено, что экспериментальная кривая состава сополимера не спрямляется в координатах этого метода. Неприменимость указанного метода расчета констант сополимеризации полярных мономеров в полярных средах отмечена рядом авторов [9, 10].

Полученные данные однозначно свидетельствуют о значительно большей активности АМАХ в исследуемой системе – сополимеры почти во всем интервале соотношений мономеров в исходной смеси обогащены звеньями АМАХ.

Сравнительный анализ результатов исследования сополимеризации АМАХ с ВЭЭГ в водной среде и полученных ранее по сополимеризации

указанной системы в среде метанола, где $r_1 = 1.50 \pm 0.05$, $r_2 = 0.18 \pm 0.01$ [6], позволяет сделать вывод, что при проведении реакции в водной среде происходит заметное понижение относительной активности ВЭЭГ. Несомненно, что влияние среды (органическая, водная) на относительную активность при сополимеризации полярных мономеров, к каким относится АМАХ и ВЭЭГ, зависит от многих факторов.

Уменьшение относительной активности ВЭЭГ при проведении реакции в водной среде обусловлено, в первую очередь, более прочными водородными связями ВЭЭГ–растворитель. УФ-спектральные исследования смесей АМАХ с ВЭЭГ в растворе метанола выявили наличие межмолекулярных ассоциативных взаимодействий [6], которые в водной среде не проявляются. Высокая избирательная сольватирующая активность воды по отношению к ВЭЭГ и наличие водородных связей ВЭЭГ–вода приводят к вытеснению ВЭЭГ из сольватных слоев растущих цепей. Кроме того, не исключено, что в водной среде понижаются силы электростатического отталкивания ионизированной молекулы АМАХ от растущего радикала, оканчивающегося звеном АМАХ. В результате этих факторов макроцель обогащается четвертичной аммонийной солью по сравнению с процессом сополимеризации этой системы в метаноле.

Значения параметра резонансной стабилизации Q , отражающего реакционную способность, и полярного фактора e для АМАХ, рассчитанные на основании полученных данных методом Алфрея–Прайса, равны 0.12 и –1.70 соответственно. (Значения $Q = 0.08$ и $e = -0.77$ для ВЭЭГ взяты для расчета из работы [5].) Необходимо отметить, что значения параметров Q и e для АМАХ, из данных по сополимеризации изученных ранее систем [10], сильно различаются, т.е. находятся в зависимости от природы сомономера и растворителя. Существенное изменение параметров Q и e полярных мономеров (влияние среды на значения этих параметров) отмечено во многих работах [11, 12].

В результате кинетических исследований установлено, что при сополимеризации АМАХ с ВЭЭГ в водной среде порядок реакции по инициатору равен 0.5; это свидетельствует о бимолекуляр-

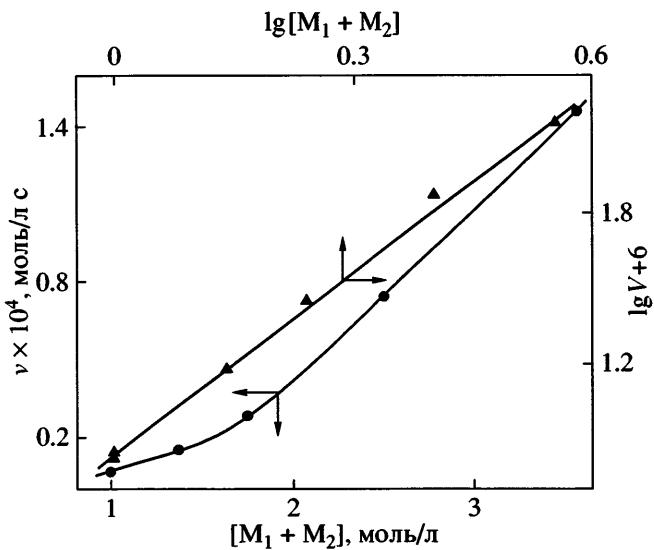


Рис. 1. Зависимость начальной скорости сополимеризации АМАХ с ВЭЭГ от общей концентрации мономеров и ее полулогарифмическая анаморфоза. $[M_1] : [M_2] = 0.7 : 0.3$, [персульфат калия] = 1.50×10^{-2} моль/л, $T = 70^\circ\text{C}$.

ном обрыве растущих цепей. При определении порядка реакции по мономеру (по сумме мономеров) обнаружено, что наблюдается отклонение от линейной зависимости скорости реакции от концентрации мономеров – порядок реакции равен 2.4 (рис. 1). Заметное увеличение значения порядка реакции по мономеру в водной среде по сравнению с метанолом [6], вероятно, связано с большим проявлением возрастания константы скорости реакции роста цепи в результате электростатических взаимодействий полярных реагирующих частиц (растущего радикала и молекулы мономера). Подобное явление отмечено в работах по исследованию гомополимеризации АМАХ в водной среде [13]. На кинетику процесса при проведении реакции в водной среде и в метаноле влияет также высокая вязкость системы.

