

УДК 678.13+661.715.3+547.821

С. А. ШОИНБЕКОВА, А. И. НИКИТИНА, Г. А. ТОЛЕГЕН,
Б. А. МУХИТДИНОВА, Е. Е. ЕРГОЖИН

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МОНОЗАМЕЩЕННОГО ПРОИЗВОДНОГО 1,4-БЕНЗОХИНОНА И ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА В СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С 2- И 4-ВИНИЛПИРИДИНАМИ

Изучены закономерности сополимеризации монозамещенного производного 1,4-бензохинона и винилового эфира моноэтанолamina с 2- и 4-винилпиридинами в ДМФА. Установлена его более высокая реакционная способность по сравнению с 2- и 4-винилпиридинами, причем редокс-мономер активнее взаимодействует с макрорадикалом, оканчивающимся звеном 4-ВП, чем с полимерным радикалом с конечным звеном 2-ВП.

Известно, что аниониты на основе винилпиридинов отличаются высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам многих металлов [1–3] и обладают наибольшей термической устойчивостью по сравнению с карбоксилсодержащими и сульфокислотными анионитами [4]. Соплимеры монозамещенного производного 1,4-бензохинона и винилового эфира моноэтанолamina (ВЭМЭА-Х) с 2- и 4-винилпиридинами (2- и 4-ВП) могут быть использованы в качестве редокситов с комплексобразующими свойствами.

Целью данной работы является изучение реакционной способности производного ВЭМЭА и 1,4-бензохинона в сополимеризации с 2- и 4-ВП.

Экспериментальная часть

Модифицированное 1,4-бензохиноном производное ВЭМЭА получали согласно [5].

N, N-диметилформамид (ДМФА) очищали по методике [6].

Динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) перекристаллизовывали из абсолютного метанола, т. пл. 102–103 °С [7].

2-Винилпиридин (2-ВП) марки «х.ч.» после очистки имел т. кип. 79–82 °С, $\gamma = 0,9985$, $n_D^{20} 1,5494$ и соответствовал литературным данным [8].

4-Винилпиридин (4-ВП) марки Merck после

очистки имел т. кип. 59 °С/12 мм рт. ст., $\gamma = 0,9597$, $n_D^{20} - 1,5499$ [9].

Сополимеризацию редокс-мономеров проводили ампульным методом в ДМФА в течение 0,5 ч. Реакцию изучали в присутствии ДАК (5 мас.%) при температуре 68 °С, концентрации редокс-мономеров 35 г/л, в интервале соотношений 80:20 - 20:80. О степени превращения судили по изменению их концентрации, которую определяли полярографическим (редокс-момеры) и гравиметрическим (2- и 4-винилпиридины) методами.

Полярограммы снимали на фоне фосфатного буферного раствора с рН 7,4 в 25%-ном ДМФА в термостатированной ячейке при $25 \pm 0,5$ °С на полярографе ПУ-1, используя ртутный капаяющий электрод с характеристикой капилляра при разомкнутой цепи: $m^{2/3}t^{1/6} = 4,38 \text{ мг}^{2/3}\text{Сс}^{-1/2}$. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Кислород из растворов удаляли продуванием аргоном.

Результаты и их обсуждение

Относительную активность ВЭМЭА-Х по отношению к 2- и 4-ВП исследовали в растворе ДМФА в одинаковых условиях. Расчеты констант сополимеризации и параметров Алфрейя–Прайса (табл. 1) проводили аналогично [10].

Таблица 1. Параметры реакционной способности редокс-мономера при сополимеризации ВЭМЭА-Х (M_1) с 2- и 4-ВП (M_2)

