

Научная статья

УДК 541.64:542.952

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-99-106>

Радикальная сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с акриловой кислотой

Марина Николаевна Горбунова^{1,2}, Александр Александрович Мальцев¹

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

Аннотация. Изучена радикальная сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с акриловой кислотой в массе и в органических растворителях. Установлено, что сополимеризация протекает с образованием статистических сополимеров, обогащенных звеньями кислоты. Исследованы кинетические закономерности реакций, и выяснено, что с увеличением доли 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида в исходной мономерной смеси скорость реакции сополимеризации снижается.

Ключевые слова: 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид; акриловая кислота; радикальная полимеризация.

Для цитирования: Горбунова М.Н., Мальцев А.А. Радикальная сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с акриловой кислотой // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 2. С. 99–106. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-99-106>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-99-106>

Radical copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with acrylic acid

Marina N. Gorbunova^{1,2}, Aleksandr A. Maltsev¹

¹Perm State University, Perm, Russia

²Institute of Technical Chemistry UB RAS (branch of PFRC UB RAS), Perm, Russia

Abstract. Radical copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with acrylic acid in bulk and in organic solution has been studied. It has been established that the copolymerization proceeds with the formation of acid-enriched random copolymers. Kinetic regularities of the copolymerization reaction were investigated and it was found that with increasing proportion of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride in the initial monomer mixture, the rate of the copolymerization reaction decreases.

Key words: 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride; acrylic acid; radical copolymerization

For citation: Gorbunova, M.N. and Maltsev, A.A. (2022) “Radical copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with acrylic acids”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 2, pp. 99–106. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-99-106>.



Одним из перспективных классов полифункциональных полимеров являются полиамфолиты, макромолекулы которых содержат одновременно катионные и анионные группы. Широкое применение в различных областях промышленности и медицины имеют полиамфолиты на основе *N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлорида [1–3]. Представляет интерес получить полиамфолиты на основе 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида и акриловой кислоты.

Настоящая работа посвящена исследованию реакционной способности 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида (АГХ) в реакциях радикальной сополимеризации с акриловой кислотой (АК) и изучению некоторых свойств полученных сополимеров.

Экспериментальная часть

Хлорид 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиния получали по методике [4]. 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), Cl – 12,32% (теор. 12,35). Акриловую кислоту (“AlfaAesar”) очищали перегонкой, использовали фракцию с температурой кипения 138°C ($n_D^{20} = 1,4202$). Значения хим. сдвигов (δ , м.д.) сигналов ЯМР ¹³С спектров АГХ и АК приведены в табл. Инициатор динитрил азобисизомаляной кислоты (ДАК) квалификации ч.д.а. трижды перекристаллизовывали из метанола, сушили в вакууме, температура плавления 103°C.

Химические сдвиги и мультиплетность сигналов ЯМР ¹³С АГХ, АК и их сополимера

Структура	Значения хим. сдвигов и мультиплетность ядер								
	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹
	54,56	133,8	123,41	165,7	45,83	14,48	-	-	-
	131,36	127,6	171,41	-	-	-	-	-	-
	52,01	33,78	44,88	162,9	42,96	12,22	27,38	68,23	175,4

Растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми методами [5] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

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

нужной степени конверсии полимеризацию прерывали охлаждением и последующим осаждением. Осажденный сополимер отделяли из смеси центрифугированием. Очистку сополимеров проводили 3-кратным переосаждением из метанола в ацетон. Очищенные сополимеры сушили в вакууме при температуре 50°C до постоянной массы. Состав сополимеров находили по результатам элементного анализа. Скорость V_0 рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых до степени конверсии $\leq 10\%$.

Эффективные константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывали методами Майо–Льюиса [6], Файнемана–Росса [7] и Келена–Тюдеша [8].

Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе «Leco CHNS-9321P» (Нидерланды), навеска образца составляла 2 мг, коэффициент вариации значений находится в интервале 0,05–0,29%.

Спектры ИК сополимеров регистрировали на спектрометре IFS 66/SBruker в виде пленок из хлороформа.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «BrukerAM-400» (рабочая частота 400 и 100 МГц соответственно) с широкополосным подавлением по протонам и в режиме «моно-резонанса». В качестве растворителя использовали ДМСО- d_6 ; внутренним стандартом служил тетраметилсилан.

Молекулярная масса сополимеров была определена методом ЭЖХ, используя хроматографический комплекс Dionex ULTIMATE 3000, оборудованный двумя колонками Acclaim (5 мкм) и рефрактометрическим детектором RefractoMax 521. Для определения молекулярных масс использовали узкодисперсные стандарты полистирола, диапазон молекулярных масс 500– $3 \cdot 10^5$.

