

УДК 541(64+515):539.199:532.77

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТ- И МЕТАКРИЛАТГУАНИДИНОВ И КОНФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ РАСТУЩИХ ЦЕПЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

© 2008 г. А. И. Мартыненко*, Н. И. Попова*, Е. Ю. Кабанова*,
М. Б. Лачинов**, Н. А. Сивов*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 23.05.2007 г.
Принята в печать 22.11.2007 г.

Синтезированы мономерные соли на основе кислот акрилового ряда и гуанидина – акрилат- и метакрилатгуганидины и исследованы их основные кинетические особенности в реакциях радикальной полимеризации в водных растворах. При полимеризации в органических растворителях (метанол, этанол, диоксан) система гетерогенна во всем интервале концентраций мономера. В водных средах реакционные растворы гомогенны лишь при невысоких исходных концентрациях мономера (для акрилатгуганидина менее 1.30 моль/л, для метакрилатгуганидина менее 0.40 моль/л, концентрация персульфата аммония составляла 5×10^{-3} моль/л, pH ~ 6.5, 60°C). При больших концентрациях, начиная с малых конверсий (~1%) появляется микрогетерогенность, обусловленная сворачиванием растущих полимерных цепей в результате ассоциативных взаимодействий между гуанидиновыми группами присутствующего в реакционном растворе мономера и карбоксильными группами (мет)акрилатных звеньев полимера. В водных растворах во всем исследованном интервале концентраций мономеров (0.2–2.5 моль/л) сохраняются те же кинетические порядки, что и для соответствующих акриловых кислот. Изучено влияние состава реакционных растворов на изменение начальной скорости полимеризации и конформационное поведение исследуемых систем.

В последние годы синтетические полиэлектролиты широко востребованы практически во всех областях техники, медицины, и сферы применения полимеров данного класса постоянно расширяется. Отсюда очевиден несомненный интерес исследователей к разработке доступных методов синтеза полиэлектролитов с новыми свойствами и характеристиками.

В настоящей работе впервые синтезированы новые гуанидинсодержащие мономерные соли акрилат- и метакрилатгуганидины (АГ и МАГ) взаимодействием гуанидина с акриловыми кислотами (акриловой – АК или метакриловой –

МАК); исследованы кинетические аспекты и механизм радикальной полимеризации АГ и МАГ в водных средах. Выбор мономеров акрилового ряда в качестве исходных систем для получения гуанидинсодержащих мономеров был сделан исходя из практической значимости соответствующих полимеров, высокой биоцидной активности гуанидиновых соединений, доступности исходных мономеров и простоте синтеза, позволяющего получать гуанидинсодержащие мономерные соли с высоким выходом (до 80%) [1–7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АГ и МАГ получали реакцией присоединения акриловых кислот и гуанидина в соответствии с методикой, разработанной авторами данной статьи и описанной в работе [8]:

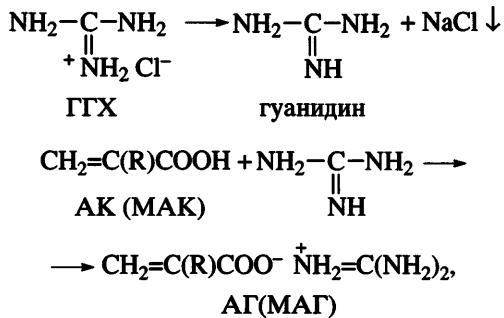
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (Проект № 4).

E-mail: sivov@ips.ac.ru (Сивов Николай Александрович).

Гидродинамические характеристики полиметакрилатгуанидина (образец 1) и полиакрилатгуанидинов (образцы 2 и 3), определенные методом седиментационного ультрацентрифугирования ($T = 25^\circ\text{C}$)

Образец, №	[M], моль/л	$[\eta]$ (30°C), дл/г	$S_0 \times 10^{-3}$	$D_0 \times 10^7$	$M_{sd} \times 10^{-6}$
1	1	0.50	7.0	0.46	1.53
2	1	0.27	4.9	3.0	0.17
3	2	0.44	5.6	1.2	0.50

Примечание. S_0 – константа седиментации, D_0 – коэффициент диффузии, M_{sd} – среднегидродинамическая ММ.



где R = H или CH₃, ГГХ – гуанидин гидрохлорид (выход 70–80%).

Кинетику радикальной полимеризации АГ и МАГ исследовали методом дилатометрии в водных растворах (в бидистилляте при pH 6.5, 60°C) при конверсии $q < 5\%$ после предварительного дегазирования реакционных растворов в вакууме. В качестве инициатора применяли персульфат аммония (ПСА). Показано, что полимеризация АГ и МАГ в выбранных условиях не наблюдается в отсутствие радикального инициатора и полностью тормозится при добавлении в исходные растворы ингибитора – 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-4-гидрокси-1-оксила. Степень превращения мономера в полимер определяли исходя из значений контракции, полученной методом пикнометрии. При гомополимеризации мономеров в воде контракция составляла 10.8% для АГ и 7.0% для МАГ. Образующиеся гомополимеры выделяли из реакционной массы диализом относительно дистиллированной воды с использованием диализных мешков фирмы “Spectrapor” (США). Вода испарялась (при комнатной температуре), оставшийся полимер сушили до постоянной массы в вакуумном шкафу над P₂O₅ при 40–50°C; либо из водного раствора полимеры высаждали в ацетон, затем фильтровали и сушили.

Спектры ЯМР ¹H мономеров и полимеров измеряли на спектрометре “Bruker MDS-300” (300 МГц) в D₂O при 20°C, химические сдвиги

определяли относительно остаточных протонов растворителя [8, 9].

Характеристическую вязкость $[\eta]$ (в 1 N водном растворе NaCl) полимеров и относительную вязкость реакционных растворов $\eta_{отн}$ измеряли методом вискозиметрии (вискозиметр Уббелоде) при 30°C.