Кроме приведенных выше факторов, наблюдаемых при сополимеризации АМАХ с ВЭЭГ в водном растворе, несомненно, в кинетику процесса вносят значительный вклад водородные связи, образующиеся между ВЭЭГ и растворителем. Все эти факторы и определили специфические особенности протекания реакции в водной среде, заметно выходящие за рамки существующей теории.

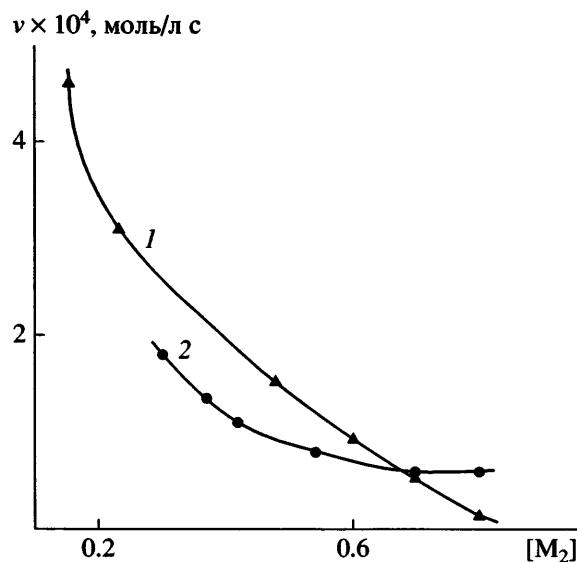


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации АМАХ с ВЭЭГ (M_2) от состава исходной смеси мономеров. $[M_1 + M_2] = 3.2$ моль/л, $T = 70^\circ\text{C}$. 1 – вода, [персульфат калия] = 1.75×10^{-2} моль/л, 2 – метанол, [ДАК] = 1.63×10^{-2} моль/л.

Исследования показали, что увеличение содержания ВЭЭГ в исходной смеси мономеров приводит к значительному снижению скорости реакции (рис. 2, кривая 1), что связано с низкой активностью ВЭЭГ в радикальной полимеризации. Подобная зависимость скорости реакции наблюдалась ранее и при проведении сополимеризации в метаноле (рис. 2, кривая 2). Однако при высоких концентрациях АМАХ в исходной смеси сополимеризация в водной среде протекает гораздо большими скоростями, чем в метаноле.

Значение эффективной энергии активации сополимеризации, найденное из аррениусовой зависимости, составляет 97.4 ± 2 кДж/моль (рис. 3) и находится, как и при проведении реакции в метаноле ($E_a = 94.9 \pm 2$ кДж/моль), в пределах, характерных для радикальной полимеризации при вещественном инициировании.

Методом ЯМР-спектроскопии установлено, что АМАХ вступает в реакцию сополимеризации с ВЭЭГ в водной среде (как и в растворе метанола [6]) с участием обеих двойных связей. В результате внутримолекулярной циклизации реакция проходит с образованием пирролидиневых циклов в полимерной цепи (таблица).

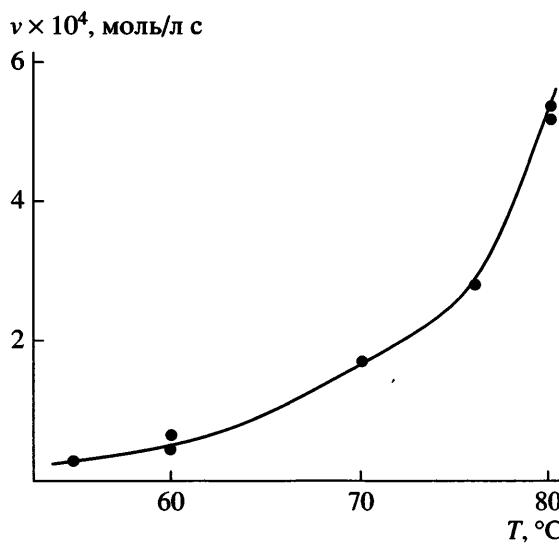


Рис. 3. Температурная зависимость начальной скорости сополимеризации АМАХ с ВЭЭГ. Вода, $[M_1 + M_2] = 3.2$ моль/л, $[M_1] : [M_2] = 0.7 : 0.3$, [персульфат калия] = 1.75×10^{-2} моль/л.

Сополимеры представляют собой белые гигроскопичные порошки, растворимые в воде и метаноле и не растворимые в ТГФ, ДМСО, ДМФА, ацетоне, хлорсодержащих углеводородах, бензole, этилацетате и т.д.

Водные растворы сополимеров обладают полиэлектролитным эффектом – с разбавлением приведенная вязкость растет. Значение характеристической вязкости (1 N раствор NaCl, $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$) зависит от соотношения сомономерных звеньев в макроцепи – с увеличением звеньев ВЭЭГ $[\eta]$ понижается. В частности, при повышении содержания звеньев ВЭЭГ в сополимере от 12 до 22 мол. % происходит уменьшение $[\eta]$ от 0.68 до 0.10 дл/г. При содержании ВЭЭГ в сополимере 30 мол. % и более полиэлектролитный эффект проявляется даже при очень высоких концентрациях низкомолекулярного полиэлектролита.