Результаты и их обсуждение

Исследование сополимеризации АГХ с АК в области малых конверсий в присутствии инициатора ДАК показало, что в результате сополимеризации происходит образование статистических сополимеров. Зависимость состава сополимеров АГХ с АК от состава исходной мономерной смеси приведена на рис. 1. Из диаграммы состава сополимеров видно, что при сополимеризации АГХ с АК акриловая кислота более активна, и независимо от состава исходной мономерной смеси сополимеры обогащены звеньями акрилового мономера. Значения эффективных констант сополимеризации АГХ с АК равны: $r_1 = 0,60 \pm 0,12$ и $r_2 = 1,06 \pm 0,21$.

Среднечисловая и средневесовая молекулярные массы сополимеров АГХ с АК равны 23540 и 33900, индекс полидисперсности, равный 1,44, указывает на обрыв цепи преимущественно в результате рекомбинации радикалов роста.

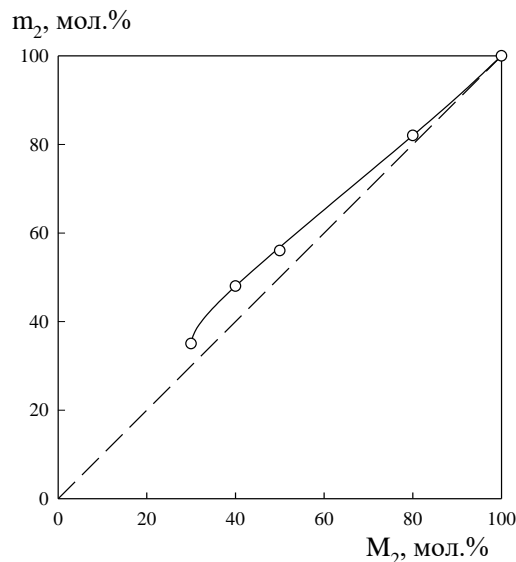


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров АГХ с АК (M_2) от состава исходной мономерной смеси:

80°C, 3 мас.% ДАК

Кинетические исследования показали, что порядок реакции по инициатору равен 0,5, что

указывает на бимолекулярный обрыв растущих цепей и на отсутствие деградиционной передачи цепи на мономер, присущей аллиловым мономерам [9, 10]. Порядок реакции по сумме мономеров (при их эквимольном соотношении) в системе АГХ с АК равен 1,9. Такое повышенное значение порядка реакции по мономеру наблюдалось ранее в работах по сополимеризации другой диаллиламмониевой соли – N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида [11–13] и нами при сополимеризации АГХ с винилацетатом, метакрилатами, малеиновой кислотой и малеимидами [14–17]. Такая специфическая зависимость скорости реакции от концентрации мономеров связана, прежде всего, с высокими значениями k_p за счет влияния электростатических взаимодействий ионогенных мономеров, а также высокой вязкостью системы даже на низких степенях превращения.

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации АГХ с АК в области малых конверсий показало, что с увеличением концентрации кислоты в исходной мономерной смеси скорость реакции заметно повышается (рис. 2).

Исследование структуры полученных полимеров проводили методом спектроскопии ЯМР ^{13}C (табл.). В результате внутримолекулярной циклизации сополимеризация АГХ с АК протекает с образованием симметричных стереоизомерных пирролидиниевых циклов в полимерной цепи, что согласуется с данными по сополимеризации АГХ с диоксидом серы, N-винилпирролидоном, винилацетатом, малеимидами, малеиновой кислотами, алкилметакрилатами [4, 14–18]. Полученные сополимеры растворимы в воде, спирте, ТГФ и ДМСО и не растворяются в ацетоне и диэтиловом эфире.

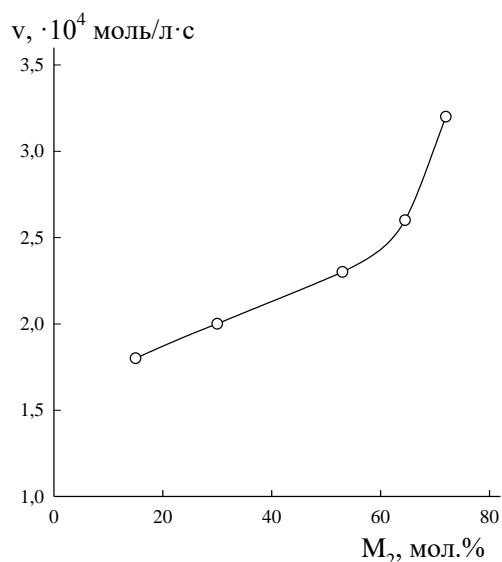


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации АГХ с АК (M_2) от состава исходной смеси мономеров: 80°C, 10^{-2} моль/л ДАК

Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать заключение, что АГХ вступает в реакцию радикальной сополимеризации с акриловой кислотой, сополимеризация протекает с образованием сополимеров, характеризующихся статистическим распределением звеньев в полимерной цепи. Результаты проведенных кинетических исследований свидетельствуют о сложном механизме реакции сополимеризации, на протекание которой оказывают влияние катионная природа АГХ и донорно-акцепторные взаимодействия разнополярных сомономеров.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Пермского края (грант № 19-43-590019-p_a).

