

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОИЛГУАНИДИН ТРИФТОРАЦЕТАТА СО СТИРОЛОМ В АЦЕТОНЕ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ НА ВЫСОКИХ СТЕПЕНЯХ КОНВЕРСИИ

© 2019 г. Н. А. Сивов^{а,*}, М. Р. Меняшев^а,
В. А. Герасин^а, Н. А. Клещева^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

* e-mail: sivov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 21.12.2017 г.

После доработки 29.08.2018 г.

Принята в печать 12.09.2018 г.

Исследована радикальная сополимеризация метакрилоилгуанидин трифторацетата со стиролом в широком интервале составов мономерной смеси в ацетоне и ДМСО. Впервые получены сополимеры с выходом до 90% из мономерных смесей с высокой суммарной концентрацией сомономеров (до 1.7 моль/л). Предварительные биологические испытания показали достаточно высокую биоцидную и фунгицидную активность синтезированных сополимеров.

DOI: 10.1134/S2308113919010108

В последние годы гуанидинсодержащие полимеры находят широкое применение для создания биоцидных и дезинфицирующих средств, флокулянтов, а также композиционных материалов, поверхность которых обладает бактерицидной и фунгицидной активностью [1–6]; особо востребованными становятся биоцидные препараты с разной степенью гидрофобности [3, 7].

Процессы полимеризации гуанидинсодержащих мономеров метакрилового ряда, а также их сополимеризация с диаллильными и винильными мономерами были исследованы ранее. Показано наличие у полученных полимеров биоцидных свойств [1, 2, 7–10]. Среди рассмотренных мономеров метакрилоилгуанидин трифторацетат (МГТФА) занимает особое место. Благодаря хорошей растворимости в различных органических растворителях на его основе легко синтезировать соответствующие органорастворимые полимеры и сополимеры [2, 11] с заданными физико-химическими свойствами и молекулярно-массовыми, гидрофильно-гидрофобными, биоцидными и некоторыми другими характеристиками.

Изучение закономерностей сополимеризации водорастворимого метакрилоилгуанидин трифторацетата с нерастворимым в воде стиролом позволит не только получать сополимеры, отличающиеся избирательной биоцидной активностью, но и

упростить применение подобных сополимеров в качестве биоцидной добавки к композиционным материалам.

Цель настоящей работы – особенности поведения МГТФА в реакциях радикальной сополимеризации со стиролом в ацетоне и ДМСО на больших степенях конверсии, а также поиск путей синтеза новых гуанидинсодержащих амфифильных сополимеров на его основе и определение физико-химических свойств этих сополимеров. Данная работа является продолжением исследований, проводимых в области синтеза гуанидинсодержащих мономеров и (со)полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные растворители ацетон, метанол и ДМСО очищали по стандартным методикам. Дейтерорастворители ацетон-d₆, метанол-d₄, ДМСО-d₆ и гуанидин гидрохлорид использовали без дополнительной обработки. 2,2'-Азоизобутиронитрил очищали двукратной перекристаллизацией из метанола, после чего сушили в вакууме. Трифторуксусную кислоту перегоняли над P₂O₅ при температуре кипения $T_{\text{кип}} = 72^\circ\text{C}$, стирол ("Merck") – в токе аргона при 30 мм рт.ст., отбор мономера осуществляли в интервале температуры 52–54°C.

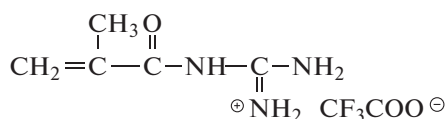
Таблица 1. Сополимеризация МГТФА (M_1) и стирола (M_2); $T = 60^\circ\text{C}$ (в случае ацетона 58°C), ДАК 5×10^{-3} моль/л, время сополимеризации 20–22 ч

