

УДК 541.64:542.952:547.361

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ<sup>1</sup>

© 2008 г. А. И. Воробьева\*, Д. Р. Сагитова\*\*, И. Р. Алеев\*, В. П. Володина\*,  
Ю. А. Прочухан\*, 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

Поступила в редакцию 13.04.2007 г.

Принята в печать 15.10.2007 г.

Сополимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с винилацетатом в среде ДМСО, метанола и смеси метанол–вода в соотношении 70 : 30 мол. % в присутствии радикальных инициаторов протекает с образованием статистических сополимеров. Природа растворителя существенно влияет на относительную активность указанных мономеров. N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид обладает большей реакционной способностью по сравнению с винилацетатом. Исследованы кинетические закономерности реакций, установлена структура и изучены некоторые свойства сополимеров.

Расширение областей применения синтетических полифункциональных, и особенно водорастворимых, полимеров в различных отраслях науки и техники стимулирует все больший интерес к проблемам синтеза этого класса полимеров. Ряд полифункциональных полимеров, обладающих ценными в практическом отношении свойствами, получен сополимеризацией N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (АМАХ) с мономерами, содержащими различные функциональные группы [1–4]. Значительный интерес, на наш взгляд, могут представлять сополимеры АМАХ с винилацетатом (ВА). Известно, что сополимеры на основе ВА обладают высокой эластичностью, адгезией к различным материалам (коже, тканям, дереву, бумаге, стеклу и т.д.), хорошей светостойкостью; они также способны легко вступать в различные полимераналогичные превращения [5]. Сополимеры АМАХ с ВА могут представлять интерес в производстве kleев, кож в качестве додубливающих и наполняющих реагентов, в биотехнологии и т.д.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3).

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

В настоящей работе приведены результаты исследований радикальной сополимеризации АМАХ с ВА в среде растворителей различной природы, а также некоторых свойств полученных сополимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АМАХ ( $M_1$ ) получали из диметиламина и хлористого аллила по методике [6]. Чистоту контролировали элементным анализом, по содержанию двойных связей и методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Винилацетат квалификации х.ч. очищали от стабилизатора четырехкратной промывкой 7%ным водным раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли. Для сополимеризации использовали фракцию с  $T_{\text{кип}} = 73^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1.3958$ .

Инициатор (ДАК) и растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми методами по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

Сополимеризацию АМАХ с ВА проводили в вакууме в присутствии ДАК. Кинетику процесса изучали на начальных степенях превращения

(не более 8%) гравиметрическим методом. При достижении нужной степени конверсии реакцию прерывали охлаждением и последующим осаждением полимера в ацетон. Сополимеры очищали трехкратным переосаждением из метанольного раствора в ацетон (метанол : ацетон = ~1 : 2) при содержании АМАХ в исходной смеси 30 мол. % и более, в серный эфир – при содержании АМАХ менее 30 мол. %. Очищенные сополимеры сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы. Состав сополимеров определяли по результатам элементного анализа. Значения эффективных констант сополимеризации на начальных степенях превращения рассчитывали методами Майо–Льюиса и Келена–Тюдеша, на глубоких – использовали аналитический метод Езриелева–Брохиной–Роскина [7]. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли методом вискозиметрии (вискозиметр Уббелоде, 0.5 N водный раствор NaCl, 25 ± 0.01°C).

УФ-спектрометрические исследования проводили на спектрометре “Shimadzu UV-VIS-NIR 3100” в растворе метанола (содержание основного вещества 99.93%) в области 190–700 нм, толщина кюветы 0.2 см. 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.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре фирмы “Bruker AM-300” с рабочей частотой 75.5 МГц с широкополосным подавлением по протонам и в режиме JMOD. Растворитель  $\text{CD}_3\text{OD}$ , внутренний стандарт тетраметилсиликан.

