

ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С ВИНИБЕНЗИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙХЛОРИДОМ В РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

Е.В. Долгова*, аспирант, М.Г. Дьякова, научный сотрудник,

В.А. Тверской, профессор

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 117571 Россия

*Автор для переписки, e-mail: prokhorova_88@mail.ru

Изучена сополимеризация стирола с винилбензилтриметиламмонийхлоридом в растворителях различной полярности: изопропанол и ДМСО и их смесях. Показано, что основной причиной отклонения от классической схемы бинарной сополимеризации является избирательная сольватация растущих макрорадикалов стиролом.

Ключевые слова: иономеры, радикальная сополимеризация, стирол, винилбензилтриметиламмонийхлорид, избирательная сольватация.

Введение

В последние годы проявляется устойчивый интерес к синтезу ионогенных полимеров, различающихся не только природой ионогенных групп, но и их концентрацией вдоль цепи макромолекулы. К числу таких сополимеров относят сополимеры винилбензилтриметиламмонийхлорида (ВБТМАХ) с гидрофобными мономерами, в частности, стиролом. Такого типа (со)полимеры применяют в качестве сшивающих агентов эпоксидных смол [1], носителей катализаторов [2, 3], покрытий бумаги [4], для иммобилизации красителей [5], также они обладают антимикробными свойствами [6, 7]. Соплимеры ВБТМАХ со стиролом можно получить двумя методами: реакцией полимераналогичных превращений при аминировании триметиламином сополимера стирола с винилбензилхлоридом [1–3, 8, 9] и сополимеризацией стирола с ВБТМАХ [10, 11]. Помимо многостадийности, к недостаткам метода полимераналогичных превращений следует отнести содержание в сополимере некоторого количества непрореагировавших звеньев винилбензилхлорида.

Известно [12–14], что сополимеризация полярных гидрофильных и неполярных гидрофобных мономеров во многих случаях не описывается моделью Майо-Льюиса. Причиной этого может быть ассоциация полярного мономера в инертном неполярном растворителе [12, 14], образование комплексов мономер-растворитель [12], либо избирательная сольватация растущей цепи макромолекулы одним из мономеров, приводящая к локальному повышению концентрации этого мономера вблизи растущего макромолекулярного радикала [13]. Ранее нами [15] были изучены особенности сополимеризации стирола с *пара*-стиролсульфонатом натрия в растворителях различной полярности и показано, что состав сополимеров зависит от природы растворителя. Сделан вы-

вод, что основной причиной отклонения от модели Майо-Льюиса является избирательная сольватация растущих макрорадикалов стиролом, причем этот эффект усиливается при увеличении полярности растворителя.

В настоящей работе изучено влияние полярности растворителя на сополимеризацию стирола с ВБТМАХ.

Экспериментальная часть

Использовали смесь *мета*- и *пара*-винилбензилтриметиламмонийхлорида (Aldrich № 26616-35-3). Стирол отмывали от ингибитора гидрохинона 30% водным раствором едкого кали, а затем водой от избытка щелочи до нейтральной реакции промывных вод, сушили над прокаленным хлоридом кальция и перегоняли под вакуумом. ДМСО осушали, последовательно выдерживая сутки над прокаленным хлоридом кальция, затем в течение 6 ч над гидридом кальция при температуре 80°C, после чего перегоняли над свежей порцией гидрида кальция при температуре 62°C и остаточном давлении 5 мм.рт. ст. Изопропиловый спирт осушали над прокаленным оксидом алюминия в течение суток, после чего перегоняли при атмосферном давлении, отбирая основную фракцию при 82–84°C. В качестве инициатора использовали динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК), который перекристаллизовывали из раствора в метаноле. Остальные реагенты и вспомогательные вещества использовали без дополнительной очистки.

Сополимеризацию стирола с ВБТМАХ проводили при 60°C до низких (менее 5%) конверсий в запаянных ампулах, предварительно продутых азотом. Все опыты проведены при начальной суммарной концентрации мономеров 0.5 моль/л и концентрации ДАК 5 ммоль/л.