Благодарности

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные и аналитические исследования.

Список источников

1. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р.Э. Катионные полимеры. Алма-Ата: Наука, 1986. 157 с.
2. Сополимеры N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний хлорида с метакриловой кислотой проявляющие флокулирующие и обессоливающие свойства: а.с. 910664 СССР /Топчиев Д.А., Капцов Н.Н., Гудкова Л.А., Кабанов В.А., Мартыненко А.И., Трущин Б.Н., Пархамович Е.С. Заявитель Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева. – № 2918809/23-05, заявл. 29.04.1980, опубл. 07.03.1982, бюл. 9. – 5 с.
3. *Polyamphoteric polymeric retention aids*: pat 3639208 USA / Valery F.S., Jula R.I., Hoover M.F. Assignee Calgon Corporation. Appl. 709959, 4.03.1968, publ. 1.02.1972. 6 p.
4. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Горбунова М.Н., и др. Активность диаллиламидо-бис(диэтиламино)гуанидиний хлорида в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2007. Т. 49, № 7. С. 1293–1298.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 542 с.
6. Mayo F.R., Lewis F.J. Copolymerization. I. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate// Journal of the American Chemical Society. 1944. Vol. 66, № 9. P. 1594–1601. <https://doi.org/10.1021/ja01237a052>.
7. Fineman M., Ross S.D. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization // Journal of Polymer Science. 1950. Vol. 5, № 2. P. 259–284. <https://doi.org/10.1002/pol.1950.120050210>.
8. Kelen T., Tüdös F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method// Journal of Macromolecular Science – Chemistry. 1975. Vol. 9, № 1. P. 1–27. <https://doi.org/10.1080/00222337508068644>.
9. Воробьева А.И., Прочухан Ю. А., Монаков Ю.Б. Аллиловые соединения в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2003. Т. 45, № 12. С. 2118–2136.
10. Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С. Полимеризация аллиловых соединений // Успехи химии. 1970. Т. 39, № 2. С. 276–303.
11. Топчиев Д.А., Бикашева Г.Т., Мартыненко А.И. и др. Радикальная полимеризация галоидных солей диалкил-диаллиламмония в водных растворах // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. Т. 22, № 4. С. 269–272.
12. Topčiev D.A., Malkanduev Ju.A., Koršak Ju.V., et al. Kinetics of free radical polymerization of N,N-dimethyl-N,N-diallyl-ammonium-chloride in concentrated aqueous solution // Acta Polymerica. 1985. Vol. 36, № 7. P. 372–374. <https://doi.org/10.1002/actp.1985.010360707>.
13. Воробьева А.И., Гайсина Х.А., Васильева Е.В., и др. Сополимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1999. Т. 41, № 4. С. 726–729.

14. Горбунова М.Н., Ощепкова Т.Е. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с винилацетатом // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2009. Т. 51, № 10. С. 1830–1835.
15. Горбунова М.Н. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с N-замещенными малеимидами // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2010. Т. 52, № 8. С. 1515–1522.
16. Горбунова М.Н., Карманов В.И. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с малеиновой кислотой // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2011. Т. 53, № 4. С. 593–596.
17. Горбунова М.Н., Борисова И.А. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с алкилметакрилатами // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2016. Т. 58, № 6. С. 440–449.
18. Горбунова М.Н., Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Толстиков А.Г. Сополимеризация N-винилпирролидона с 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлоридом // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 7. С. 1219–1221.

Информация об авторах

Марина Николаевна Горбунова, доктор химических наук, доцент, кафедра биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15); старший научный сотрудник, лаборатория биологически активных соединений, «ИТХ УрО РАН» (614013, г. Пермь, ул. Королева, 3), mngorb@yandex.ru.

Александр Александрович Мальцев, студент, кафедра биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), al.maltsv@gmail.com.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 17 марта 2022 г; одобрена 1 апреля 2022 г; принята к публикации 27 мая 2022 г.

