

УДК 541.64+541.18

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ 2,2-ДИАЛЛИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАЭТИЛГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА С АЛЛИЛМЕТАКРИЛАТОМ

М.Н. Горбунова, И.А. Борисова, Т.Е. Ощепкова

Институт технической химии Уральского отделения РАН, г. Пермь

Методом радикальной сополимеризации синтезированы новые сополимеры 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с *N*-аллилметакрилатом. Изучены термические свойства сополимеров. Установлено, что с увеличением содержания акрилатных звеньев значительно повышается термическая стойкость сополимеров.

Ключевые слова: 2,2-диаллил-1,1,3,3-гуанидиний хлорид, сополимеры, термические свойства.

Полимеры на основе аллиловых соединений благодаря ряду ценных свойств находят широкое применение в различных областях техники, медицины, фармации и сельского хозяйства [1–4]. Большой практический интерес в этом контексте представляют гомо- и сополимеры 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида. Они являются высокоэффективными бактерицидами [5–8], сорбентами [9; 10], флотационными реагентами [11], ингибиторами кислотной коррозии стали [12] и пенообразователями [13].

При применении полимеров необходимо учитывать их термические свойства. В настоящей работе приведены результаты исследования термических свойств новых сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с *N*-аллилметакрилатом. Учитывая хорошие термические и оптические свойства поли(мет)акрилатов, исследование этой реакции представляет интерес в плане синтеза практически ценных высокомолекулярных соединений.

Экспериментальная часть

2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид (АГХ) получали по методике [14]. АМА фирмы «Alfa Aesar» очищали от стабилизатора (4-метоксифенола) двукратной перегонкой в вакууме. Для полимеризации использовали фракцию с $T_{\text{кип}} 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ при 43 мм рт. ст.; $n_D^{20}=1.4368$. Инициатор – динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми методами [15] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Сополимеризацию АГХ с АМА проводили в массе и растворе метанола в присутствии ДАК. Сополимеры очищали двукратным переосаждением в ТГФ из раствора в метаноле и сушили в вакууме при 40–50 °С до постоянной массы. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker». В качестве растворителя использовали $\text{DMSO-}d_6$. ИК-спектры сополимеров регистрировали на спектрометре IFS 66/S Bruker в вазелиновом масле при 20 °С. Конверсию α аллильной группы определяли по формуле

$$\alpha = \left[1 - \frac{(A_{\text{п}})_t (A_{\text{ст}})_t}{(A_{\text{п}})_0 (A_{\text{ст}})_0} \right] \times 100 \%$$

где $(A_{\text{п}})_t$ – высота пика аллильной группы в момент времени t ; $(A_{\text{ст}})_t$ – высота пика внутреннего стандарта в момент времени t ; $(A_{\text{п}})_0$ – высота пика аллильной группы в начальный момент времени; $(A_{\text{ст}})_0$ – высота пика внутреннего стандарта в начальный момент времени. В качестве внутреннего стандарта выбрали характеристическое поглощение карбоксильной группы при 1731 см^{-1} .

ДСК анализ образцов, синтезированных в метаноле, проводили на приборе Mettler Toledo TGA/DSC1 в воздушной среде от 25 до 150 °С при скорости нагрева 10 °С/мин, от 150 до 480 °С при скорости нагрева 5 °С/мин. После охлаждения до 25 °С сополимер АГХ–АМА снимали повторно при тех же условиях. Термогравиметрический анализ образцов, синтезированных в метаноле, проводили на приборе Mettler Toledo TGA/DSC1 в инертной среде при скорости нагрева 5 °С/мин.

Результаты и их обсуждение

Методом радикальной полимеризации нами были получены сополимеры АГХ с АМА [16]. Установлено, что АГХ участвует в реакциях полимеризации с АМА с участием обеих двойных связей с образованием пирролидиниевых структур. Растворимость сополимеров АГХ с АМА снижается с увеличением глубины превращения и содержания АМА в системе. Растворимый сополимер АГХ–АМА при отношении сомономеров 1:1 образуется до 5 % конверсии. Термическое поведение сополимера АГХ с АМА было исследовано сопряженными методами анализа ТГА и ДСК. ДСК-термограмма поли(АГХ–АМА) представлена на рис. 1. Значение температуры стеклования для поли(АГХ-АМА) составляет 128 °С, при этом значение температуры стеклования гомополимера ПАГХ, синтезированного в метаноле, составляет 35 °С [17]. Согласно данным [18; 19], ПАМА показывает

слабые изменения в теплоемкости в широком интервале и ДСК кривая нерастворимого ПАМА не дает значение температуры стеклования. Из рис. 1 видно, что для поли(АГХ–АМА) наблюдается широкий экзотермический пик с вершиной при 365 °С. Плечо в области 280 °С связано с отверждением сополимера (дальнейшая сшивка по аллильным группам), а далее в области 300–420 °С происходит деградация (деполимеризация и деструкция) сополимера. Возникновение экзотермических процессов в области температур свыше 250 °С связано с реакциями аллильных групп, что приводит к образованию сшитого полимера. Для контроля прохождения реакции между аллильными группами при нагревании был использован метод ИК-спектроскопии. О сшивании аллильных групп судили по изменению интенсивности характеристических пиков аллильной группы при 928–932 и 990–991 см⁻¹ (рис. 2). Конверсия аллильных групп для поли(АГХ–АМА) представлена в табл. 1.