Среднегидродинамическую ММ полимеров (таблица) устанавливали путем седиментационного ультрацентрифугирования при 25°C в 1 N водном растворе NaCl; константы седиментации S_0 и коэффициенты диффузии D_0 определяли с помощью ультрацентрифуги 3180 (фирма МОМ, Венгрия), снабженной оптикой Филпота–Свенсона, позволяющей фиксировать градиент показателя преломления во времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности реакций радикальной полимеризации акрилат- и метакрилатгуанидина

Результаты проведенных кинетических исследований радикальной полимеризации АГ и МАГ в водных и органических средах позволяют утверждать, что полимеризация данных мономеров характеризуется рядом специфических особенностей. Во всех исследованных органических растворителях (метанол, этанол, диоксан; инициатор ДАК) полимеризация АГ и МАГ гетерогенна, о чем свидетельствует появление белого хлопьевидного осадка в реакционном объеме дилатометра, начиная с начальной (близкой к нулевой) конверсии. При полимеризации АГ и МАГ в водных растворах (pH ~ 6.5) гомогенность сохраняется вплоть до высоких конверсий ($q \sim 50$ –70%) лишь в определенном концентрационном интервале мономеров: для [АГ] < 1.30 моль/л и для [МАГ] < 0.40 моль/л. При проведении полимеризации в более концентрированных водных растворах даже при небольших конверсиях ($q < 3\%$)

наблюдается помутнение реакционного раствора без фазового разделения (микрогетерогенность). Возможной причиной обнаруженного эффекта, как мы полагаем, является образование по мере роста цепей АГ и МАГ ассоциативных структур, стабилизованных водородными связями и(или) гидрофобными взаимодействиями. Эти взаимодействия, как известно [10], особенно характерны для ионогенных мономеров, в процессе полимеризации которых на состояние растущих цепей возможно влияние различных факторов, таких как диссоциация мономеров и макрорадикалов, специфическое и неспецифическое связывание ионов, электростатические, гидрофобные и другие взаимодействия. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при полимеризации других ионогенных мономеров в водных растворах (а в случае АК и МАК и в ряде органических растворителей – метаноле, диоксане), как правило, сохраняется полная гомогенность реакционных растворов до высоких конверсий [11]. Приготовленные по отдельности растворы в воде мономеров АГ и МАГ и соответствующих полимеров ПАГ и ПМАГ абсолютно прозрачны – и разбавленные, и концентрированные. Однако при их смешивании, как при нагревании, так и при комнатной температуре в определенном интервале концентраций наблюдается помутнение смеси, обусловленное, по всей вероятности, специфическими взаимодействиями молекул мономера с полимерной цепью, аналогичными “высаливанию” полимера. Более подробно возможный механизм возникающей гетерогенности будет рассмотрен ниже.

Важно отметить также, что образующиеся в процессе реакции полимеры ПАГ и ПМАГ не растворимы и даже не набухают ни в одном из исследованных нами органических растворителей – метаноле, этаноле, диоксане, ДМСО, ДМФА. В то же время они хорошо растворяются в воде даже при достаточно высоких значениях характеристической вязкости (2.5 дл/г для ПМАГ и 0.9 дл/г для ПАГ), а следовательно, и высоких ММ (таблица), что свидетельствует об отсутствии сшивки цепей. Данные элементного анализа и ЯМР ¹Н-спектров ПАГ и ПМАГ подтверждают, что их состав соответствует теоретическому.

При исследовании кинетических закономерностей радикальной полимеризации обнаружено, что с увеличением исходной концентрации АГ и

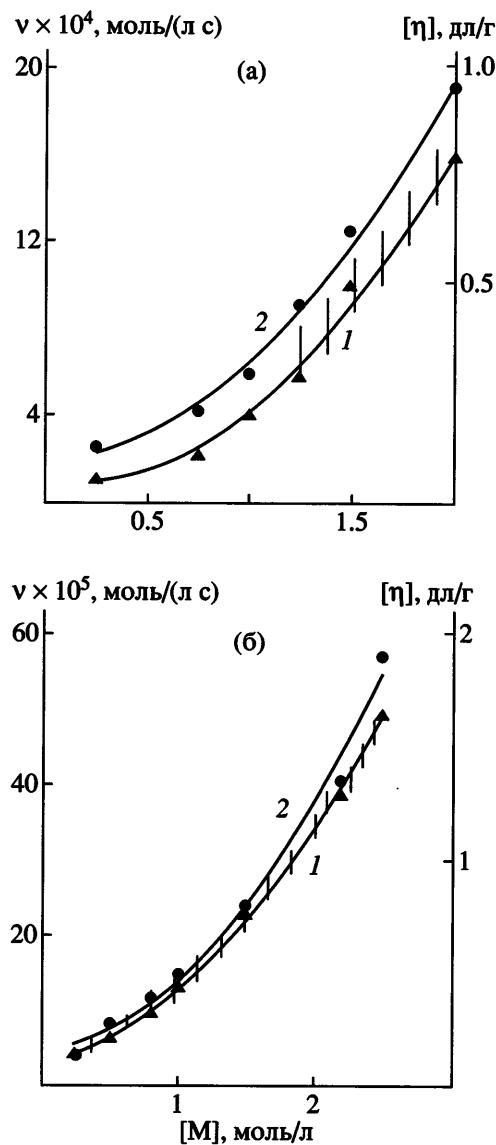


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации АГ (а) и МАГ (б) ($[ПСА] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, H_2O , $60^\circ C$) и характеристической вязкости образующихся полимеров (2) (1 N NaCl в H_2O , $30^\circ C$) от концентрации мономера. Здесь и на рис. 4 и 5 вертикальными линиями показана область микрогетерогенности.

МАГ начальная скорость реакции растет резко и нелинейно, и процесс характеризуется переменным, превышающим первый, порядком по мономеру. При этом зависимость характеристической вязкости образующихся полимеров ПАГ и ПМАГ симметрична изменению скорости полимеризации для обеих полимеризационных систем (рис. 1). Для данных мономеров порядок реакций

