

УДК 541.64:542.952

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-75-81

М.Н. Горбунова

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Институт технической химии, Пермь, Россия

**ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ 2,2-ДИАЛЛИЛ-1,1,3,3-
ТЕТРАЭТИЛГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА С КРОТОНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Изучено влияние среды на сополимеризацию 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с кротоновой кислотой. Определены константы сополимеризации, изучен состав сополимеров и основные закономерности сополимеризации в зависимости от среды.

Ключевые слова: 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид; кротоновая кислота; радикальная сополимеризация

M.N. Gorbunova

Perm State University, Perm, Russia

Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

**INFLUENCE OF MEDIUM ON COPOLYMERIZATION OF 2,2-DIALLYL-1,1,3,3-
TETRAETHYLGUANIDINIUM CHLORIDE WITH CROTONIC ACID**

The effect of the medium on the copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidium chloride with crotonic acid was studied. The relative reactivities and copolymer composition were determined, the kinetic regularities of the copolymerization reaction were studied depending on the medium.

Keywords: 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidium chloride; crotonic acid; radical copolymerization

Одним из перспективных классов полифункциональных полимеров являются полиамфолиты, макромолекулы которых содержат одновременно катионные и анионные группы. Из литературы известно, что полиамфолиты на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида представляют интерес для различных областей промышленности и медицины [1–4]. Известно, что при радикальной полимеризации полярных мономеров большое влияние оказывает природа реакционной среды. Даже относительно слабое химическое взаимодействие функциональных групп мономеров или радикалов со средой может оказывать при сополимеризации значительное влияние на состав и распределение сомономерных звеньев в макроцепи. В связи с этим заслуживают внимания полиамфолиты на

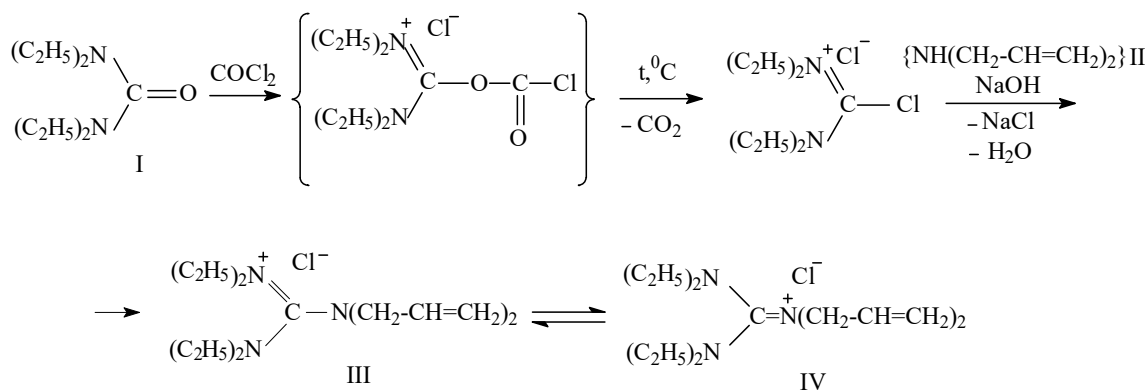


Схема 1. Синтез АГХ.

Тетраэтилмочевину (I) растворяли в 2.5-кратном количестве безводного бензола и при интенсивном перемешивании барботировали фосген при 9÷15 °С до окончания реакции (контроль осуществляли методом ГЖХ). Далее реакционную смесь медленно нагревали и кипятили до прекращения газовой выделения. По окончании кипячения реакционную смесь охлаждали и при интенсивном перемешивании

основе другой аммониевой соли – 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида (АГХ).

Ранее нами была показана принципиальная возможность синтеза сополимеров АГХ с кротоновой кислотой (КК) в присутствии радикального инициатора, определены относительные активности мономеров и изучена структура получаемых сополимеров [5].

В настоящей работе приведены результаты исследований по изучению влияния среды на сополимеризацию АГХ с кротоновой кислотой (КК).

Экспериментальная часть

2,2-Диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид (АГХ) получали по схеме 1 по методике [6].

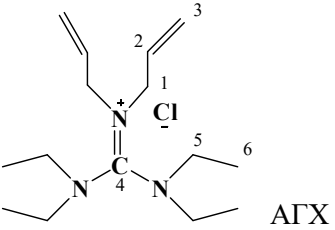
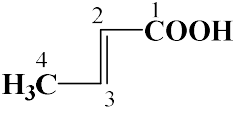
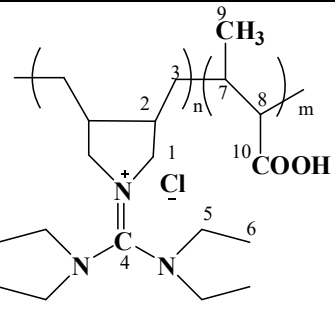
прикапывали 2.4 моль на 1 моль тетраэтилмочевины сухого диаллиламина (II). Затем реакционную смесь выдерживали 2 часа при температуре 50÷60 °С при перемешивании и прикапывали гидроксид натрия в виде 50%-ного водного раствора 0.5 моль на 1 моль диаллиламина. После этого реакционную смесь фильтровали, фильтрат выпаривали на ротационном испарителе при температуре

