

УДК 541(64+515):547.462.8

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАДИКАЛЬНУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ¹

© 2008 г. А. И. Воробьева*, Д. Р. Сагитова**, С. И. Кузнецов*,
Р. В. Кунакова**, 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

Радикальная сополимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с малеиновой кислотой в растворе ДМСО протекает с образованием статистических сополимеров. При проведении реакции в растворе метанола в широком диапазоне соотношений мономеров в исходной смеси образуются сополимеры постоянного состава с соотношением звеньев N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид : малеиновая кислота, равным 2 : 1. Образование чередующихся сополимеров в этом случае обусловлено формированием в растворе метанола донорно-акцепторных комплексов между сомономерами, что было установлено методом УФ-спектрофотометрии. Исследованы кинетические закономерности процесса, определена относительная активность мономеров. Методом ЯМР ¹³C установлено, что независимо от природы растворителя в реакцию сополимеризации N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид вступает с участием обеих двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с образованием пирролидиниевых структур.

Синтетические полиэлектролиты играют важную роль в науке, технике, медицине. Они широко используются в качестве флокулянтов, ионообменных сорбентов, разделительных мембран, структуриаторов почв, пролонгаторов лекарственных средств и т.п. [1]. Разнообразные сферы применения синтетических полиэлектролитов стимулируют интерес к проблеме синтеза новых представителей этого класса полимеров. Важной задачей химии высокомолекулярных соединений является управление процессами синтеза, получение полиэлектролитов контролируемого состава и строения, выяснение факторов, влияющих на реакционную активность ионогенных мономеров.

Известно, что при радикальной полимеризации полярных мономеров сильно влияет природа

реакционной среды [2–5]. Даже относительно слабое взаимодействие функциональных групп мономеров или радикалов со средой при сополимеризации может оказывать значительное влияние на состав и распределение сомономерных звеньев в макроцепи.

В связи со сказанным выше заслуживает внимания сополимеризация малеиновой кислоты (МК) с N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлоридом (АМАХ), сополимеры на основе которого обладают выраженной бактерицидной и катализической активностью, а также стимулируют рост растений многих сельскохозяйственных культур [6–8].

Ранее было проведено исследование сополимеризации АМАХ с МК в водной среде [9]. Было обнаружено, что полученные сополимеры проявляют себя как высокоэффективные дубящие агенты при производстве кож [10].

Настоящая работа посвящена исследованию сополимеризации АМАХ с МК в растворе мета-

¹ Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, "Наука о полимерах 21-му веку".

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

нола и ДМСО с целью поиска возможности регулирования состава и структуры сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АМАХ получали из диметиламина и аллилхлорида по описанной методике [11]. Его чистоту контролировали элементным анализом, по содержанию двойных связей и с помощью ЯМР ^{13}C . Малеиновую кислоту квалификации ч.д.а. очищали перекристаллизацией из ацетона, сушили в вакууме до постоянной массы.

Инициатор – ДАК квалификации ч.д.а. трижды перекристаллизовывали из метанола, сушили в вакууме.

Метиловый спирт, ДМСО и ацетон очищали общепринятыми методами. Все используемые в работе реагенты после очистки по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

Кинетику сополимеризации изучали в метаноле и ДМСО в вакууме в присутствии ДАК до небольших степеней превращения гравиметрическим методом. При достижении определенной степени конверсии полимеризацию прерывали охлаждением и последующим осаждением полимера в ацетон. Очистку сополимеров проводили четырехкратным переосаждением из раствора метанола в ацетон. Очищенные сополимеры сушили в вакууме до постоянной массы при 50°C. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа и определения количества карбоксильных групп. Эффективные константы сополимеризации рассчитывали методами Майо–Льюиса и Келена–Тюдеша. Характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов сополимеров измеряли методом вискозиметрии (вискозиметр Уббелоде, 0.5–1 N водный раствор NaCl, $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$).

