

УДК 541.64+678.746.5

ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2,2-ДИАЛЛИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАЭТИЛГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

М.Н. Горбунова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь

Исследована активность 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида в реакции сополимеризации с малеиновой кислотой в водной среде.

Ключевые слова: 2,2-диаллил-1,1,3,3-гуанидиний хлорид, малеиновая кислота, радикальная сополимеризация, кинетические закономерности

Одним из перспективных классов полифункциональных полимеров являются полиамфолиты, макромолекулы которых содержат одновременно катионные и анионные группы. Известно, что полиамфолиты на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида представляют интерес для различных областей промышленности и медицины [1–4]. Ранее сополимеризация АГХ с малеиновой кислотой (МК) была изучена в массе и органических растворителях (этаноле и хлороформе) [5]. Известно также, что при радикальной полимеризации полярных мономеров большое влияние оказывает природа реакционной среды [6]. Поэтому в данной работе изучена сополимеризация АГХ с МК в водной среде в присутствии персульфата калия.

2,2-Диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид (АГХ) получали по методике [7]. МК квалификации ч.д.а. очищали перекристаллизацией из ацетона, сушили в вакууме. $T_{пл} = 134^{\circ}\text{C}$.

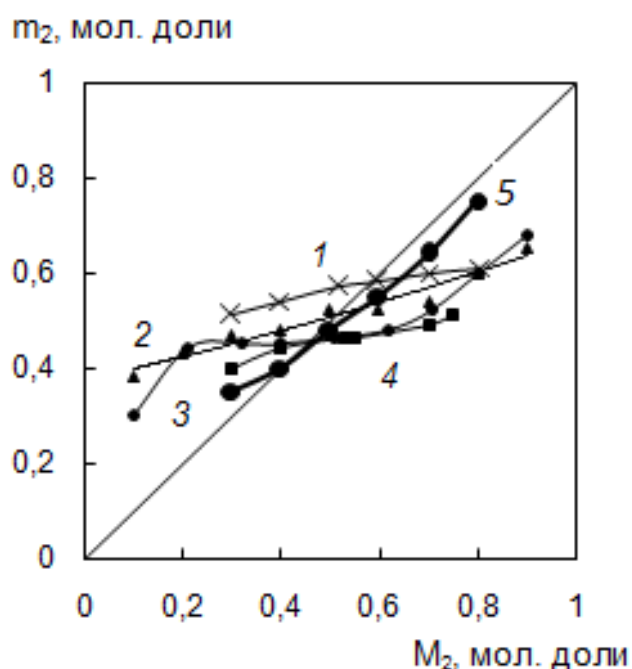
Инициатор – персульфат калия (ПК) и растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми методами [8] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Сополимеризацию АГХ с МК проводили в водном растворе в присутствии ПК. Кинетику процесса изучали гравиметрическим методом. При достижении нужной степени конверсии реакцию прерывали охлаждением и последующим осаждением полимера в ТГФ. Сополимеры очищали двукратным переосаждением и сушили в вакууме при температуре 40–50 °С до постоянной массы. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Эффективные константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывали методами Майо–Льюиса [9], Файнемана–Росса [10] и Келена–Тюдеша [11].

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре «Varian Mercury» (рабочая частота 75.5 МГц) с широкополосным подавлением по протонам и в режиме JMOD. В качестве растворителя использовали ДМСО- d_6 .

Предыдущие исследования сополимеризации АГХ с МК в массе и органических растворителях показали, что образующиеся продукты имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макромолекуле [5]. Зависимость состава сополимеров от состава исходных смесей при сополимеризации АГХ с МК в массе, в органических растворителях и в воде приведена на рис. 1.



Р и с . 1. Зависимость состава сополимера АГХ с МК (M_2) от состава исходной мономерной смеси $[M_1+M_2] = 6$ моль/л, 80 С, ДАК = 3 масс.%, 1 – метанол, 2 – хлороформ, 3 – этанол, 4 – в массе, 5 – в воде

Видно, что при сополимеризации АГХ с МК в водной среде на кривой состава сополимера имеется «азетропная» точка в области 40 мол. % МК, где состав сополимера соответствует составу исходной мономерной смеси. Значения эффективных констант сополимеризации АГХ с МК представлены в табл. 1. Можно заметить, что если при сополимеризации в массе наблюдается низкая активность АГХ, а при прове-

дении реакции в спиртах значения констант сополимеризации сближаются, то в водной среде АГХ является более активным сомономером, чем МК. Такое различие значений относительных активностей мономеров от среды объясняется разной способностью сомономеров к ассоциации, что связано в большей степени с различной сольватирующей способностью растворителей. Известно, что вода обладает высокой сольватирующей активностью, в результате чего комплексообразование ионизирующихся мономеров затруднено.

Из табл. 1 видно, что если при сополимеризации АГХ с МК в массе и органических растворителях произведение констант сополимеризации $r_1 r_2$ практически равно нулю и в результате сополимеризации образуются сополимеры с высокой тенденцией мономерных звеньев к чередованию, то в водной среде происходит образование статистических сополимеров.