70±75 °С ступенчато: вначале в вакууме водоструйного насоса, затем до окончания конденсации – в вакууме масляного насоса (5–7 мм рт. ст.). Остаточное количество образующегося NaCl из продукта удаляли осаждением сухим ацетоном, далее ацетон отгоняли. Выход АГХ (IV) составляет ~ 70 %.

Чистоту АГХ контролировали элементным анализом и ЯМР ¹³С. По данным элементного анализа содержание С – 62.42 % (теор. – 62.61), Н – 10.67 % (теор. – 10.43), N – 14.58 % (теор. – 14.61) и Cl – 12.32 % (теор. – 12.35). Значения хим. сдвигов (δ, м.д.) сигналов ЯМР ¹³С-спектра АГХ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химические сдвиги и мультиплетность сигналов ЯМР ¹H и ¹³C АГХ, КК и их сополимера

Структура	Значения хим. сдвигов сигналов ЯМР ¹ H, м.д.	Значения хим. сдвигов сигналов ЯМР ¹³ C, м.д.
 АГХ	1.09 т (12H, 4 C ⁶ H ₃ , J 7.2 Гц); 3.0 м (8H, C ⁵ H ₂); 3.73 т (4H, 2 C ¹ H ₂ , J 7.5 Гц); 5.20 – 5.45 м (4H, 2 C ³ H ₂); 5.80 – 6.05 м (2H, 2 C ² H)	14.48 (C ⁶), 45.83 (C ⁵), 54.56 (C ¹), 123.41 (C ³), 133.76 (C ²), 165.71 (C ⁴)
 КК	1.89 дд (3H, C ⁴ H ₃ , J ₁ 2.0 Гц, J ₂ 5.2 Гц); 5.82 дд (1H, C ² H-цис, J ₁ 1.6 Гц, J ₂ 3.2 Гц), 5.86 дд (C ² H-транс, J ₁ 1.6 Гц, J ₂ 3.2 Гц) (1H); 7.06 дд (C ³ H-цис, J ₁ 6.8 Гц, J ₂ 13.6 Гц), 7.1 дд (1H, C ³ H-транс, J ₁ 6.8 Гц, J ₂ 13.6 Гц) (1H); 12.21 с (1H, C ¹ ООН)	18.01 (C ⁴), 122.39 (C ²), 147.53 (C ³), 172.25 (C ¹)
 АГХ-КК	1.36 уш.с. (C ⁶ H ₃); 1.72 уш.с. (C ⁷ H); 2.01 уш.с. (C ³ H ₂); 2.21 уш.с. (C ⁸ H); 2.35 уш.с. (C ² H); 3.24 уш.с. (C ⁵ H ₂); 3.73 м (C ¹ H ₂); 8.02 д (C ¹⁰ ООН, J 7.2 Гц)	12.31 (C ⁶), 18.41 (C ⁹), 27.02 (C ⁷), 31.88 (C ³), 42.00 (C ⁵), 43.82 (C ²), 52.30 (C ¹), 57.34 (C ⁸), 162.66 (C ⁴), 169.77 (C ¹⁰)

Кротоновую кислоту фирмы «Aldrich» использовали без дополнительной очистки, T_{пл} 70–72°С.

Инициатор – динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми

методами [7] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Сополимеризацию АГХ с КК проводили в массе и в растворе органических растворителей в присутствии ДАК. Кинетику процесса изучали гравиметрическим методом. При достижении нужной степени конверсии

реакцию прерывали охлаждением и последующим осаждением полимера в воду. Сополимеры очищали двукратным переосаждением из раствора в органическом растворителе в ТГФ и сушили в вакууме при 40–50°C до постоянной массы. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Эффективные константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывали методами Майо–Льюиса

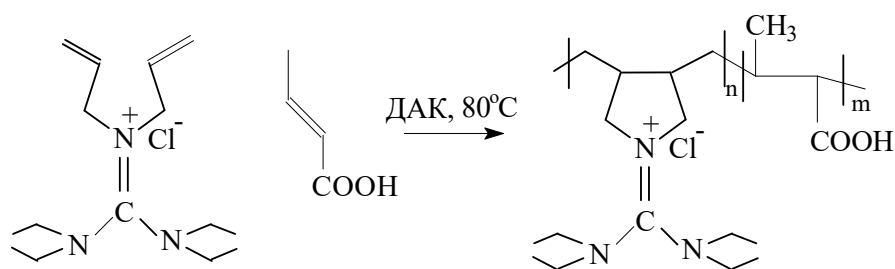


Схема 2. Радикальная сополимеризация АГХ с КК.