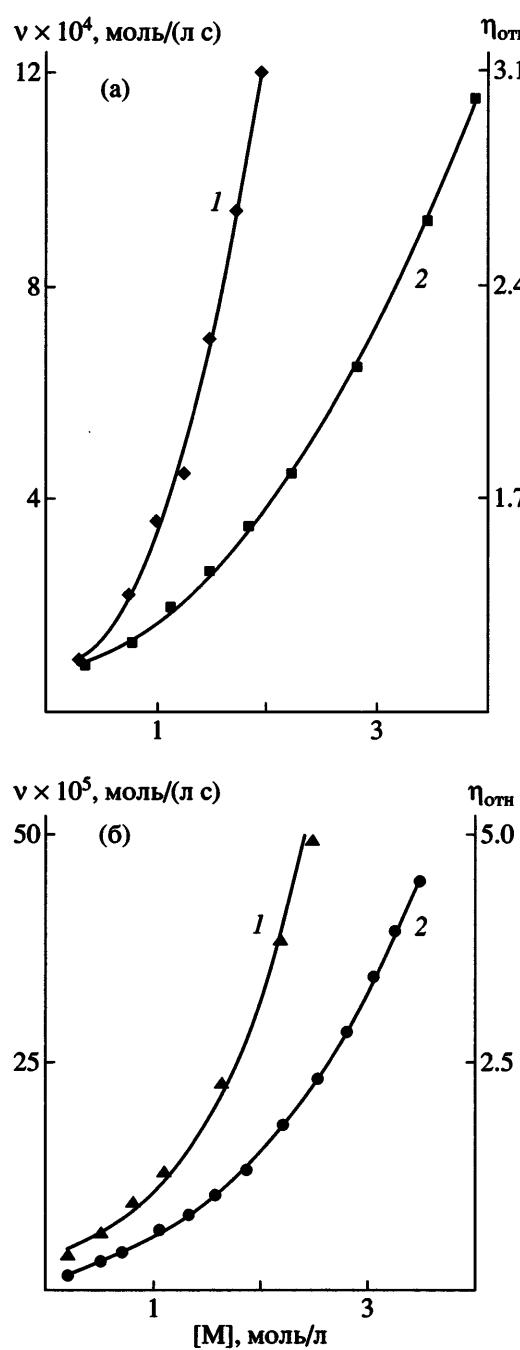


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации АГ (а) и МАГ (б) (1) ($\text{[ПСА]} = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $\text{H}_2\text{O}, 60^\circ\text{C}$) и относительной вязкости исходных растворов мономеров (2) (гидрохинон, 30°C) от концентрации мономера в водных растворах.

по концентрации инициатора ПСА, равный 0.5, сохраняется как в условиях полной гомогенности системы, так и при микрогетерогенности, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва цепей.

Известно, что наблюдаемое в ряде случаев в процессах радикальной полимеризации изменение константы скорости бимолекулярного обрыва цепей k_o (область диффузионно-контролируемой реакции) может быть связано с изменением вязкости реакционного раствора [12, 13]. Для установления возможного влияния данного фактора на нелинейность изменения скорости полимеризации АГ и МАГ с изменением концентрации мономера была измерена относительная вязкость исходных реакционных растворов. Как следует из данных, представленных на рис. 2, $\eta_{\text{отн}}$ растворов мономера и начальная скорость полимеризации увеличиваются симбатно и нелинейно с ростом концентрации мономера в исходном растворе. Такая зависимость позволяет предположить, что из-за сравнительно высоких значений $\eta_{\text{отн}}$ растворов мономерных солей k_o даже в условиях малых конверсий оказывается чувствительной к вязкости реакционных растворов, а следовательно, и к концентрации мономера. Отмеченное нелинейное изменение $\eta_{\text{отн}}$ может приводить к симбатному падению константы k_o , вследствие чего наблюдается резкое увеличение начальной скорости полимеризации. Эту гипотезу можно экспериментально проверить. Действительно, если в исследуемой системе константа k_o зависит от вязкости раствора мономера, то в соответствии с представлениями North [12, 13] следует принять, что $k_o \sim \eta_{\text{отн}}^{-1}$, и скорость полимеризации АГ и МАГ можно рассчитать по уравнению

$$v = k_p v_i^{1/2} \eta_{\text{отн}}^{1/2} [M] \quad (1)$$

Тогда, как видно из рис. 3, указанные нелинейные зависимости спрямляются в координатах $\lg v / \lg ([M] \eta_{\text{отн}}^{1/2})$. Сам по себе факт удовлетворительного спрямления экспериментальных кривых в координатах уравнения (1) свидетельствует о правильности данного допущения. Тогда с учетом данного фактора реакция полимеризации МАГ описывается первым порядком по мономеру во всем исследуемом интервале концентраций (рис. 3), несмотря на существующую микрогетерогенность системы. В случае полимеризации АГ порядок реакции по концентрации мономера равен ~ 1.5 , даже с поправкой на “вязкостный” фактор (рис. 3). Из работ Кабанова и Топчиева [10, 11] известно, что при полимеризации МАК в вод-

ных растворах сохраняются классические порядки реакций по инициатору и по мономеру. В случае АГ порядок по инициатору равен 0.5, а по мономеру наблюдается полуторный порядок реакции во всем исследованном интервале pH. Интересно, что указанные закономерности сохраняются при полимеризации АГ независимо от природы нейтрализующего агента (необходимый pH среды создавался добавлением NaOH, триэтиламина и гидроксида аммония).

Изучению возможных причин отклонения кинетических порядков от требований классической теории, которой соответствует уравнение

$$v = k_p k_o^{-1/2} [M] v_i^{1/2}, \quad (2)$$

посвящено немало исследований [14, 15]. При этом наряду с гомогенными рассматривались также системы, в которых в процессах полимеризации наблюдается фазовое разделение. В таких случаях общие законы кинетики, применимые к гомогенным системам, выполняются далеко не всегда. По мнению авторов, отмечаемое для многих мономеров увеличение кинетического порядка реакции по концентрации мономера, проявляемое даже в условиях гомогенности, в каждом конкретном случае имеет, по-видимому, свои причины, установить которые не всегда представляется возможным. Для исследованных нами систем отклонение от единицы порядка реакции по мономеру для АГ, вероятно, обусловлено специфическим влиянием среды на реакционную способность молекул мономера и радикалов роста цепи в процессах полимеризации.

Исходя из изложенного выше, полагаем, что уравнение (1) позволяет удовлетворительно описывать начальную стадию полимеризации АГ и МАГ в водных средах с учетом вязкостного эффекта.