При увеличении содержания МК (M_2) в исходной мономерной смеси значения скорости сополимеризации снижаются как в массе и в органических растворителях, так и в воде (рис. 2). Видно, что скорость реакции в воде выше, чем в среде органических растворителей, что согласуется с известными данными об ускорении полимеризации водорастворимых полимеров в водных средах.

Т а б л и ц а 1

Значения эффективных констант сополимеризации АГХ с МК (M_2)
(ДАК, 80°C)

Среда	r_1	r_2	$r_1 r_2$
Хлороформ	0.22±0.02	0.02±0.02	0.0044
Метанол	0.17±0.02	0.08±0.01	0.0136
Этанол	0.10±0.002	0.05±0.02	0.0050
В массе	0.03±0.005	0.16±0.01	0.0048
Вода	0.67±0.10	0.58±0.12	0.3886

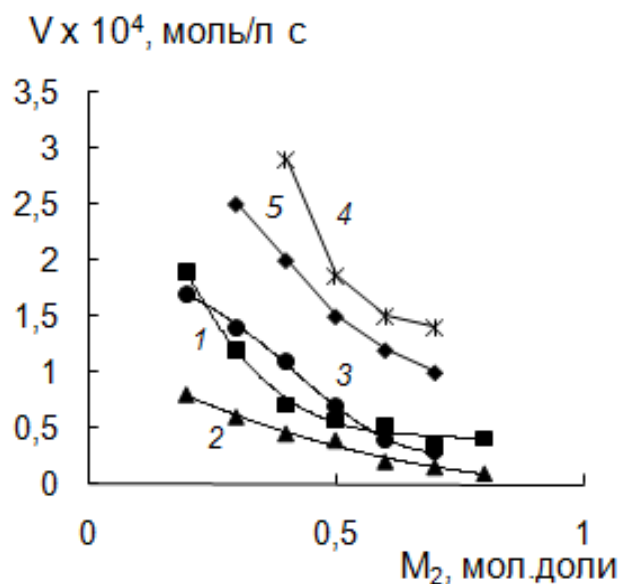
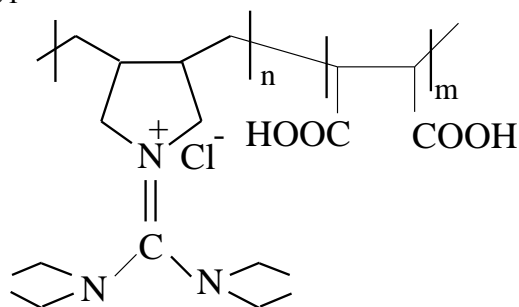


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации АГХ с МК (M_2) от состава исходной мономерной смеси 80 С, $[M_1+M_2] = 6$ моль/л, ДАК = 3 масс.%, 1 – этанол, 2 – метанол, 3 – хлороформ, 4 – в массе, 5 – вода

Исследование строения образующихся сополимеров проводили методом ЯМР ^{13}C , сопоставляя экспериментальные спектры с расчетными данными в предположении об образовании ряда гипотетических структур цепи. Установлено, что в реакцию сополимеризации как в органических растворителях, так и в водной среде АГХ вступает по обеим двойным связям, в результате чего образуются пятичленные пирролидиниевые структуры.



Таким образом, меняя природу растворителя, имеется возможность регулировать процесс сополимеризации АГХ с МК.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 14-03-00081-а).

Список литературы

1. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р.Э. Катионные полимеры. Алма-Ата: Наука, 1986.
2. Топчиев Д.А., Капцов Н.Н., Гудкова Л.А., Кабанов В.А., Мартыненко А.И., Трущин Б.Н., Пархамович Е.С. А.с. 910664 СССР // Б.и. 1982. № 9. С. 91.
3. Мицухиро Ф., Масааки М., Хидэтоси Ц. Пат. 51-27479 Япония // РЖХим. 1973. № 11. Т. 445 П.
4. Valery F.S., Jula R.I., Hoover M.F. Pat 3639208 USA // РЖХим. 1972. № 22. С744П.
5. Горбунова М.Н., Карманов В.И. // Высокомолек. соед. Б. 2011. Т. 53. № 4. С. 593.
6. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексо-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 256 с.
7. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Горбунова М.Н., Муслухов Р.Р., Колесов С.В., Толстикова А.Г., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 7. С. 1293.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
9. Mayo F.R., Lewis F.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1594.
10. Finemann M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 269.
11. Kelen T., Tüdös F. // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.

COPOLYMERIZATION FEATURES OF 2,2-DIALLYL-1,1,3,3-TETRAETHYLGUANIDINIUM CHLORIDE WITH MALEIC ACID IN AQUEOUS SOLUTION

M.N. Gorbunova

Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences

The activity of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride in radical polymerization reaction with maleic acid in aqueous solution was investigated.

Keywords: 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride, maleic acid, radical copolymerization, kinetic regularities.

Об авторах:

ГОРБУНОВА Марина Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник института технической химии Уральского отделения РАН, e-mail: mngorb@yandex.ru