Сополимеры, полученные из мономерных смесей с высоким содержанием стирола, выделяли из раствора осаждением диэтиловым эфи-

ром, остальные осаждают ацетоном. После чего сополимеры отделяли от раствора на стеклянном фильтре и сушили на воздухе при 60°C, далее их очищали от низкомолекулярных веществ диализом и сушили в вакууме также при температуре 60°C. Для диализа использовали мембранные мешочки «ROTH» 3500 MWCO. Контроль за мембранной очисткой вели по реакции промывных вод на наличие хлорид-ионов.

Состав сополимеров определяли по анализу на содержание в них азота.

Результаты и их обсуждение

Сополимеризацию проводили в растворителях, образующих гомогенные растворы со стиролом, ВБТМАХ и их смесями и различающихся полярностью: в изопропанол, ДМСО и их смесях различного состава.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по зависимости содержания звеньев стирола в сополимере от содержания стирола в исходной мономерной смеси при сополимеризации в изопропанол, а также приведена диаграмма состава, построенная по величинам констант сополимеризации, рассчитанных методом Файнмана-Росса для смесей мономеров, при которых образующиеся сополимеры не выделяются в гетерофазу. На рисунке указана область гомогенных растворов. Константа сополимеризации стирола r_1 равна 0.15 ± 0.01 , а константа сополимеризации ВБТМАХ r_2 равна 0.46 ± 0.004 . То есть для образующихся сополимеров характерна тенденция к чередованию звеньев.

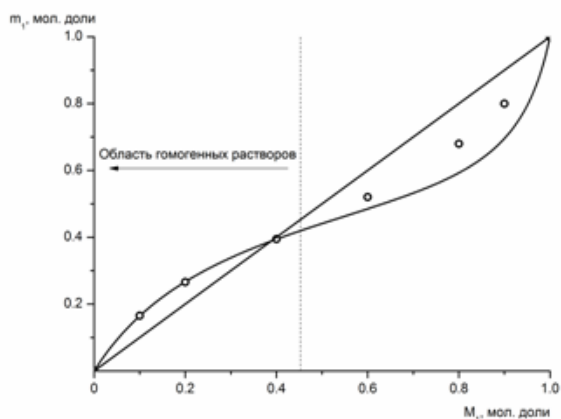


Рис. 1. Зависимость содержания звеньев стирола (m_1) в сополимере от содержания стирола в исходной мономерной смеси (M_1) при сополимеризации в изопропанол. На рисунок нанесены экспериментальные точки, а также кривая, построенная по рассчитанным константам сополимеризации.

Из рис. 1 видно, что состав сополимеров, полученных при высоком содержании стирола в исходном растворе, когда образующиеся сополимеры выделяются в гетерофазу, обогащается стиролом по сравнению с его теоретическим

содержанием, рассчитанным по величинам констант сополимеризации.

В обзоре [13] отмечается большое влияние инертных разбавителей (осадителей) на состав сополимера в гетерофазной сополимеризации, заключающееся в том, что добавка полярного осадителя приводит к обогащению сополимера неполярным мономером и наоборот. Изопропанол для полистирола и сополимеров с высоким содержанием звеньев стирола в макромолекуле является полярным осадителем, приводящим к выделению сополимеров в гетерофазу. Именно этот эффект и наблюдается при сополимеризации стирола с ВБТМАХ при высоких концентрациях стирола в исходной смеси мономеров.

Ниже приводятся данные об изменении состава сополимера при замене малополярного растворителя изопропанола (диэлектрическая проницаемость равна 26.0, здесь и далее для других растворителей при 20°C) на высокополярный растворитель ДМСО (диэлектрическая проницаемость 48.9).

На рис. 2 представлены зависимости составов сополимеров при сополимеризации смесей стирол–ВБТМАХ состава 20:80 и 80:20 моль/моль в смесях изопропанол–ДМСО различного состава. Видно, что для обеих смесей мономеров при увеличении полярности растворителя наблюдается обогащение сополимера стиролом, то есть процесс сополимеризации этих мономеров не описывается моделью Майо-Льюиса и может быть представлен моделью, учитывающей влияние на состав сополимера избирательной сольватации макрорадикалов мономерами [13, 16]. Аналогичная зависимость по влиянию полярности растворителя была найдена при сополимеризации стирола с ионогенным мономером *пара*-стиролсульфонатом натрия [15].