УФ-спектрофотометрические исследования выполняли на спектрометре “Shimadzu UV-VIS-NIR 3100”. Образование комплексов изучали по отклонению от аддитивности разности оптической плотности раствора смеси мономеров и суммы оптических плотностей растворов каждого из сомономеров при тех же концентрациях. Состав комплекса определяли методом изомольных серий [12].

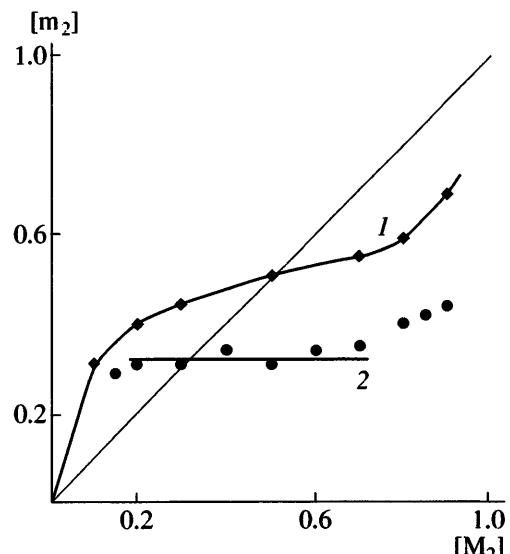


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров АМАХ с МК от состава исходной смеси мономеров. M_2 и m_2 – мольные доли МК в исходной смеси и в сополимере соответственно. $T = 90^\circ\text{C}$; 1 – ДМСО, $[M_1 + M_2] = 2.8$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 2.05 \times 10^{-2}$ моль/л; 2 – метанол, $[M_1 + M_2] = 3.2$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 1.20 \times 10^{-2}$ моль/л.

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 ; внутренний стандарт тетраметилсиликан.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [9] было показано, что АМАХ с МК в водной среде в присутствии в качестве инициатора персульфата калия образуют статистические сополимеры. Обнаружено, что при проведении реакции в растворе ДМСО в присутствии ДАК получающиеся сополимеры также имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макроцепи (рис. 1, кривая 1). Однако значения относительной активности мономеров АМАХ и МК существенно зависят от природы растворителя.

Растворитель	Вода	ДМСО
r_1	0.44 ± 0.01	0.14 ± 0.02
r_2	0.09 ± 0.01	0.13 ± 0.01

Из этих данных видно, что если реакцию проводили в водной среде, то активность МК намно-

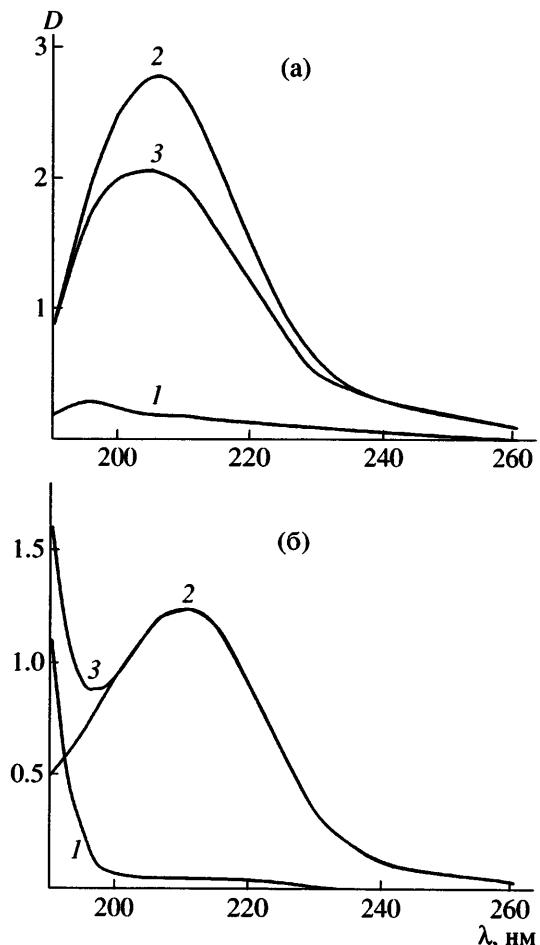


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов АМАХ, МК и их смеси в метаноле (а) и воде (б). 1 – [АМАХ] = 2×10^{-4} моль/л; 2 – [МК] = 1×10^{-4} моль/л; 3 – смесь АМАХ (2×10^{-4} моль/л) и МК (1×10^{-4} моль/л).