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

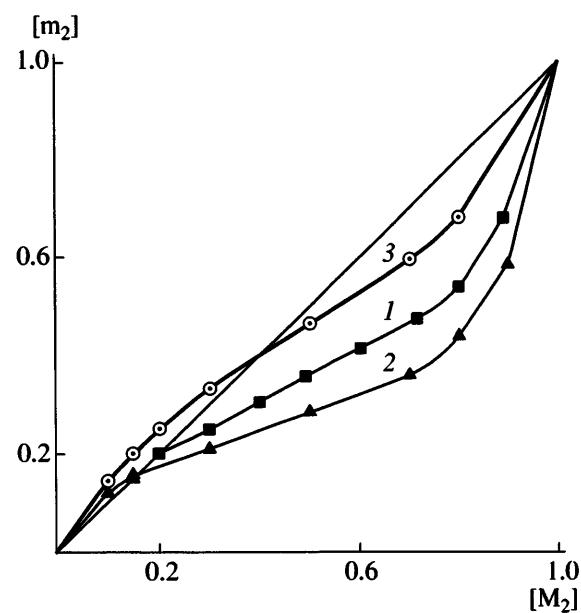


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров АМАХ с ВА от состава исходной смеси мономеров.  $M_2$  и  $m_2$  – мольные доли ВА в исходной смеси и в сополимере соответственно.  $T = 70^\circ\text{C}$ . 1 – ДМСО,  $[M_1 + M_2] = 3.05$  моль/л,  $[\text{ДАК}] = 2.25 \times 10^{-2}$  моль/л; 2 – метанол,  $[M_1 + M_2] = 3.50$  моль/л,  $[\text{ДАК}] = 1.70 \times 10^{-2}$  моль/л; 3 – смесь метанол–вода (70 : 30),  $[M_1 + M_2] = 3.17$  моль/л,  $[\text{ДАК}] = 2.73 \times 10^{-2}$  моль/л.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для сополимеризации полярных мономеров характерным является влияние природы растворителя на величину относительной активности мономеров. В связи с этим сополимеризацию АМАХ с ВА изучали в среде растворителей различной природы (ДМСО, метанол и смесь метанол–вода). На рис. 1 видно, что сополимеры независимо от природы растворителя имеют статистическое распределение мономерных звеньев в макромолекуле. В растворе ДМСО исследования проводили при содержании АМАХ не более 80 мол. % ввиду ограниченной растворимости его в реакционной среде. Значения эффективных констант сополимеризации (табл. 1) свидетельствуют о предпочтительном взаимодействии макrorадикалов с “чужим” мономером, чем со “своим”, а также о том, что АМАХ активнее ВА. Низкие величины произведения  $r_1 r_2$  свидетельствуют о высокой склонности к чередованию сомономерных звеньев в макроцепи. Значения относительной активности АМАХ и ВА на глубоких степенях конверсии ( $\geq 30\%$ ) в среде метанола, рас-

Таблица 1. Значения относительной активности мономеров и параметров  $Q$  и  $e$  при сополимеризации АМАХ ( $M_1$ ) с ВА ( $M_2$ ) ( $T = 70^\circ\text{C}$ )

Среда	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$r_1/r_2$	$Q_1$	$e_1$
ДМСО	$0.95 \pm 0.02$	$0.10 \pm 0.01$	0.095	9.31	0.35	-1.75
Метанол*	$1.27 \pm 0.02$	$0.06 \pm 0.01$	0.076	21.17	0.60	-1.82
Метанол–вода (70 : 30)	$0.57 \pm 0.02$	$0.37 \pm 0.02$	0.211	1.54	0.10	-1.48
Метанол**	$1.23 \pm 0.02$	$0.06 \pm 0.01$	0.074	20.50	0.60	-1.83

Примечание. Для ВА приняты значения  $Q_2 = 0.026$ ,  $e_2 = -0.22$  [8].

\* Низкая степень конверсии (5–8%).

\*\* Глубокая степень конверсии (30%).

считанные методом Езриелева–Брохиной–Роскина, совпадают с величинами эффективных констант сополимеризации, полученных на низких степенях превращения (табл. 1).