Конформационное поведение растущих цепей при радикальной полимеризации акрилат- и метакрилатгуганидинов

Чрезвычайно важной характеристикой физико-химического поведения полиэлектролитов в растворе является их конформационное состояние, которое зависит от совокупности различных факторов, в том числе природы растворителя, степени ионизации полимера, ионной силы рас-

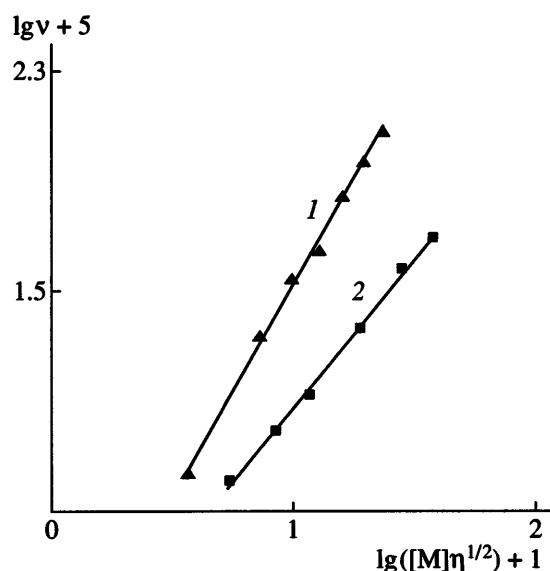


Рис. 3. Зависимость $\lg v + 5$ от $\lg([M]\eta_{\text{отн}}^{1/2}) + 1$ при полимеризации АГ (1) и МАГ (2) в водных растворах ($[ПСА] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, 60°C). $\operatorname{tg} \alpha = 1.5$ (1) и 1.0 (2).

твора. Изучение конформационного поведения макромолекул, содержащих заряженные фрагменты в цепи, вызывает значительный интерес исследователей не только с теоретической точки зрения, но также и с позиций возможного применения таких полимеров для решения медико-биологических, экологических и других проблем [16]. Известно [10], что конформационное состояние макромолекул полиэлектролитов во многих случаях влияет на их реакционную способность, что подробно изучено в случае реакций полиэтерификации [17], в системах с участием глобулярных белков, в частности при исследовании катализитической активности ферментов [18–20]. При полимеризации ионизующихся мономеров в водных средах изменение конформационного состояния макромолекул может оказывать существенное влияние на основные кинетические параметры процесса, особенно на стадию обрыва цепи. Вместе с тем введение низкомолекулярных электролитов в реакционный раствор также может изменить конформационное состояние растущих макрорадикалов [10, 11, 21].

С целью изучения влияния ионной силы раствора на полимеризацию МАГ проводили кинетические измерения в присутствии низкомолекулярного электролита NaCl . При этом установлено,

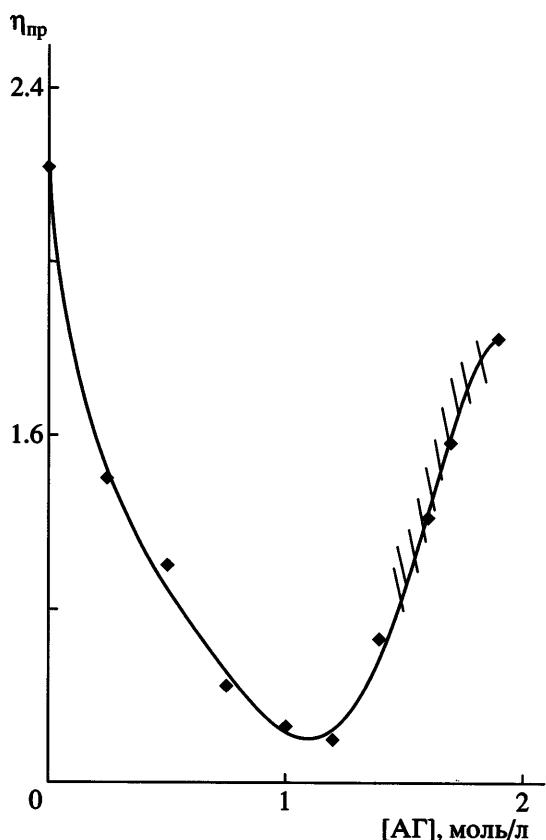


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости модельного раствора ПАГ от концентрации АГ в H_2O . $[PAG] = 0.12$ моль/л (1.6%-ный раствор); $[\eta]_{PAG} = 0.27$ дл/г, гидрохинон, $30^\circ C$.

но, что при увеличении ионной силы заметно возрастает и скорость полимеризации МАГ, и значения $[\eta]$ образующихся полимеров. Однако оказалось, что введение $NaCl$ в реакционный раствор приводит также и к частичному обмену иона гуанидина в молекуле МАГ на катион натрия, что было затем подтверждено методом элементного анализа. Итак, образующийся полимерный продукт является не гомополимером – ПМАГ, а со-полимером, содержащим звенья как МАГ, так и метакрилата натрия.

Для выявления возможного влияния конформационного состояния макромолекул на кинетические параметры системы были измерены значения макроскопической вязкости растворов, моделирующих реакционные смеси на малых глубинах превращения. В результате было установлено, что добавление в водный раствор полимера ПАГ или ПМАГ даже небольшого количества соответствующей им мономерной соли вызывает резкое изменение линейных размеров

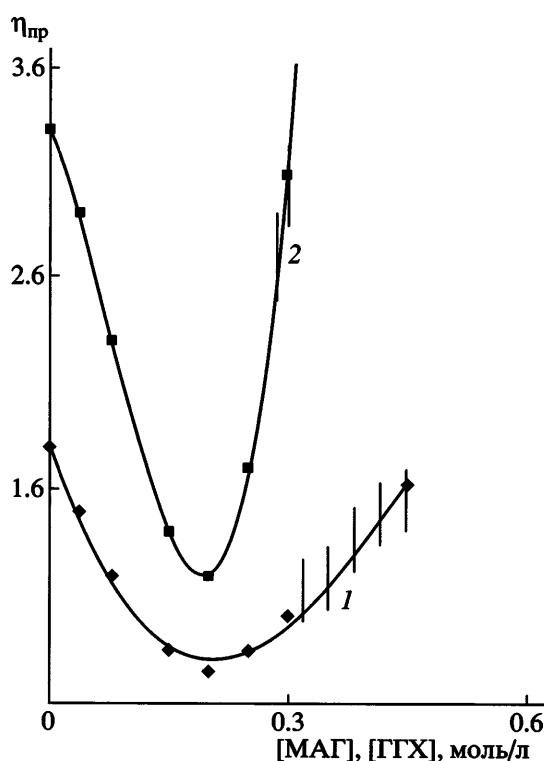


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости модельного раствора ПМАГ в системах ПМАГ–МАГ (1) и ПМАГ–ГХ (2), $[\eta]_{PMAG} = 0.27$ (1) и 0.45 дл/г (2); 1.7%-ный раствор ПМАГ в H_2O , гидрохинон, $30^\circ C$.