| Опыт, № | Исходная смесь | | Конверсия, % | $M_1 : M_2$, мол. % | [η], дл/г | |
|---------|----------------------|----------------|--------------|----------------------|------------------|-------|
| | $M_1 : M_2$, мол. % | M_2 , моль/л | | | Метанол | ДМСО |
| 1 | 60 : 40 | 0.8 | 86 | 53 : 47 | 2.03 | 2.21 |
| 2 | 50 : 50 | 0.8 | 86 | 48 : 52 | 3.17 | 2.96 |
| 3 | 20 : 80 | 0.8 | 54 | 34 : 66 | 3.63 | 3.44 |
| 4 | 70 : 30 | 1.7 | 64 | 68 : 32 | 19.25 | 32.72 |
| | 70 : 30 | 1.7 | 21 | 69 : 31 | 2.24 | 5.23 |
| 5 | 60 : 40 | 0.8 | 61 | 51 : 49 | 2.01 | 4.50 |
| 6 | 50 : 50* | 0.8 | 68 | 45 : 55 | — | 2.48 |
| 7 | 20 : 80 | 0.8 | 48 | 30 : 70 | — | 3.61 |
| 8 | 20 : 80** | 0.8 | 11 | 36 : 64 | 5.10 | 7.58 |

Примечание. Для опытов 1–3 растворителем служил ацетон, для опытов 4–8 – ДМСО.

* ДАК = 10×10^{-3} ; ** 0.5×10^{-3} моль/л.

МГТФА получали по ранее разработанной методике [8, 10, 12]. Структуру и состав синтезированного мономера подтверждали методом ЯМР-спектроскопии и элементным анализом [10]:



Приготовленные реакционные растворы МГТФА и стирола в соответствующем растворителе переносили в стеклянные реакторы или колбы, продували аргоном и помещали в термостат для проведения полимеризации, после достижения температуры сополимеризации добавляли инициатор.

Сополимеры выделяли диализом относительно дистиллированной воды с использованием диализных мешков фирмы “Fisher Scientific” 3500 (США) или методом высаживания. Сополимеры сушили в вакуумном сушильном шкафу над P_2O_5 при $T = 60^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Элементный анализ осуществляли методом пиролизной хроматографии на CHNS-анализаторе “Flash 2000 (Thermo Scientific)” (США); газ-носитель – гелий, образец 1–4 мг, сжигание проводили при 2000°C .

Спектры ЯМР ^1H измеряли на спектрометре “Bruker MDS-300” (300 МГц) в D_2O , ацетоне- d_6 , метаноле- d_4 , DMSO- d_6 при 25°C ; химические сдвиги определяли относительно остаточных протонов растворителя.

Характеристическую вязкость полимеров находили методом вискозиметрии (вискозиметр типа Убеллоде) в 0.25 н растворе NaCl в воде или в ДМСО при 30°C , либо в метаноле при 20°C .

Методики биоцидных испытаний представлены в работе [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикальную сополимеризацию МГТФА (M_1) со стиролом (M_2) проводили в ацетоне и ДМСО. После продувания реакционной смеси аргоном при 60°C (в случае ацетона $T = 58–59^\circ\text{C}$) добавляли необходимое количество инициатора ДАК ($0.5–10$) $\times 10^{-3}$ моль/л. Соотношение сомономеров МГТФА и стирола меняли в интервале от 70 : 30 до 20 : 80 мол. %, суммарная концентрация сомономеров 0.8 и 1.7 моль/л. Время сополимеризации 20–22 ч. Состав синтезированных сополимеров определяли методом спектроскопии ЯМР (табл. 1). В качестве реперных сигналов использовали полосы протонов групп, которые проявлялись в отдельных областях спектров и не перекрывались с сигналами протонов других групп. Для сополимеров со стиролом за основу брали интеграл сигналов фенильной группы стирола (пять протонов), проявляющийся в области 6.5–7.5 м.д. (рис. 1). Остальные сигналы сомономеров взаимно были перекрыты и проявлялись в области спектра 0.3–3.0 м.д.

Реакционная система остается гомогенной в ДМСО вплоть до высоких значений конверсии.