го ниже активности АМАХ ($r_1/r_2 = 4.89$), то в растворе ДМСО значения активности мономеров сближаются ($r_1/r_2 = 1.08$). Поскольку МК в исследуемых условиях не способна вступать в реакцию гомополимеризации, к растущему радикалу, оканчивающемуся звеном МК, может присоединиться только молекула АМАХ. В результате образующиеся сополимеры независимо от природы растворителя (ДМСО, вода) имеют высокую тенденцию сомономерных звеньев к чередованию, что особенно проявляется при проведении реакции в ДМСО. В этом случае произведение r_1r_2 имеет низкое значение (0.018).

При исследовании сополимеризации АМАХ с МК в растворе метанола в присутствии ДАК было обнаружено, что в широком диапазоне соотно-

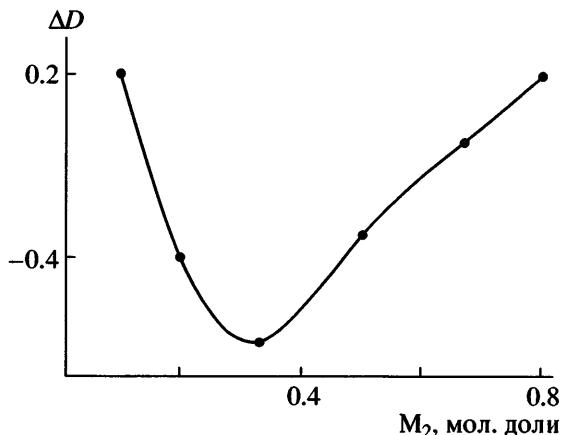


Рис. 3. Зависимость разности оптических плотностей растворов смесей АМАХ с МК (M_2) и суммы оптических плотностей индивидуальных растворов АМАХ и МК в метаноле от их мольного соотношения при $\lambda = 206$ нм.

шений мономеров в исходной смеси (АМАХ : МК = $(0.85 : 0.15) - (0.25 : 0.75)$) образуются сополимеры постоянного состава с соотношением звеньев АМАХ : МК, равным 2 : 1 (рис. 1, кривая 2). Полученные данные позволяют предположить, что в этом случае сополимеризация протекает через комплексообразование.

Образование комплекса между мономерами в растворе метанола было подтверждено УФ-спектроскопией. Электронные спектры поглощения АМАХ, МК и их смеси в метаноле обнаруживают значительное отклонение от аддитивности – сумма значений оптической плотности индивидуальных растворов АМАХ и МК значительно отличается от измеренных величин оптической плотности смеси той же концентрации (рис. 2а). В воде (в условиях образования статистических сополимеров) оптическая плотность раствора смеси АМАХ с МК является аддитивной величиной оптической плотности их индивидуальных растворов (рис. 2б).

Значение отклонения оптической плотности от аддитивности в растворе метанола зависит от соотношения АМАХ : МК в мономерной смеси, однако положение максимума отклонения остается постоянным – при соотношении АМАХ : МК, равном 2 : 1 (рис. 3). Полученные данные позволяют утверждать, что в среде метилового спирта между АМАХ и МК существует донорно-акцепторное взаимодействие и что образующийся комплекс имеет состав 2 : 1.