Результаты термомеханических испытаний и термического анализа свидетельствуют о том, что сополимер АМАХ с ВЭЭГ (состав 0.5 : 0.5) имеет область высокоэластического состояния: температура стеклования составляет 46°C , температура текучести равна 72°C . Температура на-

Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров АМАХ с ВЭЭГ и гомополимеров АМАХ и ВЭЭГ

Структура	Сигналы атомов С, м.д.							
	C ₁	C' ₁	C ₂	C' ₂	C ₃	C' ₃	C ₄	C' ₄
	триплет		дублет		триплет		квартет	
	72.62 цис	74.24 транс	40.56 цис	45.40 транс	35.56 цис	35.92 транс	55.01 цис	57.24 транс
	70.48		40.5		28.6		56.35 54.79	
	41.94		76.43		71.97		63.04	

Примечание. В первой структуре C₅ – триплет при 28.70 м.д.; C₆ – дублет при 78.24 м.д.; C₇ и C₈ – триплеты при 71.76 и 63.42 м.д. соответственно.

чала интенсивного разложения сополимеров лежит выше 200°C.

Таким образом, АМАХ сополимеризуется с ВЭЭГ с образованием сополимеров, характеризующихся статистическим распределением звеньев в макроцепи. Относительная активность АМАХ значительно выше ВЭЭГ, причем активность ВЭЭГ в водной среде ниже, чем в органической. Природа растворителя существенно влияет на кинетические параметры процесса – начальная скорость реакции и порядок реакции по мономеру в водной среде значительно выше, чем в метаноле. Независимо от среды в реакцию сополимеризации АМАХ вступает с участием обеих двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с образованием пирролидиниевых структур в макроцепи.

Авторы благодарят Р.Р. Муслухова и С.И. Кузнецова (ИОХ УНЦ РАН) за проведение спектральных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бояркина Н.М., Крючков В.В., Пархамович Е.С., Амбург Л.А., Топчиев Д.А., Кабанов В.А. // Пласт. массы. 1987. № 8. С. 17.
- Леплянин Г.В., Толстиков Г.А., Воробьёва А.И., Шурупов Е.В., Абдрашитов А.М., Бикбаева Г.Г., Сатаева Ф.А., Козлов В.Г. А.с. 1530631 СССР // Б.И. 1989. № 47. С. 122.
- Леплянин Г.В., Воробьёва А.И., Толстиков Г.А., Зайнчиковский В.И., Сороковой В.С., Черемисинов Д.А., Шахов А.Г. Пат. 2095056 Россия. 1997.
- Кунакова Р.В., Воробьёва А.И., Абрамов В.Ф. Пат. 2145978 Россия. 2000.
- Жубанов Б.А., Шайхутдинов Е.М., Осадчая Э.Ф. Простые виниловые эфиры в радикальной полимеризации. Алма-Ата: Наука, 1985.
- Воробьёва А.И., Онина С.А., Мусина И.Д., Колесов С.В., Муслухов Р.Р., Паршина Л.Н., Опарин

- на Л.А., Трофимов Б.А., Монаков Ю.Б. // Высоко-молек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 2. С. 364.*
7. *Harada S., Arai K. // Makromol. Chem. 1967. В. 107. S. 64.*
8. *Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. М.: Наука, 1981.*
9. *Савинова И.В., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 7. С. 1666.*
10. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.*
11. *Гайсина Х.А. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: ИОХ УНЦ РАН, 1998.*
12. *Семчиков Ю.Д., Рябов А.Д., Кашиева Р. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 5. С. 3.*
13. *Wandrey Ch., Jaeger W., Reinisch G. // Acta Polymerica. 1981. В. 32. № 4. S. 197.*

Copolymerization of N,N-Diallyl-N,N-dimethylammonium Chloride with Ethylene Glycol Vinyl Ether in Aqueous Medium

A. I. Vorob'eva^a, D. R. Sagitova^b, G. R. Sadykova^a, L. N. Parshina^c,
B. A. Trofimov^c, and Yu. B. Monakov^{a, b}

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

^b Ufa State Academy of Economics and Service,
ul. Chernyshevskogo 145, Ufa, 450078 Bashkortostan, Russia

^c Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia
e-mail: monakov@anrb.ru

Abstract—The radical copolymerization of N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride (M_1) with ethylene glycol vinyl ether (M_2) in an aqueous medium proceeds at a higher initial rate up to an M_2 mole fraction of 0.6. The overall reaction order in comonomers is 2.4, and the activation energy is 97.4 ± 2 kJ/mol. The monomer M_1 enters into copolymerization by both of the double bonds with the formation of pyrrolidinium structures in the chain through the cyclization stage.

Сдано в набор 8.11.2006 г.

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Подписано к печати 19.01.2007 г.

Усл. кр.-отт. 6.0 тыс.

Тираж 247 экз.

Зак. 2138

Формат бумаги 60 × 88^{1/8}

Уч.-изд. л. 23.9

Бум. л. 12.0

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6