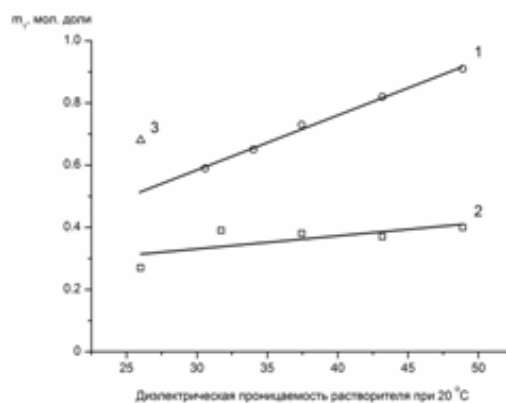


Рис. 2. Зависимость содержания звеньев стирола в сополимере от диэлектрической проницаемости растворителя при сополимеризации смесей стирол–ВБТМАХ 80:20 (1) и 20:80 (2) моль/моль. Образующийся при сополимеризации смеси стирол–ВБТМАХ 80:20 моль/моль сополимер выделяется в гетерофазу (3).

Из этого рисунка видно, что влияние полярности растворителя на состав сополимеров в большей степени проявляется при сополимеризации смеси мономеров, содержащих 80% мол. стирола. Действительно, при высоком содержании стирола в смеси мономеров, когда макромолекулы обогащены звеньями стирола, при возрастании полярности растворителя происходит вытеснение этого гидрофобного мономера из раствора, что способствует их сольватации стиролом. Это приводит к увеличению локальной концентрации стирола у растущего конца макромолекулы и, как следствие, обогащению макромолекул звеньями стирола.

Аномально высокое содержание стирола в сополимере (68 моль-звено %) при проведении сополимеризации в изопропанол (точка 3 на рис. 2) по сравнению с процессами в смесях этого растворителя с ДМСО связано с выделением образующегося сополимера в гетерофазу в изопропанол, что обсуждалось выше. В остальных случаях выделения сополимеров в гетерофазу при сополимеризации смесей стирол-ВБТМАХ состава 80:20 моль/моль не наблюдалось.

Безусловно, нельзя исключать тот факт, что увеличение кажущейся реакционной способности стирола по сравнению с реакционной способностью ВБТМАХ с возрастанием полярности среды может быть связано и с электростатическим отталкиванием одноименно заряженных концевых звеньев ВБТМАХ растущего макрорадикала и этого мономера. Представленные на рис. 2 зависимости содержания звеньев стирола в сополимере от полярности растворителя согласуются с этим выводом. Наблюдается значительное увеличение содержания звеньев стирола в сополимере при сополимеризации смеси стирола с ВБТМАХ 80:20 моль/моль, которое помимо избиратель-

ной сольватации макромолекул стиролом также может быть связано с уменьшением константы скорости присоединения ВБТМАХ к одноименно заряженному концу растущей цепи при увеличении полярности растворителя. При сополимеризации смеси стирола с ВБТМАХ состава 20:80 моль/моль образующиеся сополимеры, как видно на рис. 1, обогащены ионными звеньями ВБТМАХ. Ионизация ионных групп макромолекулы увеличивается с ростом полярности растворителя, что, в свою очередь, препятствует избирательной сольватации таких макромолекул стиролом и, казалось бы, способствует увеличению содержания в макромолекуле звеньев ВБТМАХ. Однако отталкивание одноименно заряженных концов растущих радикалов и мономера приводит к снижению константы скорости роста. Вероятно, в результате наложения этих двух факторов состав сополимера при сополимеризации смеси мономеров, обогащенных ВБТМАХ, мало зависит от полярности растворителя.