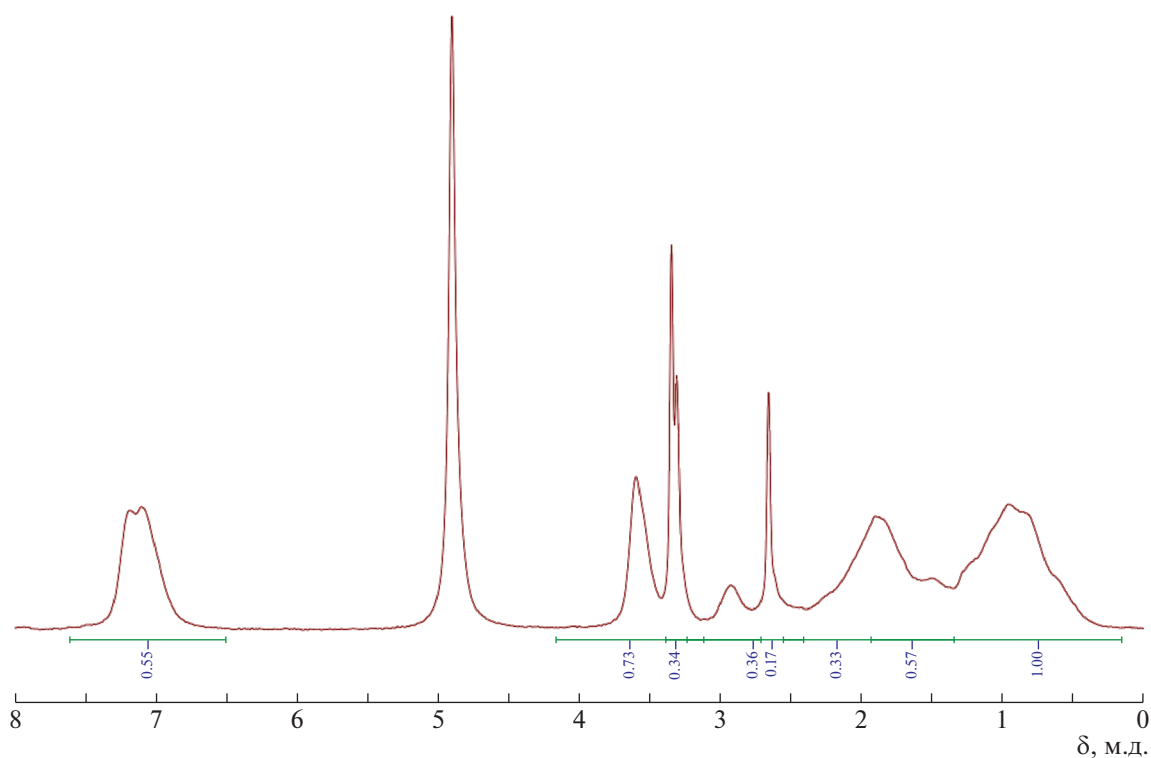


Рис. 1. Спектр ЯМР сополимера МГТФА и стирола в CD_3OD (3.31 м.д. – остаточные сигналы растворителя).

В ацетоне, независимо от соотношения сомономеров, после достижения ~20% конверсии образуются гелеобразные, нерастворимые в ацетоне фракции сополимеров (показано ранее [10] на примере полимеризации МГТФА и его сополимеризации с ММА).

На основании полученных данных были выявлены следующие закономерности. При одинаковой концентрации и соотношении сомономеров выход сополимеров выше в ацетоне, чем в ДМСО.