References

1. Bekturov, E.A., Kudaibergenov, S. and Khamzamalina, R.E. (1986) *Kationnyye polimery* [Cationic polymers], Nauka, Alma-Ata. (In Russ.)
2. Topchiev, D.A., Kaptsov, N.N., Gudkova, L.A., Kabanov, V.A., Martynenko, A.I., Truschin, B.N. and Parhamovich, E.S. (1982) *Copolimery N,N-dialkil-N,N-diillilammoniy khlorida s metakrilovoy kislotoy proyavlyayushchiye flokkuliruyushchiye i vysalivayushchiye svoystva* [Copolymers of N,N-dialkyl-N,N-diallylammonium chloride with methacrylic acid exhibiting flocculating and salting out properties], USSR, Pat. 910664. (In Russ.).
3. Valery, F.S., Jula, R.I. and Hoover, M.F. (1972) *Polyamphoteric polymerc retention aid*, USA, Pat. 3639208.

4. Vorob'eva, A.I., Sagitova, D.R., Gorbunova, M.N., Muslukhov, R.R., Kolesov, S.V., Tolstikov, A.G. and Monakov, Yu.B. (2007) "Activity of diallylamido-bis(diethylamido)guanidinium chloride in radical polymerization reactions", *Polymer Science. Series B*, vol. 49, № 7–8, pp. 172–176.
5. Gordon, A.J. and Ford, R.A. (1972) *Sputnik khimika* [The chemist's companion], Mir, Moscow.
6. Mayo, F.R. and Lewis, F.J. (1944) "Copolymerization. I. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 66, pp. 1594–1601.
7. Finemann, M. and Ross, S.D. (1950) "Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization", *Journal of Polymer Science*, vol. 5, pp. 259–284.
8. Kelen, T. and Tüdös, F. (1975) "Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method", *Journal of Macromolecular Science – Chemistry*, vol. 9, no. 1, pp. 1–27.
9. Vorob'eva, A.I., Prochukhan, Yu.A. and Monakov, Yu.B. (2003) "Allyl compounds in radical polymerization reactions", *Polymer Science. Series C*, vol. 45, no. 12, pp. 2118–2136.
10. Volodina, V.I., Tarasov, A.I. and Spassky, S.S. (1970) "Polymerization of allyl compounds", *Russian Chemical Reviews*, vol. 39, no. 2, pp. 276–303. (In Russ.)
11. Topchiev, D.A., Bikasheva, G.T., Martynenko, A.I., Kaptsov, N.N., Gudkova, L.A. and Kabanov, V.A. (1980) "Radical polymerization of dialkyldiallylammonium halide salts in aqueous solutions", *Polymer Science. Series B*, vol. 22, no. 4, pp. 269–272. (In Russ.)
12. Topčiev, D.A., Malkanduev, Ju.A., Koršak, Ju.V., Mikitaev, A.K. and Kabanov, V.A. (1985) "Kinetics of free radical polymerization of N,N-dimethyl-N,N-diallyl-ammonium-chloride in concentrated aqueous solution", *Acta Polymerica*, vol. 36, no. 7, pp. 372–374.
13. Vorob'eva, A.I., Gaisina, H.A., Vasil'eva, E.V. and Prochukhan, Yu.A. (1999) "Copolymerization of N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride with maleic acid", *Polymer Science. Series B*, vol. 41, no. 4, pp. 726–729. (In Russ.)
14. Gorbunova, M.N. and Oshchepkova, T.E. (2009) "Copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with vinylacetate", *Polymer Science. Series B*, vol. 51, no. 9–10, pp. 345–400.
15. Gorbunova, M.N. (2010) "Copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with N-substituted maleimides", *Polymer Science. Series B*, vol. 52, no. 7–8, pp. 473–479.
16. Gorbunova, M.N. and Karmanov, V.I. (2011) "Copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with maleic acid", *Polymer Science. Series B*, vol. 53, no. 4, pp. 162–165.
17. Gorbunova, M.N. and Borisova, I.A. (2016), "Copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride and alkyl methacrylates", *Polymer Science. Series B*, vol. 58, no. 6, pp. 650–658.
18. Gorbunova, M.N., Vorob'eva, A.I., Sagitova, D.R. and Tolstikov, A.G. (2008), "Copolymerization of N-vinylpyrrolidone with 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride", *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 81, no. 7, pp. 1299–1301.

Information about the authors

Marina N. Gorbunova, Doctor of Chemistry Sciences, Associate professor, Department of biochemistry and medical biotechnology, Perm State University (15, Bukirevast., Perm, Russia, 61990); Senior Researcher, Laboratory of biological active compounds, Institute of Technical Chemistry UB RAS – branch of PFRC UB RAS (3, Korolevast., Perm, Russia, 614013), mngorb@yandex.ru

Aleksandr A. Maltsev, Student, Department of biochemistry and medical biotechnology, Perm State University (15, Bukirevast., Perm, Russia, 61990), al.maltsv@gmail.com.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 17 March 2022; approved after reviewing 01 April 2022; accepted 27 May 2022.