Зависимость состава сополимеров АГХ с КК от состава исходных смесей приведена на рис. 1.

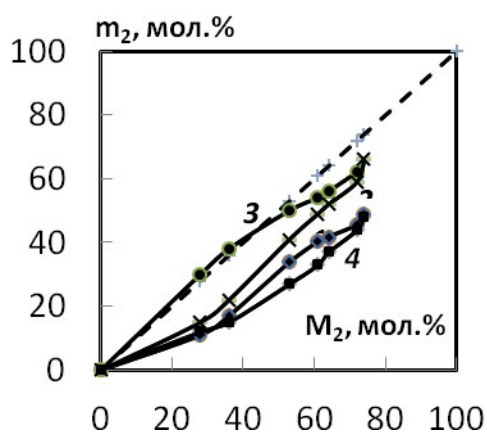


Рис. 1. Зависимость состава сополимера АГХ с КК (M_2) от состава исходной мономерной смеси $[M_1+M_2] = 0,5$ моль/л, 80 С, ДАК = 5 масс.%, 1 – в массе, 2 – ДМСО, 3 – вода, 4 – метанол

[8], Файнемана–Росса [9] и Келена–Тюдеша [10].

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker». В качестве растворителя использовали ДМСО- d_6 .

Результаты и их обсуждение

Методом радикальной полимеризации в присутствии ДАК нами были получены сополимеры АГХ с КК (схема 2).

Из диаграммы состава сополимеров видно, что в результате сополимеризации АГХ с КК в массе и растворе ДМСО образуются сополимеры, обогащенные звеньями АГХ. При сополимеризации в метаноле на кривой зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров имеется азеотропная точка в области 40 мол.% КК, в которой состав сополимера равен составу исходной мономерной смеси.

Значения эффективных констант сополимеризации АГХ (M_1) с КК (M_2) приведены в табл. 2.

Таблица 2

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

Среда	r_1	r_2	$r_1 r_2$
Вода	0.61±0.21	0.40±0.09	0.244
ДМСО	2.11±0.20	0.65±0.15	1.372
В массе	2.93±0.52	0.33±0.08	0.967
Метанол	2.89±0.44	0.26±0.12	0.751

Известно, что при радикальной полимеризации полярных мономеров большое влияние оказывает природа реакционной среды. Даже относительно слабое химическое взаимодействие функциональных групп мономеров или радикалов со средой может оказывать при сополимеризации значительное влияние на состав и распределение сомономерных звеньев в макроцепи.

Можно заметить, что при сополимеризации в массе наблюдается высокая активность АГХ, при проведении реакции в водной среде значения констант сополимеризации сближаются, что способствует образованию сополимеров с высокой композиционной однородностью. Видно, что при сополимеризации АГХ с КК в водной среде на кривой состава сополимера имеется «азеотропная» точка в области 40 мол. % КК, где состав сополимера соответствует составу исходной мономерной смеси. Снижение активности КК при проведении реакции в среде протонного растворителя (метанола) может быть следствием образования водородных связей между КК и растворителем.

При увеличении содержания КК (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 и с нашими данными по сополимеризации АГХ с малеиновой кислотой [11].

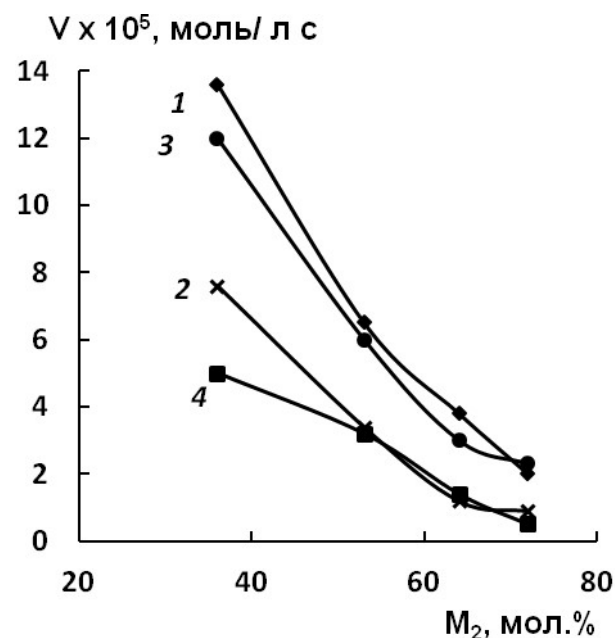


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации АГХ с КК (M_2) от состава исходной мономерной смеси $[M_1+M_2] = 0,5$ моль/л, 80 С, ДАК = 5 масс.%, 1 – в массе, 2 – ДМСО, 3 – вода, 4 – метанол

Таким образом, изучено влияние среды на сополимеризацию 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с кротоновой кислотой. Установлено, что проведение реакции сополимеризации в водной среде способствует образованию сополимеров с высокой композиционной однородностью. Увеличение содержания доли КК в исходной мономерной смеси независимо от среды приводит к заметному снижению скорости сополимеризации.