цепей полимеров – их сжатие, а при больших концентрациях системы становятся микрогетерогенными (рис. 4, 5). В случае ПМАГ опалесценция появляется в достаточно разбавленных растворах мономера, при концентрации МАГ > 0.3 моль/л (рис. 5). Для ПАГ незначительное помутнение раствора наблюдается при больших концентрациях АГ > 1.3 моль/л (рис. 4). Отметим, что вблизи этих концентрационных областей (перехода от полной гомогенности к микрогетерогенности) происходит, судя по данным вискозиметрии, и максимальное сжатие клубков макромолекул ПАГ и ПМАГ, чему соответствует наименьшее значение η_{pr} . При дальнейшем повышении ионной силы модельного раствора возрастает η_{pr} , что может быть следствием перехода системы от гомогенной к микрогетерогенной либо увеличения размеров цепи ПАГ в результате специфического комплексообразования между молекулами мономера и полимера (рис. 6).

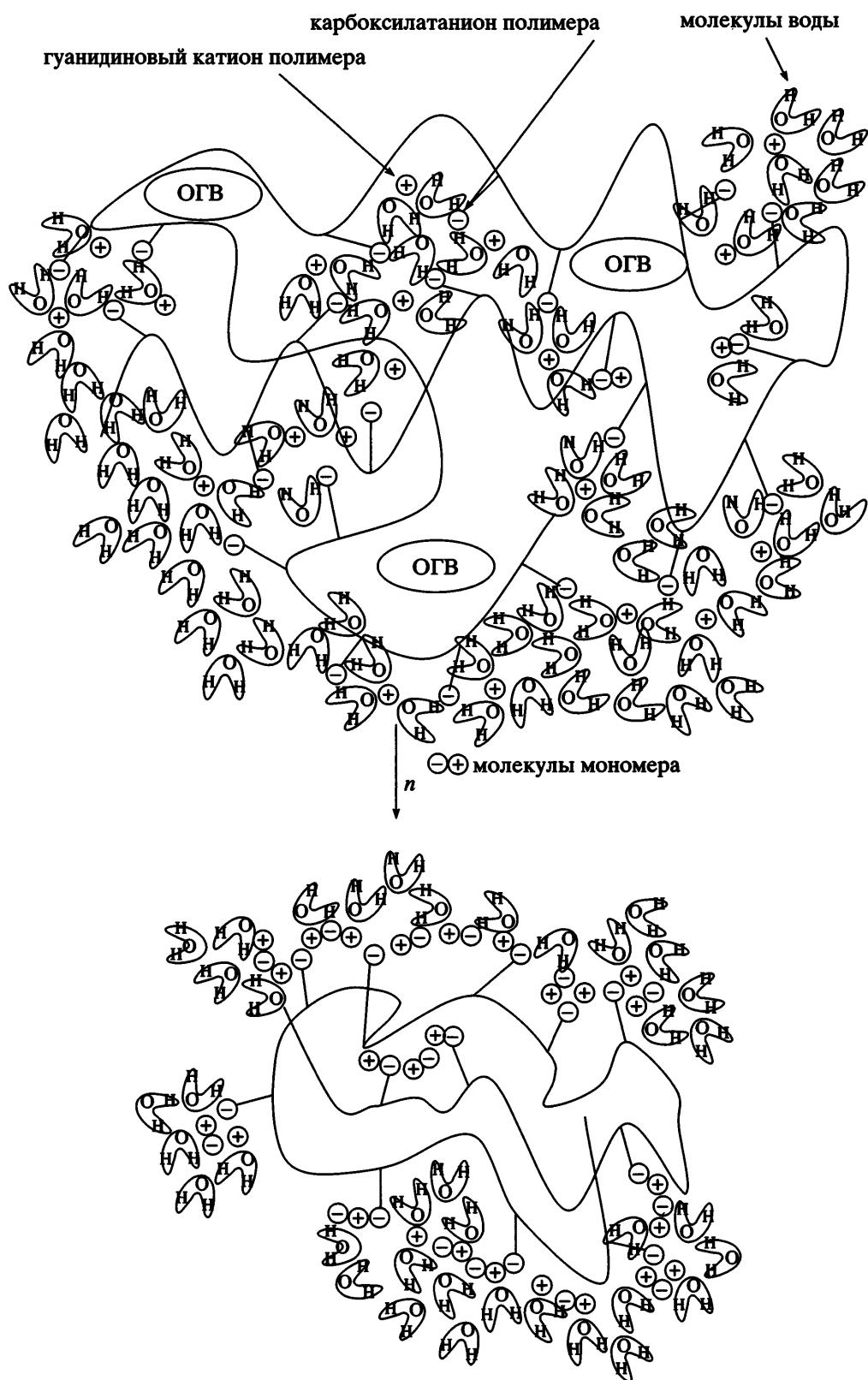


Рис. 6. Изменение формы клубка ПАГ и ПМАГ под действием собственного мономера или гуанидингидрохлорида. ОГВ – область гидрофобных взаимодействий для ПМАГ.

Таким образом, анализ результатов вискозиметрических исследований позволяет сделать вывод об их удовлетворительном соответствии кинетическим данным. В обоих случаях интервал концентраций мономеров, в котором реакционные системы сохраняют гомогенность, практически совпадает (естественно с определенной поправкой на температурный ход исследуемых процессов, поскольку кинетика полимеризации, как указывалось ранее, проводилась при 60°C, а вискозиметрические исследования – при 30°C).

Весьма неожиданными, на первый взгляд, оказались результаты, полученные нами при изучении скорости полимеризации АГ и МАГ в водных средах методом дилатометрии до глубоких (~80%) конверсий (прозрачность раствора в исследуемых системах фиксировали визуально). Установлено, что при полимеризации $[A\Gamma] \leq 1.3$ моль/л зависимости v от q линейны, и полимеризационный раствор остается полностью прозрачным до высоких конверсий. При концентрации мономера $[A\Gamma] > 1.5$ моль/л с самых начальных конверсий появляется микрогетерогенность. Однако по мере израсходования мономера при высоких степенях превращения помутнение раствора постепенно уменьшается, и он становится абсолютно прозрачным.

Данное явление совершенно не характерно для МАГ, для которого реакционные растворы оставались гомогенными лишь при $[M] \leq 0.4$ моль/л (степень превращения при этом достигала 80%). При больших исходных концентрациях МАГ микрогетерогенность (опалесценция) проявлялась уже на начальных конверсиях при сохранении постоянной скорости полимеризации. При дальнейшем увеличении конверсии ($q > 20\%$) в реакционном растворе появлялись хлопья осадка ПМАГ, и до конца полимеризации (т.е. практически до полного исчерпания мономера) система оставалась гетерогенной.