Такое различие во взаимодействии АМАХ и МК в растворе метанола, ДМСО и водной среде и, в конечном счете, в протекании процесса их сополимеризации в большой степени связано с разной сольватирующей способностью растворителей. Вода обладает высокой сольватирующей активностью, в результате чего комплексообразование ионизирующихся мономеров (каковыми являются АМАХ и МК) затруднено. В водных растворах вероятность образования стабильных ионных пар невелика, в то время как в органическом растворителе значительная часть ионогенных мономеров существует в виде ионных пар. Поэтому мономеры, двойные связи которых существенно отличаются по электронной плотности, способны в органических средах образовывать комплексы донорно-акцепторного типа. Для данной системы донорно-акцепторные взаимодействия между мономерами в большей мере проявляются в растворе метанола, однако и в ДМСО они также имеют место, о чем свидетельствует низкое значение произведения констант сополимеризации ($r_1 r_2$ близко к нулю). К сожалению, в среде ДМСО УФ-спектральные исследования в интересуемой области (190–250 нм) провести невозможно ввиду сильного собственного поглощения растворителя. Несомненно, что существенный вклад в формирование макроцепи в исследуемой системе вносит наличие водородных связей МК с растворителями.

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации АМАХ с МК в области малых конверсий показало, что с увеличением содержания МК в исходной смеси скорость реакции снижается как в водной среде, так и в среде органических растворителей. Видно, что во всем интервале исходных соотношений мономеров скорость реакции в воде выше, чем в органической среде (рис. 4), что согласуется с известными данными [2] об ускорении полимеризации водорастворимых мономеров в водных средах.

В результате кинетических исследований установлено, что независимо от природы растворителя соблюдается обычный для радикальной полимеризации порядок реакции по инициатору, равный 0.5, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей. Обнаружено, что порядок реакции по суммарной концентрации мономеров (при эквимольном их соотношении) имеет необычно высокие значения: 3.7 в растворе

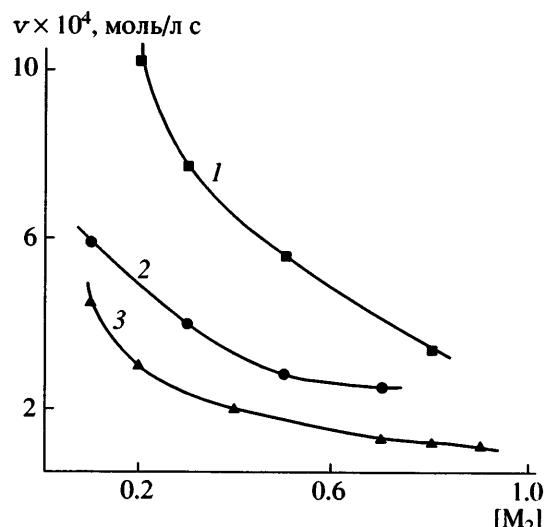


Рис. 4. Зависимость начальной скорости сополимеризации АМАХ с МК (M_2) от состава исходной смеси мономеров в воде (1), метаноле (2) и ДМСО (3). $T = 90^\circ\text{C}$; 1 – вода, $[M_1 + M_2] = 3.2 \text{ моль/л}$, [персульфат калия] = $1.20 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$; 2 – метанол, $[M_1 + M_2] = 3.2 \text{ моль/л}$, [ДАК] = $1.20 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$; 3 – ДМСО, $[M_1 + M_2] = 2.8 \text{ моль/л}$, [ДАК] = $2.05 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$.

ДМСО ($[M_1 + M_2] = 2.00\text{--}3.61 \text{ моль/л}$, $T = 90^\circ\text{C}$) и 4.8 в метаноле ($[M_1 + M_2] = 2.00\text{--}3.40 \text{ моль/л}$, $T = 90^\circ\text{C}$). Такой же высокий порядок по мономеру (4.7) был обнаружен в работе [13] при полимеризации гидрохлорида N,N-диэтиламиноэтилметакрилата, а также рядом других авторов [14, 15] при полимеризации ионогенных мономеров.