Из приведенных (табл. 1) данных видно, что активность АМАХ в смеси метанол–вода по сравнению с ДМСО и метанолом значительно ниже, что объясняется ионизацией ионогенных групп в водной среде и наличием электростатического отталкивания между АМАХ и растущим макрорадикалом с концевым звеном АМАХ; это приводит к уменьшению константы роста цепи  $k_{11}$ . Относительная активность ВА ( $r_2$ ) в растворе метанола по сравнению с ДМСО снижается, что

связано, вероятно, с наличием водородных связей между ВА и метанолом.

В исследуемых системах независимо от природы растворителя более активным сомономером является АМАХ. Полученные данные являются необычными, так как виниловые мономеры по сравнению с аллиловыми значительно более активны в реакциях радикальной полимеризации. В большинстве изученных ранее сополимеризующихся систем виниловых мономеров с АМАХ [9–11] относительная активность последнего много ниже. Одна из причин наблюдаемого специфического протекания сополимеризации АМАХ и ВА в исследуемых средах – наличие ассоциатов между ними, что было подтверждено методом УФ-спектроскопии метанольных растворов мономеров АМАХ и ВА и их смесей. Оказалось, что в УФ-спектрах смеси АМАХ с ВА появляется новая полоса с максимумом в области 235 нм, отсутствующая в спектрах сомономеров ( $\lambda_{\max} = 201$  и 200 нм для АМАХ и ВА в метаноле соответственно). Кроме того, не стоит оставлять без внимания то, что в реакциях сополимеризации ВА по сравнению с другими виниловыми мономерами всегда менее активен.

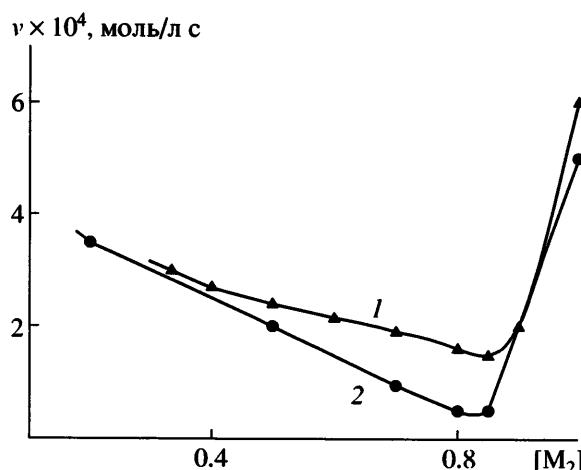
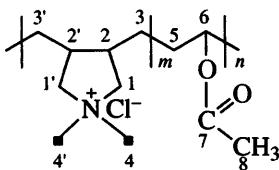


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации в системе АМАХ–ВА ( $M_2$ ) от состава исходной смеси мономеров.  $T = 70^\circ\text{C}$ . 1 – ДМСО,  $[M_1 + M_2] = 3.05$  моль/л,  $[\text{ДАК}] = 2.25 \times 10^{-2}$  моль/л; 2 – метанол,  $[M_1 + M_2] = 3.50$  моль/л,  $[\text{ДАК}] = 1.70 \times 10^{-2}$  моль/л.

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации АМАХ с ВА на начальных степенях превращения показало, что наблюдается сложная зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси (рис. 2). При добавлении небольшого количества АМАХ к ВА скорость реакции резко падает, а при дальнейшем увеличении его содержания в исходной смеси (начиная с 10 мол. % в метаноле и 20 мол. % в

Таблица 2. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров АМАХ с ВАЗначения хим. сдвигов  $\delta$  (м.д.) и мультиплетность сигналов атомов

$\text{C}_1, \text{C}_{1'} (\tau)$	$\text{C}_2, \text{C}_{2'} (\delta)$	$\text{C}_3, \text{C}_{3'} (\tau)$	$\text{C}_4, \text{C}_{4'} (\kappa)$	$\text{C}_5 (\tau)$	$\text{C}_6 (\delta)$	$\text{C}_7 (\sigma)$	$\text{C}_8 (\kappa)$
71.58 72.30	40.13 44.94	28.05 33.99	55.49 56.12	32.26	74.64	172.63	21.33

Примечание. В числителе – для *цик*-стереоизомеров, в знаменателе – для *транс*-стереоизомеров.  $\tau$  – триплет,  $\delta$  – дублет,  $\kappa$  – квадруплет,  $\sigma$  – синглет.