Анализ полученных экспериментальных данных указывает на значительные различия поведения МАГ по сравнению с АГ в условиях радиальной полимеризации, и основной характер этих различий кроется, как мы полагаем, в особой структуре цепей ПМАГ. Для понимания причин подобной “аномалии” исследуемых систем следует, вероятно, обратиться к рассмотрению физико-химических и структурных особенностей исходных мономерных кислот АК и МАК, а также соответствующих им поликислот.

Еще в 50-е годы XX века было установлено, что поведение ПМАК в водных растворах несколько отличается от классического поведения других синтетических полиэлектролитов [21–25]. При дальнейшем изучении кинетических особенностей, характерных для АК и МАК, в том числе в реакциях радикальной гомо- и сополимеризации в водных средах при изменении pH раствора в присутствии различных нейтрализующих агентов, была обнаружена необычная способность данных мономеров к образованию ассоциатов с некоторыми низкомолекулярными противоионаами как в водных, так и в органических средах [10, 11]. При изучении динамо-оптических свойств ПАК и ПМАК было установлено, что электрические, гидродинамические и конфигурационные особенности поведения данных полимеров имеют существенные различия [26]. Необычность поведения макромолекул ПМАК была отмечена также при определении их pK_a (методом титрования [21]). Так, для полиакриловой кислоты характерен непрерывный рост величины pK_a по мере ионизации полимерной цепи; при этом в основном соблюдается линейная зависимость степени ионизации α от pK_a . При титровании ПМАК при малых значениях α вначале наблюдается некоторое снижение величины pK_a , а затем ее повышение; дальнейший ход зависимости α от pK_a также нелинейен.

Для объяснения подобного поведения макромолекул ПМАК в водных растворах было высказано предположение о возможности существования в данных системах кооперативного конформационного перехода [27, 28]. В последствии существование такого перехода было подтверждено экспериментально методами спектрофотометрического титрования, с помощью измерения диффузии, а также электропроводности в исследуемых системах при различных степенях нейтрализации [29, 30].

Однако указанный конформационный переход, происходящий в результате того, что недиссоциированная или слабо заряженная молекула ПМАК в водных растворах характеризуется свернутой конформацией, которая затем изменяется в процессе ионизации в сравнительно узкой области степеней диссоциации (молекула ПМАК разворачивается), авторы не смогли объяснить только образованием водородных связей между карбоксильными группами. Поэтому они допустили возможность существования также и дополнительного структурирования системы за-

счет неполярных взаимодействий между метильными группами. При рассмотрении моделей цепей ПМАК было показано [31], что наибольшему взаимодействию метильных групп отвечает структура с плоскостью скольжения, в которой все метильные группы расположены по одну сторону, а карбоксильные – по другую сторону плоскости, перпендикулярной плоскости скольжения и проходящей через ось молекулы. В данном случае возникает компактная упаковка, образованная рядом соседних метильных групп. Теоретические расчеты показывают [32], что подобной структуре соответствует минимум потенциальной энергии, и, по-видимому, в водных растворах ПМАК в стабилизации свернутых конформаций определяющую роль играют взаимодействия между гидрофобными участками. В других растворителях гидрофобные взаимодействия отсутствуют, и поэтому аномалии, наблюдаемые в водных растворах, не обнаруживаются. Для макромолекул ПАК такой кооперативный конформационный переход в водном растворе также отсутствует.

Обратимся теперь к тем особенностям, которые отличают гуанидинсодержащие поли(мет)акрилаты от ПАК и ПМАК. При изучении ИК-спектров натриевых солей акриловых кислот и АГ и МАГ было установлено, что для гуанидиновых солей характерна высокая делокализация электронов по связи С–О⁻ в метакрилат-анионе, при этом природа ионного связывания в мономере и полимере одинакова [9]. Гуанидиновые группы являются важными структурными фрагментами ряда природных соединений, в том числе аминокислот – аргинина, фолиевой кислоты, многочисленных белков и нуклеиновых кислот, что позволяет, на наш взгляд, допустить определенную аналогию конформационных превращений рассматриваемых нами макромолекул ПАГ и ПМАГ и белковых систем. Дополнительным аргументом в пользу правомочности подобного сравнения служит факт денатурации ряда природных белков, а также некоторых синтетических полимеров – аналогов белка (например, поли-N-винилпирролидона – ПВП) при добавлении в их растворы низкомолекулярных солей гуанидина [21, 33–35]. Авторы полагают, что наблюдавшееся резкое сворачивание цепи ПВП возможно благодаря наличию двух аминогрупп в молекуле гуанидина, которые способны конкурировать с карбонильной группой ПВП, в результате чего блокируется дальнейшее взаимодействие ее с молекулами растворителя – воды. Так, было обна-

ружено, что в присутствии молекул ГГХ характеристическая вязкость ПВП в спиртовых растворах заметно падает. Особенно резко меняется значение $k[\eta]^2$ – величины, характеризующей взаимодействие между полимером и молекулами растворителя. Оказалось, что макромолекулы ПВП, почти полностью растворимые в спирте, становятся нерастворимыми в присутствии ГГХ, что является следствием блокирования кислорода пирролидонового цикла молекулами ГГХ, приводящего к увеличению сил межмолекулярной ассоциации колец ПВП посредством гидрофобных взаимодействий. Moravetz и другие авторы [21, 36], подробно изучавшие влияние различных факторов на денатурацию белка, установили, что добавки различных солей гуанидина и мочевины даже при незначительной концентрации ~1% приводят к денатурации белковых молекул.

Известно, что степень гидратации функциональных групп полиэлектролита является фактором, во многом определяющим его основные физико-химические свойства, и прежде всего конформацию макромолекулы в водных растворах. Несомненно, что и в случае ПМАГ и ПАГ молекулы Н₂О также участвуют в стабилизации структуры, организованной таким образом, что макромолекула принимает форму набухшего клубка, стабилизированного водородными связями и гидрофобными взаимодействиями (рис. 7). Введение в такую систему мономера, содержащего гуанидиновые группы, приводит к дезориентации указанной структуры за счет преимущественного взаимодействия аминогрупп мономера с карбоксильными группами полимера. В результате этого молекулы воды частично удаляются из межцепочечного пространства, в итоге функциональные карбоцепные группы блокируются, и макромолекула приобретает более компактную структуру глобулярного типа (рис. 6).