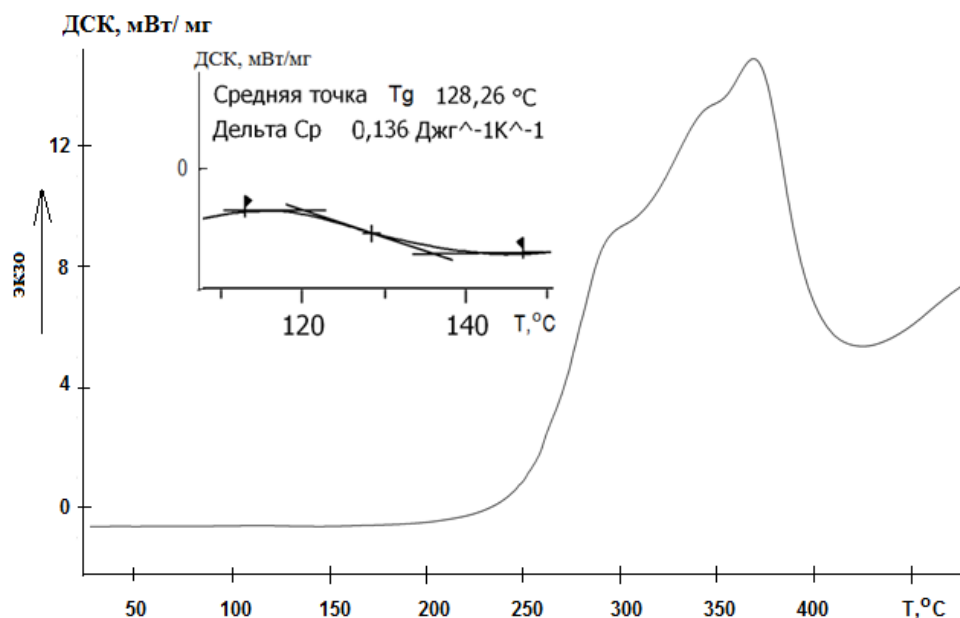


Рис. 1. ДСК кривые сополимера поли(АГХ–АМА) (15/85) в интервале температур 25–480 °С и 110–150 °С (на вставке)

Изучение термических свойств сополимеров АГХ с АМА, полученных на глубоких степенях превращения (45 %), показало, что увеличивая содержание акрилатных звеньев, можно значительно повысить термостойкость сополимеров по сравнению с гомополимером АГХ: температура начала интенсивного разложения (10 %) поли(АГХ–АМА) (60 мольных % АМА) составляет 275 °С, в то время как 10 %

гомополимера АГХ теряется при температуре 200 °С [20]. При этом температура начала интенсивного разложения (10 %) ПАМА составляет 278 °С [21].

Таблица 1

Отверждение сополимеров при 250 °С

Время, ч	Конверсия аллильных групп, определенная методом ИК-спектроскопии, %
0	0
7	36
10	43
15	87