ДМСО) – возрастает. Полученные данные свидетельствуют о том, что АМАХ и ВА существенно различаются по своей реакционной способности.

Известно, что ВА является малоактивным мономером, радикалы же ВА обладают высокой активностью. В данной системе высокоактивные радикалы ВА, быстро реагируя с более активным мономером АМАХ, превращаются в концевые малоактивные радикалы АМАХ, которые с низкой скоростью реагируют с малоактивными молекулами ВА. Взаимодействие растущих радикалов, оканчивающихся звеном АМАХ с молекулами АМАХ, ввиду низкой концентрации последнего в реакционной смеси также протекает с малой скоростью, в результате чего АМАХ (при низком его содержании) оказывает ингибирующее воздействие на полимеризацию ВА. Исследование сополимеризации в области более высоких концентраций АМАХ (при выбранной общей концентрации мономеров в растворе метанола, равной 3.50 моль/л, и в ДМСО – 3.05 моль/л) не представляется возможным из-за плохой растворимости мономеров.

В результате кинетических исследований установлено, что при сополимеризации АМАХ с ВА в среде метанола ( $[\text{ДАК}] = 0.8\text{--}2.2 \times 10^{-2}$  моль/л) порядок реакции по инициатору равен 0.5, что указывает на бимолекулярный обрыв растущих цепей. При определении порядка реакции по мономеру (по сумме мономеров при их эквимольном соотношении,  $[\text{M}_1 + \text{M}_2] = 1.5\text{--}3.5$  моль/л) обнаружено, что наблюдается отклонение от линейной зависимости скорости реакции от концентрации мономеров – порядок реакции равен 1.5. Не-

сколько завышенное значение порядка реакции по мономеру, вероятно, связано с увеличением константы скорости реакции роста цепи в результате ассоциативных взаимодействий между мономерами. Не исключено, что определенный вклад при этом вносит высокая вязкость системы даже на начальных степенях превращения, как показано в работе [12].

Значения эффективной энергии активации сополимеризации АМАХ с ВА в растворе метанола и смеси метанол–вода (70 : 30), найденные из аррениусовой зависимости, близки и составляют  $83.8 \pm 2.0$  и  $85.4 \pm 2.0$  кДж/моль соответственно, что характерно для радикальной полимеризации.

Методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 2) установлено, что АМАХ вступает в реакцию сополимеризации с ВА с участием обеих двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с формированием пирролидиниевых циклов в макроцепи, что согласуется с литературными данными [12, 13] по гомополимеризации АМАХ. На основании спектральных данных (небольшому числу сигналов, их интенсивности, количеству сигналов стыковых звеньев) можно сказать, что образующиеся сополимеры характеризуются упорядоченной структурой полимерной цепи.

Сополимеры АМАХ с ВА представляют собой белые порошки, растворимые в воде и метаноле, на низких степенях превращения – также в ДМСО, набухающие в бензole и хлороформе (при высоком содержании звеньев ВА в сополимере). Они не растворимы в ТГФ, диоксане, ацетоне, этилацетате, из 20%-ных метанольных рас-

**Таблица 3.** Значения характеристической вязкости сополимеров АМАХ с ВА (0.5 N водный раствор NaCl,  $T = 25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ )

Среда	Мольная доля звеньев ВА в сополимере	[ $\eta$ ], дл/г
ДМСО	0.25	0.41
	0.36	0.36
	0.40	0.33
	0.20	0.57
Метанол	0.27	0.50
	0.36	0.43
	0.20	0.34
Метанол–вода (70 : 30)	0.46	0.20
	0.68	0.18