Библиографический список

1. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р.Э. Катионные полимеры. Алма-Ата: Наука, 1986. 186 с.
2. Воробьева А.И., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. Аллиловые соединения в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекулярные соединения 2003. Т. 45, № 12. С. 2118–2136.
3. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 224 с.
4. Кунакова Р.В., Воробьева А.И., Абрамов В.Ф. Способ противогрибковой обработки кожи. А.С. 2151193 СССР.
5. Горбунова М.Н. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с кротоновой кислотой // Вестник Тверского гос. университета. Химия. 2018. № 1. С. 74–78.
6. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Горбунова М.Н., и др. Активность диаллиламидо-бис(диэтиламино)гуанидиний хлорида в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекулярные соединения 2007. Т. 49, № 7. С. 1293–1298.
7. Gordon A.J., Ford R. A. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References. New York: Wiley, 1972. 537 p.
8. Mayo F.R., Lewis F.J. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate // J... Amer... Chem... Soc... 1944. Vol. 66, P. 1594–1601.
9. Finemann M., Ross S.D. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization // J... Polym... Sci... 1950. Vol.5, P. 259–284.
10. Kelen T., Tüdös F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method // J... Macromol... Sci..., Chem. 1975. Vol.9, № 1. P. 1–27.
11. Горбунова М.Н. Особенности сополимеризации 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с малеиновой кислотой в водной среде // Вестник Тверского гос. университета. Химия. 2016. № 1. С. 176–180.

REFERENCES

1. Bekturov, E.A., Kudaibergenov, S., Khamzamulina, R.E. (1986), "Cationic polymers", Science, Alma-Ata. 186 p.
2. Vorob'eva, A.I., Prochukhan, Yu.A., Monakov, Yu.B. (2003), "Allyl compounds in radical polymerization reactions", *Polymer Sci. C*. Vol. 45, no 12. pp. 2118 – 2136.
3. Kabanov, V.A., Topchiev, D.A. (1975), "Polymerization of ionizing monomers", Science, Moscow. 224 p.
4. Kunakova, R.V., Vorobyova, A.I., Abramov, V.F. (2000), "Method of anti-mold skin

- treatment*”, Certificate of Authorship of the USSR № 2151193.
5. Gorbunova, M.N. (2018), “Copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidium chloride with crotonic acid”, *Bulletin of Tver State University. Chemistry.* no. 1. pp. 74-78. (In Russ.).
 6. Vorob'eva, A.I., Sagitova, D.R., Gorbunova, M.N., Muslukhov, R.R., Kolesov, S.V., Tolstikov, A.G., Monakov, Yu.B. (2007), “Activity of diallylamido-bis(diethylamido)guanidinium chloride in radical polymerization reactions”, *Polymer Sci. B.* Vol. 49, no. 7-8. pp. 172-176.
 7. Gordon, A.J., Ford, R. A. (1972), “*The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References*”, John Wiley & Sons, New York. 537 p.
 8. Mayo, F.R., Lewis, F.J. (1944), “A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate”, *J. Amer. Chem. Soc.* Vol. 66. pp. 1594-1601.
 9. Finemann, M., Ross, S.D. (1950), “Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization”, *J. Polym. Sci.* Vol.5. pp. 259-284.
 10. Kelen, T., Tüdös, F. (1975), “Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method”, *J. Macromol. Sci. Chem.* Vol. 9, no 1. pp. 1-27.
 11. Gorbunova, M.N. (2016), “Features of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidium chloride copolymerization with maleic acid in water solution”, *Bulletin of Tver State University. Chemistry.* no. 1. pp. 176-180. (In Russ.).

Об авторах

Горбунова Марина Николаевна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
фармакологии и фармации
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
mngorb@yandex.ru

About the authors

Gorbunova Marina Nikolaevna,
candidate of chemistry, associate professor of the
department of pharmacology and pharmacy
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
mngorb@yandex.ru

Информация для цитирования

Горбунова М.Н.. Влияние среды на сополимеризацию 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с кротоновой кислотой // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 1. С. 75–81. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-75-81.
Gorbunova M.N.. Vliianie sredy na sopolimerizatsiiu 2,2-diallil-1,1,3,3-tetraetilguanidiniia khlorida s krotonovoi kislotoi [Influence of medium on copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with crotonic acid] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 1. P. 75–81 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-1-75-81.