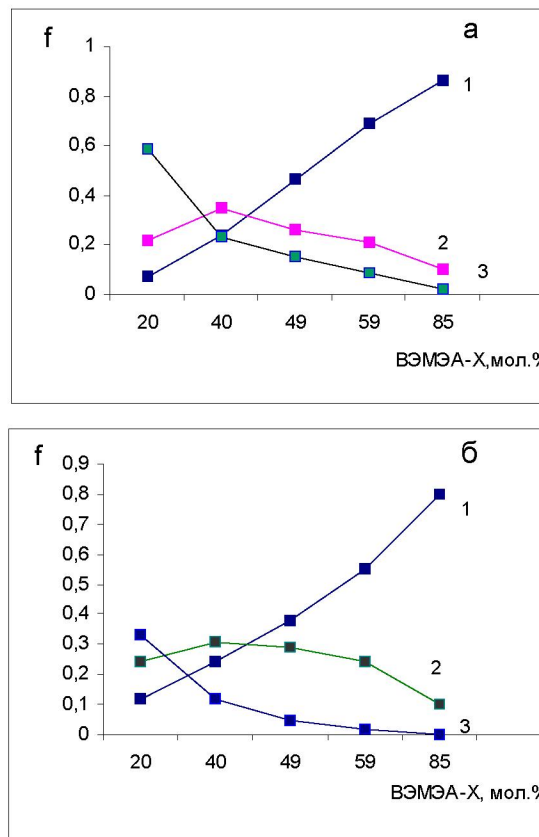
Мономер (M_2)	ρ	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	Q_1	e_1	Δe
2-ВП	-0,76	1,36	0,53	0,721	0,74	1,89	3,25	-1,07	0,57
4-ВП	-0,51	1,42	0,17	0,241	0,70	5,88	6,10	-1,39	1,19

Величины относительных активностей ВЭМЭА-Х к радикалам 2- и 4-ВП ($1/r_2$) свидетельствуют о том, что в ходе сополимеризации редокс-мономер с большей скоростью реагирует с радикалами 2- и 4-ВП, чем с собственным радикалом. При этом его реакционная способность по отношению к макрорадикалу 4-ВП выше, чем к полимерному радикалу, оканчивающемуся звеном 2-ВП. На это указывают также довольно высокие значения удельной активности Q_1 . Тенденция к чередованию звеньев в сополимерах на основе ВЭМЭА-Х и 4-ВП больше, поскольку в этом случае произведение $r_1 \cdot r_2$ меньше, а разность полярностей мономеров Δe выше.

В зависимости от условий реакции и соотношения исходных компонентов образуются различные типы структурных звеньев: M_1M_1 , M_1M_2 , M_2M_2 . Для систем ВЭМЭА-Х:2-ВП и ВЭМЭА-Х:4-ВП рассчитана микроструктура сополимеров: вероятность внутримолекулярного распределения различных комбинаций в макромолекулярной цепи f , длины последовательностей однотипных звеньев мономеров LM_1 и LM_2 , а также параметры блочности Харвуда R [11, 12]. Данные представлены в табл. 2 и на рисунок.

Как видно из табл. 2 и рисунка, из-за большей реакционной способности ВЭМЭА-Х по сравнению с 2- и 4-ВП при любых мольных соотношениях мономеров сополимеры обогащены звеньями редокс-мономера. В процессе совместной полимеризации ВЭМЭА-Х с 2- и 4-винилпиридинами при содержании редокс-мономера в исходной смеси более 70 мол.% возрастает веро-

ятность образования диад M_1-M_1 , что приводит к появлению более длинных последовательностей LM_1 . В сополимерах, полученных из мономерных смесей, содержащих менее 70 мол.% ВЭМЭА-Х, увеличивается образование структур-



Зависимость вероятности образования различных структур от состава мономерной смеси при сополимеризации ВЭМЭА-Х с 2-ВП (а) и 4-ВП (б): 1 – $f_{M_1-M_1}$; 2 – $f_{M_1-M_2}$; 3 – $f_{M_2-M_2}$

Таблица 2. Зависимость состава и микроструктуры сополимеров при совместной полимеризации ВЭМЭА-Х (M_1) с 2- и 4-ВП (M_2) от их соотношения в исходной смеси

Мономер (M_2)	Состав, мол.%				Микроструктура сополимеров				
	Исходная смесь		Сополимер		[11]		[12]		R
	M_1	M_2	m_1	m_2	LM_1	LM_2	LM_1	LM_2	
2-ВП	85,53	14,47	86,87	13,13	8,91	1,09	9,04	1,09	19,75
	59,36	40,67	69,77	30,23	2,91	1,38	2,99	1,36	45,98
	49,38	50,62	62,40	37,60	2,28	1,57	2,33	1,54	51,68
	40,12	59,88	52,03	47,97	1,87	1,83	1,91	1,79	54,02
	20,08	79,92	30,08	69,92	1,33	3,22	1,34	3,11	44,92
4-ВП	85,53	14,47	90,88	9,12	9,18	1,03	9,39	1,03	19,19
	59,36	40,67	76,38	23,62	2,98	1,12	3,07	1,12	47,73
	49,38	50,62	67,77	32,23	2,31	1,18	2,38	1,17	56,20
	40,12	59,88	60,52	39,48	1,87	1,28	1,95	1,25	62,38
	20,08	79,92	36,79	63,21	1,33	1,74	1,36	1,68	65,92