Состав сополимеров близок к составу исходной реакционной смеси с небольшим обогащением сополимера стиролом во всех случаях, кроме исходной смеси состава 20 : 80 мол. %, когда сополимер обогащен МГТФА (табл. 1, опыт 3). Такая закономерность соблюдается и для ацетона, и для ДМСО. Эти особенности можно объяснить различием в диэлектрической проницаемости растворителей, которая вдвое выше для ДМСО, чем для ацетона ($\epsilon = 49.0$ и 20.7 соответственно) [13]. Возможно, по этой причине ДМСО снижает активность МГТФА в сополимеризации. Эти различия также могут быть связаны со строением исходных мономеров, хотя МГТФА имеет метакрилатную природу, а стирол – винильную, в

обоих случаях проявляется π – π –сопряжение [14], т.е. поведение при сополимеризации может быть похожим, однако, как показывают полученные данные, стирол более активен в сополимеризации.

Образование сополимеров МГТФА ранее было доказано методами ЯМР и ДСК [10], а также данными по растворимости [8]. Для дополнительного подтверждения реализации сополимеризации были проведены измерения характеристической вязкости сополимеров в водном растворе NaCl, метаноле, ДМСО и МЭК. На основании представленных данных можно сделать следующие выводы. Характеристическая вязкость сополимеров, полученных в ацетоне, меньше, чем у образцов, синтезированных в ДМСО в тех же условиях. Повышение исходной суммарной концентрации сомономеров приводит к увеличению характеристической вязкости (например, табл. 1, опыты 4 и 6). К тому же результату приводит уменьшение количества инициатора. Стоит отметить, что с повышением характеристической вязкости выход сополимеров понижается (табл. 1, опыты 6–8).

Не удалось определить вязкость образцов с высоким содержанием стирола в сополимере (табл. 1, опыты 3, 7 и 8) в МЭК, хотя известно, что гомопо-

Таблица 2. Бактерицидные и фунгицидные свойства сополимеров (приведены величины минимальной подавляющей концентрации в мас. %)

| Соотношение сополимера, мол. % | Тест-культура | | |
|--------------------------------|---------------|----------|------------|
| | E.coli | S.aureus | C.albicans |
| МГТФА : стирол = 53 : 47 | 1.7 | 0.9 | 0.8 |
| МГТФА : стирол = 68 : 32 | 1.8 | 0.9 | 0.9 |
| МГТФА : ММА = 60 : 40 [10] | 1.5 | 1.0 | 0.8 |

лимеры стирола растворимы в кетонах [15]. Свидетельство тому, что это статистические сополимеры: сополимеры, полученные в ацетоне, демонстрируют большую характеристическую вязкость при измерении в метаноле, а не в ДМСО. При этом снижение содержания МГТФА в составе сополимера приводит к повышению вязкости образца. Для образцов, синтезированных в ДМСО, характеристическая вязкость выше при измерениях в ДМСО, чем в метаноле.

Интересный факт был обнаружен во время синтеза сополимера при исходном соотношении сомономеров 70 : 30 мол. % (табл. 1, опыт 4), когда после диализа относительно воды получены сополимеры с одинаковым сомономерным составом, но разной растворимостью. Один из них с высокой вязкостью (опыт 4, выход 64%) образовался в виде осадка, был отфильтрован и высушен. В водном содержимом мешка находился сополимер с меньшей вязкостью (опыт 4, выход 21%), оказавшийся единственным сополимером со стиролом, характеристическую вязкость которого удалось измерить в низкомолекулярном электролите (0.25 н водном растворе NaCl). Она оказалась равной 0.34 дл/г. Таким образом, для данных образцов можно считать, что растворимость сополимеров зависит не только от соотношения сомономеров в сополимере, но и также от их молекулярной массы.

К сожалению, пока не удалось подобрать методику определения молекулярных масс методом ГПХ, что связано с особенностями строения гуанидиновых групп, которые образуют прочные связи с фазой, наполняющей колонку, и при этом сополимеры остаются связанными на колонке, а не элюируются в процессе анализа. Анализ ЯМР-спектров не позволяет определить содержание концевых групп, которые появляются из инициатора, что позволило бы оценить среднечисловую молекулярную массу.