Таким образом, наблюдаемая в процессе радикальной полимеризации АГ и МАГ микрогетерогенность является следствием того, что гуанидиновые группы мономера вызывают сворачивание растущих цепей в результате кооперативного конформационного перехода, в котором важную роль играют как водородные связи, так и гидрофобные взаимодействия.

Анализ полученных данных позволяет также заключить, что наблюдаемое изменение конформаций макромолекул (во всяком случае, для ПАГ) определяется главным образом концентра-

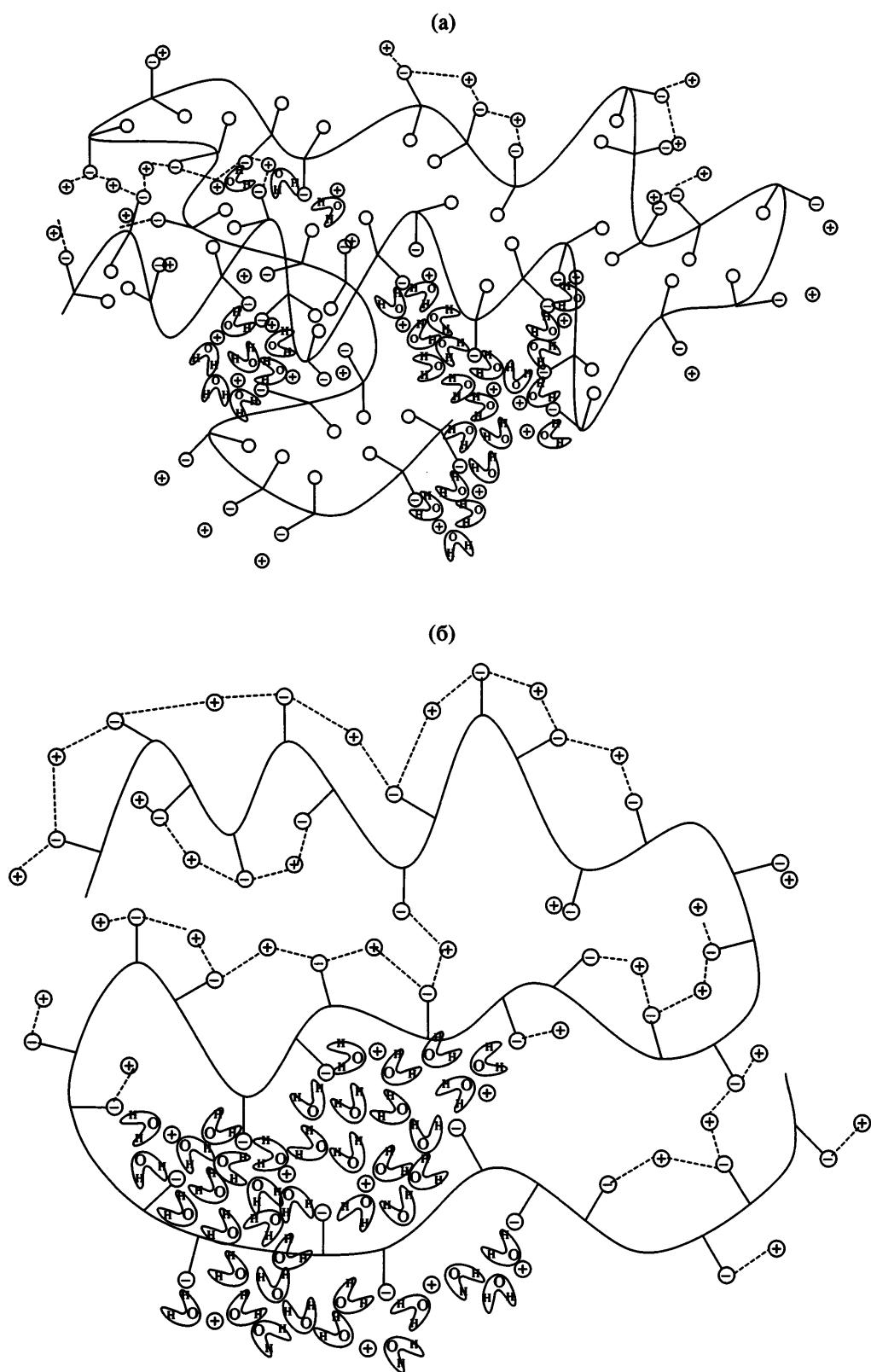


Рис. 7. Гидратированная поджатая клубкообразная структура ПМАГ за счет сильного водородного связывания и гидрофобных взаимодействий (а) и гидратированная рыхлая клубкообразная структура ПАГ (б). Области гидратации и водородного связывания показаны фрагментарно, чтобы не загромождать рисунок, штриховыми линиями показаны водородные связи.

цией мономерной соли в реакционном растворе и слабо зависит от ММ соответствующего полимера, что априори можно ожидать. Иначе было бы сложно объяснить наблюдаемый в процессе полимеризации переход реакционной системы ПАГ–АГ (при больших концентрациях мономера АГ и больших q) от полностью непрозрачной (микрогетерогенной) к совершенно прозрачной (гомогенной).

Представлялось интересным оценить возможное влияние добавки низкомолекулярного аналога мономера МАГ на поведение ПМАГ в водном растворе. Для этой цели нами был выбран ГГХ. Как видно на рис. 5, зависимость приведенной вязкости от концентрации соли в системе ПМАГ–ГГХ и зависимость в модельной системе ПМАГ–МАГ симбатны. И в том, и в другом случае при добавлении соли происходит сворачивание цепей ПМАГ в достаточно узком интервале изменения ионной силы раствора (т.е. кооперативный конформационный переход). Оказалось также, что в системе ПМАГ–ГГХ при $[ГГХ] > 0.3$ моль/л образуется гелеобразная непрозрачная масса, что вызвано, вероятно, образованием пространственной сетчатой структуры. Отметим, что микрогетерогенность в процессе полимеризации наблюдалась ранее также и при полимеризации МАК и АК в водных растворах в тех случаях, когда для установления фиксированного pH добавляли органические амины – этилендиамин, изобутиламин и пиридин [11, 37, 38]. Обнаруженное явление было объяснено авторами специфическим комплексообразованием между молекулами мономера МАК и соответствующим амином и возможным вкладом гидрофобных взаимодействий, которые дополнительно стабилизируют ионные пары на концах ионизованных радикалов роста ПМАК.