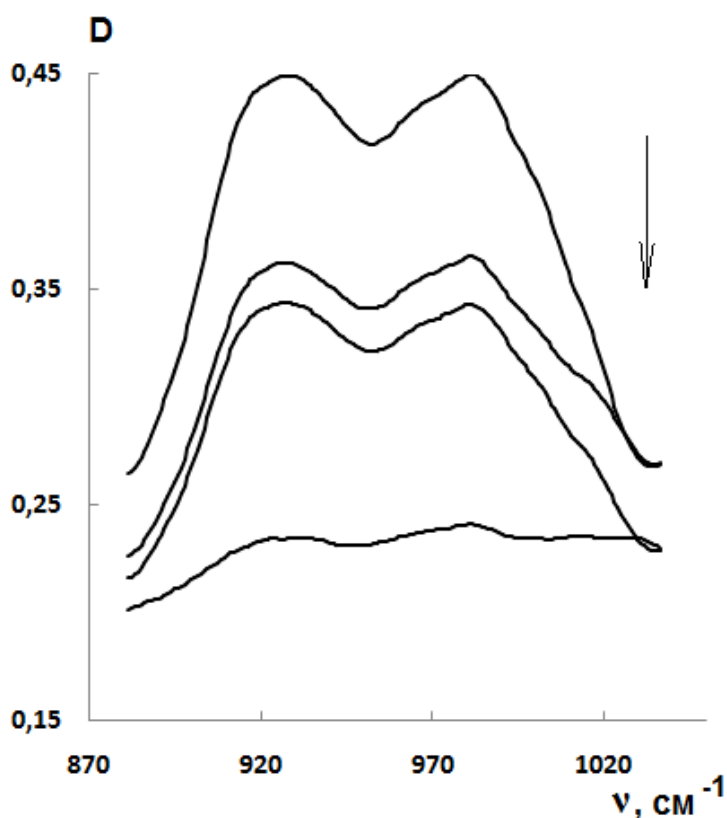


Рис. 3. Изменение в ИК-спектре поли(АГХ–АМА) при нагревании при 250 °С через 0, 7, 10 и 15 ч. ν – волновое число.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 14-03-00081-а) и программой Президиума РАН «Биомолекулярная химия и органический синтез» № 15-21-3-2.

Список литературы

1. Воробьева А.И., Кутушева Э.Р., Леплянин Г.В. и др. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44, № 5. С. 868 – 871.
2. Топчиев Д.А., Сивов Н.А., Гуталс Э. Дж. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 11. С. 1976.
3. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
4. Воробьева А.И., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45, № 12. С. 2118 – 2136.
5. Горбунова М.Н., Воробьева А.И., Александрова Г.А., Кирьянова И.Н. // Хим-фарм. журнал. 2009. Т. 43, № 12. С. 13–16.
6. Горбунова М.Н., Лемкина Л.М. // Хим.-фарм. журнал. 2010. Т. 44, № 10. С. 19–20.
7. Gorbunova M.N. // J. Chem. Pharm. Res. 2013. V. 5, № 1. P.185–192.
8. Горбунова М.Н., Лемкина Л.М. // Хим.-фарм. журнал. 2013. Т. 47, № 8. С. 75–77.
9. Vatueva T.D., Gorbunova M.N., Scherban' M.G. // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 129, № 4. P. 1978–1983.
10. Gorbunova M.N., Vatueva T.D. // PAT. 2017. DOI: 10.1002/pat.3869
11. Батуева Т.Д., Горбунова М.Н., Медведева Н.А. и др. // ЖПХ. 2012. Т. 85, № 8. С. 1364–1370.
12. Горбунова М.Н., Батуева Т.Д., Щербань М.Г. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2010. С. 293–296.
13. Батуева Т.Д., Горбунова М.Н., Медведева Н.А. и др. // ЖПХ. 2012. Т. 85, № 8. С. 1364–1370.
14. Gorbunova M.N., Vorob'eva A.I., Tolstikov A.G., Monakov Yu.B. // Polymers for Advanced Technologies. 2009. V. 20, № 3. P. 209 – 215.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
16. Горбунова М.Н., Борисова И.А. // ВМС. 2016. Б. Т. 58, № 6. С. 440–449.
17. Горбунова М.Н., Ощепкова Т.Е. // ВМС. 2009. Б. Т. 51, № 10. С. 1830–1835.
18. Rzaev Z.M.O., Akovali G., Salamova Ü. // J. Polym. Sci. A. 1998. V. 36. P. 1501.
19. Vardareli T., Usanmaz A. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 104. P. 1076–1083.
20. Gorbunova M.N., Tiunova T.G. // Polym. Sci. B. 2015. V. 57, № 4. P.304.
21. Vardareli T., Keskin S., Usanmaz A. // J. Macromol. Sci. A. 2008. V. 45. P. 302.

TERMAL BEHAVIOR OF 2,2-DIALLYL-1,1,3,3-TETRAETHYLGUANIDINIUM CHLORIDE COPOLYMERS WITH ALLYLMETHACRYLATE

M.N. Gorbunova, I.A. Borisova, T.E. Oshcepko

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

New copolymers of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with N-allylmethacrylate were obtained by free radical polymerization. Thermal properties of copolymers were investigated. It was determined that the increase in the content of acrylate units results in a much higher thermal stability of the copolymers.

Keywords: *2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride, copolymers, thermal properties.*

Об авторах:

ГОРБУНОВА Марина Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИТХ УрО РАН, e-mail: mngorb@yandex.ru

БОРИСОВА Ирина Алексеевна – инженер ИТХ УрО РАН, e-mail: ya.borisova.62@yandex.ru

ОЩЕПКОВА Тамара Евгеньевна – инженер ИТХ УрО РАН, e-mail: oshcepko@yandex.ru