**Таблица 4.** Термомеханические характеристики сополимеров АМАХ с ВА

Мольная доля звеньев ВА в сополимере	Температурные переходы, °C	
	$T_c$	$T_{тек}$
0.15	51	128
0.20	44	106
0.36	37	86
0.60	36	86

творов (содержание ВА в сополимере 20 мол. % и более) при высыхании образуют эластичные пленки. Значения характеристической вязкости полученных сополимеров зависят от их состава (табл. 3). С увеличением содержания ВА в сополимере характеристическая вязкость уменьшается, что связано, вероятно, с высоким значением константы передачи цепи на мономер, присущей ВА.

По данным термомеханических измерений для сополимеров АМАХ с ВА характерно наличие области высокоэластического состояния (табл. 4). При этом с увеличением содержания звеньев ВА в полимерной цепи температуры стеклования и текучести понижаются. Термогравиметрический анализ показал, что температура начала интенсивного разложения сополимеров лежит в области 185°C.

Таким образом, АМАХ вступает в реакцию сополимеризации с ВА с образованием сополимеров со статистическим распределением сомономерных звеньев в макроцепи. Природа раствори-

теля существенно влияет на относительную активность мономеров. Однако во всех исследуемых системах АМАХ является более активным мономером. В реакцию сополимеризации он вступает с участием обеих двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с образованием пирролидиниевых структур в макроцепи.

Авторы благодарят Р.Р. Мусухова (ИОХ УНЦ РАН) за спектральные исследования полимеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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 // Б.И. 1990. № 31. С. 113.
2. Кунакова Р.В., Воробьёва А.И., Абрамов В.Ф. Пат. 2145978 Россия. 2000.
3. Леплянин Г.В., Воробьёва А.И., Толстиков Г.А., Зайнчковский В.И., Сороковой В.С., Черемисинов Г.А., Шахов А.Г. Пат. 2095056 Россия. 1997.
4. Леплянин Г.В., Толстиков Г.А., Воробьёва А.И., Шурупов Е.В., Абдрашитов Я.М., Бикбаева Г.Г., Сатаева Ф.А., Козлов В.Г. А.с. 1530631 // Б.И. 1989. № 47. С. 122.
5. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972.
6. Harada S., Arai K. Pat. 3585118 USA. 1971.
7. Езрилев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
8. Хэм Д. // Сополимеризация / Пер. с англ. под ред. В.А. Кабанова. М.: Химия, 1971.
9. Воробьёва А.И., Кутушева Э.Р., Леплянин Г.В., Гайсина Х.А., Прочухан Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 5. С. 868.
10. Wandrey Ch., Jaeger W. // Acta Polymerica. 1985. В. 36. № 2. S. 100.
11. Пархамович Е.С., Крючков В.В., Топчиев Д.А., Бояркина Н.М., Амбург Л.А. // Тез. докл. Третьей Всесоюз. конф. "Водорастворимые полимеры и их применение". Иркутск, 1987. С. 23.
12. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 675.
13. Lancaster J.E., Baccei L., Panzer H.P. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1976. V. 14. № 9. P. 549.

## Copolymerization of N,N-Diallyl-N,N-dimethylammonium Chloride and Vinyl Acetate

A. I. Vorob'eva<sup>a</sup>, D. R. Sagitova<sup>b</sup>, I. R. Aleev<sup>a</sup>, V. P. Volodina<sup>a</sup>,  
Yu. A. Prochukhan<sup>a</sup>, and Yu. B. Monakov<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

<sup>b</sup> 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 vinyl acetate in DMSO, methanol, and a methanol–water (70 : 30, mol %) mixture proceeds to yield statistical copolymers. The nature of solvents significantly affects the reactivity ratios of the comonomers. N,N-Diallyl-N,N-dimethylammonium chloride shows a higher reactivity than vinyl acetate. The kinetic features of the processes have been investigated, and the structure and properties of the copolymers have been studied.