Таким образом, характерные для исследуемых полимеризационных систем конформационные превращения, сопровождающиеся перестройкой локальной структуры цепи, обусловлены, как мы полагаем, блокирующим действием гуанидиновых групп мономера, приводящим к заметному сворачиванию макромолекул ПМАГ. Особенности конформационного поведения ПМАГ в отличие от ПАГ объясняются значительным вкладом гидрофобных взаимодействий в цепях ПМАГ, что придает данным макромолекулам большую упорядоченность по сравнению с ПАГ.

Весьма примечательно, что если удается нивелировать денатурирующее действие гуанидиновой группы, как это было сделано нами, напри-

мер, при сополимеризации АГ и МАГ с N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлоридом, то реакция протекает в гомогенных условиях до высоких степеней превращения. Иными словами, как и в случае природных белковых молекул, при введении звеньев “чужого” мономера в сополимер (какими в нашем случае могут являться МАК, метакрилат натрия либо N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид) нарушается тактичность полимерной цепи с гуанидинсодержащими звеньями. И чем большее количество таких включений содержитсѧ в цепи ПМАГ, тем менее выражено влияние гуанидинсодержащего мономера на гетерогенность полимеризации в исследованных системах.

Авторы выражают благодарность Г.И. Тимофеевой (ИНЭОС РАН) за помощь в определении ММ синтезированных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бояркина Н.М., Крючков В.В., Пархамович Е.С., Амбург Л.А., Топчиев Д.А., Кабанов В.А. // Пласт. массы. 1987. № 8. С. 17.
2. А.с. 1578083 СССР // Б.И. 1990. № 26.
3. А.с. 1252329 СССР // Б.И. 1986. № 31.
4. А.с. 1129215 СССР // Б.И. 1984. № 46.
5. А.с. 1401813 СССР // Б.И. 1988. № 21.
6. А.с. 865887 СССР // Б.И. 1981. № 35.
7. Butler G.B. Cyclopolymerization and Cyclocopolymerization. New York: Marcel Dekker, Inc., 1992.
8. Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Хаширова С.Ю., Эсмурзиеев А.М. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 1. С. 47.
9. Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Бондаренко Г.Н., Филатова М.П., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Сивов А.Н., Крутъко Е.Б. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 1. С. 44.
10. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
11. Топчиев Д.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1973.
12. North A.M., Reed G.A. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. № 4. P. 1311.
13. North A.M. // The Collision Theory of Chemical Reaction in Liquids. New York: Wiley, 1964.
14. Грищенко Т.М., Медведев С.С. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 7. С. 1238.
15. Smith D.G. // J. Appl. Chem. 1967. V. 17. № 12. P. 339.

16. Галаев И.Ю. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 505.
17. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции М.: Химия, 1977.
18. Кабанов В.А. // Материалы третьей Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2004". М.: МГУ, 2004. Т. 1. С. 70.
19. Петров Р.В., Кабанов В.А., Хаитов Р.М. // Иммунология. 1986. № 1. С. 5.
20. Панова Т.В., Быкова Е.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. // Материалы третьей Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2004". М.: МГУ, 2004. Т. 1. С. 340.
21. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967.
22. Arnold R. // J. Colloid. Sci. 1957. V. 12. № 6. P. 549.
23. Silberberg A., Eliassaf J., Katschalsky A. // J. Polym. Sci. 1957. V. 23. № 103. P. 259.
24. Gregor H.P., Gold D.H., Frederick M. // J. Polym. Sci. 1957. V. 23. № 103. P. 467.
25. Mandel M., Leyte J.C. // J. Polym. Sci. 1962. V. 56. № 163. P. 23.
26. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
27. Leyte J.C., Mandel M. // J. Polym. Sci. A-2. 1964. V. 58. P. 1879.
28. Liquori A.M., Barone G., Crescenzi V., Quadrifoglio F., Vitagliano V. // Symp. on Macromolecular Chemistry. Prague, 1965. P. 588.
29. Michaeli I. // Symp. on Macromolecular Chemistry. Prague, 1965. P. 627.
30. Kern E.E., Anderson D.K. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 10. P. 2765.
31. Некрасова Т.Н., Чурыло Э. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 5. С. 1103.
32. Григорьева Ф.П., Бирштейн Т.М., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 3. С. 580.
33. Gargallo L., Radic D. // Polymer. 1983. V. 24. № 1. P. 91.
34. Rothshild W.G. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 25. P. 8676.
35. Tanford C., Taggart V.G. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 23. P. 6028.
36. Robinson D.R., Jencks W.P. // J. Biol. Chem. 1963. V. 238. № 4. P. 1558.
37. Карапутадзе Т.М., Топчев Д.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 1. С. 3.
38. Топчев Д.А., Шакиров Р.З., Калинина Л.П., Карапутадзе Т.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 3. С. 581.

Free-Radical Polymerization of Guanidine Acrylate and Methacrylate and the Conformational Behavior of Growing Chains in Aqueous Solutions

A. I. Martynenko^a, N. I. Popova^a, E. Yu. Kabanova^a, M. B. Lachinov^b, and N. A. Sivov^a

^a Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

^b Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: sivov@ips.ac.ru

Abstract—Monomer salts based on acrylic acids and guanidine—guanidine acrylate and methacrylate—have been synthesized, and the kinetic features of their free-radical polymerization in aqueous solutions have been studied. When polymerization is carried out in organic solvents (methanol, ethanol, or dioxane), the system is heterogeneous over the entire range of monomer concentrations. In aqueous solutions, the reaction systems are homogeneous only at small initial monomer concentrations (less than 1.30 and 0.40 mol/l for guanidine acrylate and methacrylate, respectively; the ammonium persulfate concentration is 5×10^{-3} mol/l; pH ~ 6.5; 60°C). At higher concentrations, microheterogeneity appears from small conversions (~1%). This phenomenon is associated with the coiling of growing polymer chains owing to associative interactions between guanidine groups occurring in the monomer solution and carboxyl groups of (meth)acrylate polymer units. In aqueous solutions over the entire range of monomer concentrations (0.2–2.5 mol/l), the kinetic orders are the same as in the case of corresponding acrylic acids. The effects of composition of reaction solutions on changes in the initial rate of polymerization and the conformational behavior of the systems under study have been ascertained.