ных связей fM_1-M_2 и fM_2-M_1 . При сополимеризации с 4-ВП присоединение ВЭМЭА-Х к «чужому» радикалу предпочтительнее, чем в реакции с 2-ВП. Макромолекулярные цепи наиболее регулярного строения образуются при мольных соотношениях исходных компонентов ВЭМЭА-Х:2-ВП = 40:60 и ВЭМЭА-Х:4-ВП = 20–35:80, при которых наблюдается максимальное значение параметра Харвуда R , соответствующее наличию самых коротких блоков.

Таким образом, исследована радикальная сополимеризация монозамещенного производного 1,4-бензохинона и винилового эфира моноэтаноламина с 2- и 4-винилпиридинами. Рассчитаны параметры относительных активностей и микроструктура сополимеров.

Установлена более высокая реакционная способность ВЭМЭА-Х по сравнению с 2- и 4-винилпиридинами, причем активность редокс-мономера по отношению к полимерному радикалу, оканчивающемуся звеном 4-ВП, выше, чем к макрорадикалу с конечным звеном 2-ВП.

Представленные исследования проводятся при поддержке МНТЦ (грант К-604).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М.* Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: Эверо, 2004. 271 с.
2. *Ергожин Е.Е., Таусарова Б.Р.* Растворимые полиэлектролиты. Алма-Ата: Ылым, 1991. 224 с.
3. *Зонтов Н.В., Ласкорин Б.Н., Маурина А.Г., Гутенева Т.Н., Малинин Ю.А.* Сорбционный метод получения соединений ванадия из конверторных шлаков // Всесоюзная конф. по ионному обмену. М.: Наука, 1979. С. 176.
4. *Николаев А.Ф.* Технология пластических масс. Л.: Химия, 1977. 368 с.
5. Патент РК № 8813 / Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А. // БИ. 2003. № 5.
6. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: ИЛ, 1968. 519 с.
7. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 415 с.
8. *Литатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. 534 с.
9. *Варденбург А.К.* Пластические массы в электротехнической промышленности. М.: Госэнергоиздат, 1957. 175 с.
10. *Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Нуранбаева Б.М., Жунусова Г.Н.* Производные орто- и паранафтохинонов и винилового эфира моноэтаноламина в радикальной гомо- и сополимеризации с акриловой кислотой // Ж. прикл. хим. 2005. Т. 78, вып. 1. С. 151-154.
11. *Ушаков С.Н., Миценгендлер С.П., Штрайхман Г.А.* Ранние представления о процессе сополимеризации // Успехи химии. 1950. Т. 19, № 3. С. 265-291.
12. *Зильберман Е.Н.* Параметры микроструктуры многокомпонентных сополимеров // Высокомолек. соед. 1979. Т. (Б) 21, № 1. С. 33-36.

Резюме

Моноэтаноламин винил эфирі мен 1,4-бензохинонның моноэтиндысының 2- және 4-винилпиридиндермен қосполимерлену құбылысы зерттелді. Жаңа ВЭМЭА-Х-ның активтілігі 2- және 4-винилпиридиндерге қарағанда жоғары. Сонымен қатар редокс-мономердің 4-ВП мен аяқталатын макрорадикалымен әрекеттесу активтілігі 2-ВП мен аяқталатын полимерлі радикалмен салыстырғанда едәуір күшті.

Summary

Regularity of copolymerization of a monosubstituted derivative of 1,4-benzoquinone and monoethanolamine vinyl ether with 2- and 4-vinylpyridines in DMF has been studied. Its higher reactivity in relation to 4-vinylpyridine has been established.

*Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова МОН РК,
г. Алматы*

Поступила 12.02.05 г.