Предварительные биологические испытания показали достаточно высокую бактерицидную

(E.coli, S.aureus) и фунгицидную (Candida albicans) активность синтезированных сополимеров. Она сравнима с представленными ранее данными [10] для сополимеров МГТФА и ММА, по-видимому, определяется это тем, что биоцидный эффект в первую очередь связан с наличием в цепи звеньев МГТФА (табл. 2).

В результате проведенных исследований впервые получены образцы сополимеров МГТФА со стиролом разного сомономерного состава с высоким выходом (до 90%) и с различными молекулярно-массовыми (вязкостными) характеристиками. Показано, что сополимеризация МГТФА со стиролом подчиняется основным закономерностям радикальной полимеризации: повышение концентрации сомономеров в исходном растворе приводит к повышению конверсии и характеристической вязкости, а значительное снижение концентрации радикального инициатора влечет резкое уменьшение выхода сополимера (до 11%). Установлено, что сополимеры со стиролом на высоких степенях конверсии обогащены стиролом и в ацетоне, и в ДМСО, за исключением случая содержания МГТФА в исходной реакционной смеси 20 мол. %. Показано, что бактерицидные и фунгицидные свойства сополимеров МГТФА и стирола сопоставимы с аналогичными показателями для сополимеров МГТФА и ММА.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Министерства образования и науки (соглашение № 14.607.21.0135), шифр “2015-14-579-0173-012”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sivov N.A.* Biocide Guanidine Containing Polymers: Synthesis, Structure and Properties. Leiden: Brill Acad. Publ., 2006.
2. *Sivov N.A., Martynenko A.I., Popova N.I.* Handbook of Condensed Phase Chemistry. New York: Nova Science Publ. Inc., 2011. P. 287. Ch. 27–32.
3. *Меняшев М.Р., Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Герасин В.А.* // 26-й симп. по реологии. Программа и

- тезисы. Тверь: Изд-во ИНХС РАН им. А.В. Топчиева. 2012. С. 103.
4. *Frommeyer M., Bergander K., Steinbuechel A.* // *Appl. Environ. Microbiol.* 2014. V. 80. № 8. P. 2381.
 5. *Magomedov G.M., Khashirova S.Yu., Ramazanov F.K., Beslaneeva Z.L., Mikitaev A.K.* // *Polymer Science A.* 2014. V. 56. № 5. P. 652.
 6. *Duhwan Lee, Yeong Mi Lee, Cherlhyun Jeong, Jun Lee, Won Jong Kim* // *Chem. Med. Chem.* 2014. V. 9. P. 2718.
 7. *Menyashev M.R., Gerasin V.A., Guseva M.A., Merekalova N.D., Martynenko A.I., Sivov N.A.* // *Polymer Science B.* 2016. V. 58. № 2. P. 226.
 8. *Жанситов А.А., Мартыненко А.И., Попова Н.И., Сивов Н.А.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. № 9. С. 46.
 9. *Меняшев М.Р., Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Клещева Н.А., Попова Н.И.* // 27-й симп. по реологии. Материалы. Тверь: Изд-во ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, 2014. С. 141.
 10. *Menyashev M.R., Gerasin V.A., Martynenko A.I., Popova N.I., Kleshcheva N.A., Sivov N.A.* // *Polymer Science B.* 2017. V. 59. № 6. P. 650.
 11. *Меняшев М.Р., Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Попова Н.И., Клещева Н.А.* // Науч. конф. Ин-та нефтехимического синтеза РАН, посвященная 80-летию со дня рождения академика Николая Альфредовича Платэ; Сб. тез. М.: Изд-во ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, 2014. С. 93.
 12. *Menyashev M.R., Martynenko A.I., Popova N.I., Kleshcheva N.A., Sivov N.A.* // *Polymer Science B.* 2016. V. 58. № 5. P. 556.
 13. *Arnold A.J., Ford R.A.* *The Chemist Companion.* New York: Wiley, 1972.
 14. *Семчиков Ю.Д.* *Высокомолекулярные соединения.* М.: Академия, 2005.
 15. *Энциклопедия полимеров.* М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2.