Необычные кинетические закономерности сополимеризации АМАХ с МК в сильнополярных средах, вероятно, связаны с выраженным комплексообразованием между разнополярными мономерами, наличием водородных связей с растворителями, электростатическими взаимодействиями реагирующих частиц и высокой вязкостью поликомпонентной полярной системы.

Значения общей энергии активации сополимеризации, рассчитанные из аррениусовой зависимости, составляют $53 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ при проведении реакции в ДМСО и $63 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ – в водной среде. Более низкое значение энергии активации реакции в ДМСО объясняется, видимо, более благоприятным пространственным расположением реагирующих частиц – растущих ра-

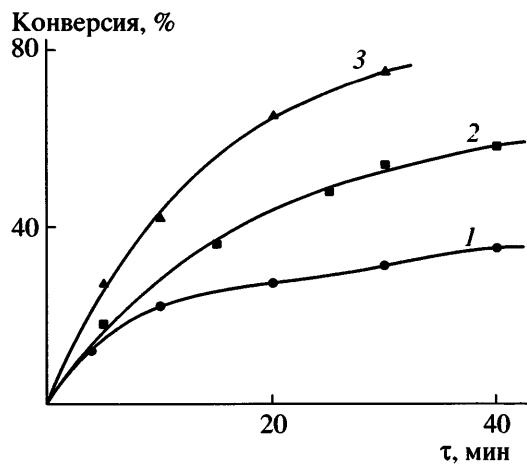


Рис. 5. Кинетические кривые сополимеризации АМАХ (M_1) с МК (M_2) в водных растворах. $[M_1] : [M_2] = 0.8 : 0.2$; [персульфат калия] = 1.20×10^{-2} моль/л; $T = 90^\circ\text{C}$; $[M_1 + M_2] = 3.2$ (1), 5.3 (2) и 5.7 моль/л (3).

дикалов и мономеров в указанных условиях протекания реакции.

Учитывая полученные в работе [9] кинетические закономерности сополимеризации в водной

среде (возрастание порядка реакции по мономеру с повышением концентрации) на начальных степенях превращения, были проведены исследования при более высоких концентрациях мономеров и на глубоких степенях превращения.

Действительно, как и предполагалось, увеличение суммарной концентрации мономеров с 3.2 до 5.7 моль/л позволяет осуществлять реакцию с высокой скоростью до глубоких степеней превращения без изменения остальных условий проведения процесса (концентрации инициатора, температуры) (рис. 5).

Структуру синтезированных сополимеров исследовали методом ЯМР ^{13}C . Анализ значений химических сдвигов и их мультиплетности свидетельствует о том, что независимо от условий реакции (природы инициатора, растворителя, температуры) АМАХ вступает в реакцию сополимеризации с МК (как и при его гомо- и сополимеризации с другими мономерами) с образованием пятичлененных пирролидиниевых структур (таблица).

Значения химических сдвигов в спектре ЯМР ^{13}C и мультиплетность сигналов сополимеров АМАХ с МК, полученных в различных растворителях

Структура	Растворитель	Значения хим. сдвига атомов δ , м.д.					
		C_1	C_2	C_3	C_4	C_5, C_6	C_7, C_8
	Вода [9]	72.52	37.23	28.28	56.93	44.50	176.77
		72.88	39.99	30.70	57.07	48.97	
		40.77					
	ДМСО	71.63	40.13	28.03	53.77	36.06	176.33
		73.40	44.61	32.24	55.46	38.07	177.64
		т	д	т	к	д	с
	Метанол	71.74	38.91	28.09	53.65	48.36	177.20
		40.08			55.54		
					56.83		
		т	д	т	к	д	с

Примечание. т – триплет, д – дублет, к – квартет, с – синглет.