Заключение

Таким образом, в данной работе изучена сополимеризация стирола с ВБТМАХ в полярных растворителях. Обнаружены и проанализированы отклонения от классической модели бинарной сополимеризации, причиной которых, по-видимому, является избирательная сольватация растущих макрорадикалов стиролом, причем этот эффект усиливается при выделении образующихся сополимеров в гетерофазу. Показано, что отклонение процесса от модели Майо-Льюиса также связано с электростатическим отталкиванием заряженных концов растущей цепи макромолекулы и одноименно заряженного мономера ВБТМАХ. Полученные данные позволяют сформулировать условия синтеза сополимеров стирола с ВБТМАХ предсказуемого состава.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Otaigbe J., Banks R., Smith S. Polymeric reagents: Part 1. Synthesis of polymer-anchored amines useful for curing epoxy resins // *Br. Polym. J.* 1988. V. 20. P. 53–59.
2. Ford W., Yu H. Catalysis of hydrolysis of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate by *o*-iodosobenzoate in cationic latexes and polyelectrolytes // *Langmuir*. 1993. V. 9. P. 1999–2007.
3. Bon S., Beek H., Piet P., German A. Emulsifier-free synthesis of monodisperse core-shell polymer colloids containing chloromethyl groups // *J. Appl. Polym. Sci.* 1995. V. 58. P. 19–29.
4. Sasagawa Y., Ishikawa O., Yamashita T., Tsuji A. The new design concept of SB-latex for paper coating // *Jpn. Tappi J.* 1993. V. 47. P. 334–339.
5. Шапиро Б.И., Исаева А.Н., Тверской В.А. Матричный синтез агрегатов карбоцианиновых красителей на катионных полиэлектролитах // *Рос. нанотехнологии*. 2010. Т. 5. № 7-8. С. 35–40.
6. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. СПб: Гиппократ, 1993. 264 с.
7. Tashiro T., Antibacterial and bacterium adsorbing macromolecules // *Macromol. Mater. Eng.* 2001. V. 286. P. 63–87.
8. Upson D. Reactive functional latex polymers // *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 1985. V. 72. P. 45–54.
9. Ford W., Yu H., Lee J., El-Hamshary H. Synthesis of monodisperse crosslinked polystyrene latexes containing (vinylbenzyl)trimethylammonium chloride units // *Langmuir*. 1993. V. 9. P. 1698–1703.
10. Senuma M., Tashiro T., Iwakura M., Kaeriyama K., Shimura Y. Synthesis and antibacterial activity of copolymers having a quaternary ammonium salt side group // *J. Appl. Polym. Sci.* 1989. V. 37. P. 2837–2843.

11. Deng Y., Yan Z., Yang N. Synthesis of polystyrene-based cationic copolymers and their colloidal properties in water // *Colloid Polym. Sci.* 1999. V. 277. P. 227–233.
12. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 253 с.
13. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А. Модель сополимеризации, учитывающая избирательную сольватацию макрорадикалов // *Высокомолек. соед. Б.* 1999. Т. 41. № 4. С. 734–748.
14. Ito K., Uchida K., Kitano T., Yamada E., Matsumoto T. Solvent effects in radical copolymerization between hydrophilic and hydrophobic monomers; 2-hydroxyethyl methacrylate and lauryl methacrylate // *Polym. J.* 1985. V. 17. № 6. P. 761–766.
15. Прохорова Е.В., Дьякова М.Г., Зубов В.П., Шевлякова Н.В., Тверской В.А. Особенности сополимеризации стирола с *пара*-стиролсульфонатом натрия в растворителях различной полярности // *Высокомолек. соед. Б.* 2014. Т. 56. № 1. С. 23–26
16. Harwood H.J. Structures and compositions of copolymers // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1987. V. 10–11. P. 331–354.

FEATURES OF STYRENE COPOLYMERIZATION WITH VINYL BENZYL TRIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE IN SOLVENTS OF DIFFERENT POLARITIES

E.V. Dolgova[@], M.G. D'yakova, V.A. Tverskoy

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: prokhorova_88@mail.ru

The solution copolymerization of styrene with vinylbenzyl trimethylammonium chloride (VBTMAC) was investigated. The solvents used in this study form homogeneous solutions with mixtures of monomers and possess different polarity, namely, isopropanol, DMSO, and their mixtures. Reactivity ratios of the copolymerization of these monomers in isopropanol were determined: r_{styrene} is 0.15 ± 0.01 , r_{VBTMAC} is 0.46 ± 0.004 . Based on the values of the reactivity ratios authors conclude that the resulting copolymers have a tendency to alternate structural units. It was shown that the copolymerization of these monomers could not be described by means of Mayo-Lewis copolymerization model. The main reason for the deviation from the classical scheme of copolymerization is the bootstrap effect (the selective sorption of growing polymer radical by styrene). This effect increases with increasing polarity of the solvent as well as when the resulting copolymers are allocated in heterophase.

Keywords: *ionomers, radical copolymerization, styrene, vinylbenzyl trimethylammonium chloride, bootstrap effect.*