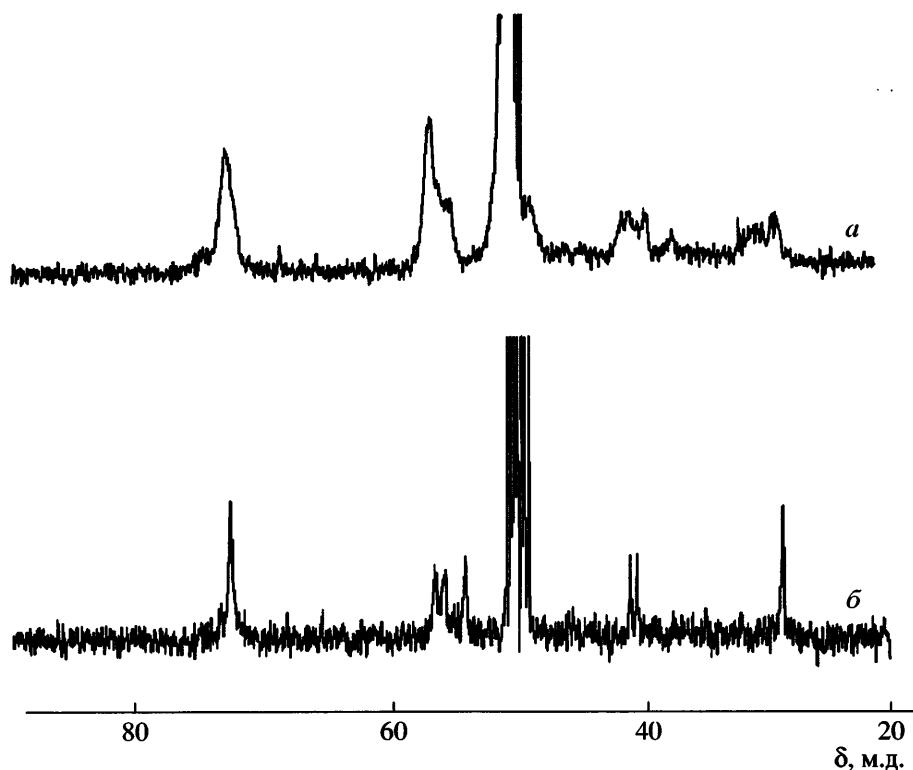
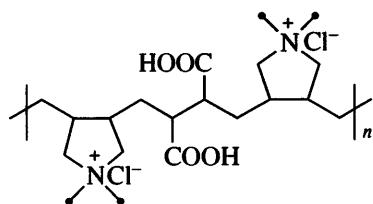


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров АМАХ с МК, полученных в воде (а) и метаноле (б). Растворитель CD_3OD .

Однако если в спектрах сополимеров, полученных в растворе метанола, сигналы соответствующих атомов углерода представляют собой хорошо разрешенные узкие пики (рис. 6), что указывает на высокую структурную и стереохимическую однородность сополимера, то в спектрах образцов, образующихся в водной среде, наблюдаются широкие сигналы атомов углерода, что свидетельствует о структурном и конфигурационном разнообразии сочетаний звеньев АМАХ и МК. По данным ЯМР ^{13}C , сополимер, полученный в ДМСО, имеет более регулярную структуру (по распределению звеньев АМАХ и МК), чем сополимер, образующийся при проведении реакции в воде, но он менее регулярен, чем в метаноле. На это указываетширина сигнала атомов C_3 – двух стыковых метиленовых групп со звеньями МК.

Анализ данных позволяет утверждать, что при сополимеризации АМАХ с МК в растворе метанола реализуется следующая структура цепи:



Сополимеры АМАХ с МК представляют собой белые гигроскопичные вещества, растворимые в воде, метаноле, на низких степенях превращения – в ДМСО и не растворимые в ТГФ, ДМФА, ацетоне, хлорсодержащих углеводородах, бензоле, этилацетате и т.д.

Водные растворы сополимеров обладают полиэлектролитным эффектом, поэтому вязкость растворов определяли в 0.5–1.0 N водном растворе NaCl . Значение характеристической вязкости сополимеров АМАХ с МК, полученных в метаноле, равно 0.60–0.63 дL/g, а в воде и ДМСО $[\eta]$ зависит от соотношения мономеров и лежит в пределах 0.20–0.10 дL/g.

Таким образом, на активность АМАХ и МК при их радикальной сополимеризации существен-

но влияет природа растворителя. При переходе от водной среды к органической значительно снижается степень ионизации мономеров и сольватация реагирующих частиц (растущих радикалов и мономеров) молекулами растворителя. В результате усиливается донорно-акцепторное взаимодействие между разнополярными сомономерами, что приводит к образованию чередующихся сополимеров. Следовательно, варьируя природу растворителя, можно управлять процессом радикальной сополимеризации АМАХ с МК и композиционной однородностью сополимеров.

Авторы благодарят Р.Р. Муслюхова (ИОХ УНЦ РАН) за проведение спектральных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
2. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
3. Сивцов Е.В., Лавров Н.А., Николаев А.Ф. // Пласт. массы. 2001. № 10. С. 32.
4. Воробьева А.И., Онина С.А., Колесов С.В., Паршина Л.Н., Опарина Л.А., Трофимов Б.А., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 7. С. 1239.
5. Куренков В.Ф., Щелконогова Е.С.. Куренков А.В., Хартан Х.-Г., Лобанов Ф.И. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 6. С. 224.
6. Кунакова Р.В., Воробьева А.И., Абрамов В.Ф. Пат. 2151193 Россия. 2000.
7. Леплянин Г.В., Толстиков Г.А., Воробьева А.И., Шурупов Е.В., Абдрашитов Ю.М., Бикбаева Г.Г., Сатаева Ф.А., Козлов В.Г. А.с. 1530631 СССР // Б.И. 1989. № 47. С. 122.
8. Гилязетдинов Ш.Я., Балахонцев Е.Н., Леплянин Г.В., Воробьева А.И., Исхаков Ф.Ф., Радченко О.В. А.с. 1744797 СССР // Б.И. 1992. № 24. С. 205.
9. Воробьева А.И., Гайсина Х.А., Васильева Е.В., Прочухан Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 726.
10. Кунакова Р.В., Воробьева А.И., Абрамов В.Ф. Пат. 2145978 Россия. 2000.
11. Harada S., Arai K. // Makromol. Chem. 1967. В. 107. С. 64.
12. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
13. Логинова Н.Н., Гавурина Р.К., Александрова М.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 9. С. 643.
14. Wandrey Ch., Jaeger W., Reinisch G. // Acta Polymerica. 1981. В. 32. № 4. С. 197.
15. Reinisch G., Jaeger W., Hahn M., Wandrey Ch. // Int. Union Pure and Appl. Chem 28 Macromol. Symp. Amherst. 1982. Suppl. 1. P. 83; РЖХим. 1983. 4C326.

Effect of Solvent Nature on Free-Radical Copolymerization of N,N-Diallyl-N,N-Dimethylammonium Chloride and Maleic Acid

A. I. Vorob'eva^a, D. R. Sagitova^b, S. I. Kuznetsov^a, R. V. Kunakova^b, and Yu. B. Monakov^a

^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
e-mail: monakov@anrb.ru

Abstract—The free-radical copolymerization of N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride with maleic acid in DMSO proceeds to yield statistical copolymers. When the reaction is carried out in methanol, the copolymers of constant compositions (N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride : maleic acid = 2 : 1) are formed over a wide range of comonomer ratios in the starting mixture. The formation of alternating copolymers in this case may be attributed to formation of donor–acceptor complexes between the comonomers in the methanol solution, as evidenced by UV spectrophotometry. The kinetic features of the process have been investigated, and the relative activities of the monomers have been assessed. ¹³C NMR studies have demonstrated that, regardless of the solvent nature, both double bonds of N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride are involved in copolymerization via intermolecular cyclization accompanied by formation of pyrrolidinium structures.