

Кополімери моно (ІЧ,С -диметил) гідразиду малеїнової кислоти та а-олефінів, синтез і властивості

Ю. В. Танчук

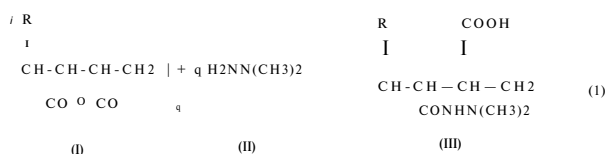
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52

Взаємодією несиметричного К^А-диметилгідразину з кополімерами малеїнового ангідриду з гексенном, октенном, деценном, додеценном, тетрадеценном і гексадеценном (кополімерангідрид) отримано водорозчинні поверхнево-активні поліелектроліти - поліміла. Вивчено поверхневий натяг і адсорбцію поліміла на межі розділу фаз водний розчин-повітря і міцелутворення у розчині.

Після освоєння промисловістю олігомеризації етилену на алюміній-органічних каталізаторах Ціглера-Натта вищі гомологи етилену - а-олефіни (олефіни) - стали найбільш перспективною вихідною сировиною [1] для синтезу поверхнево-активних речовин, як класичних мономерних (ПАР), так і полімерних (ПАП) - поверхнево-активних полімерів.

У попередніх дослідженнях нами показано, що саме ураховуючи олефіни середньої молекулярної маси (С⁶ - С¹⁴) через продукти їх співполімеризації з малеїновим ангідридом - кополімерангідриди (СПА) [2] можна найпростішим способом одержувати ПАП заданих молекулярної маси, гідрофобності (число метиленових груп у боковому вуглеводневому радикалі, Я) і йоногенності - аніонних і катіонних (поліміла), амфотерних (поліамфоліти) [3]. Для цього достатньо тільки вибрати відповідний а-олефін і модифікуючий реагент.

У цій роботі показано, що для хімічної модифікації СПА (I) можна використати також несиметричний К,К-диметилгідразин (НДМГ, П):

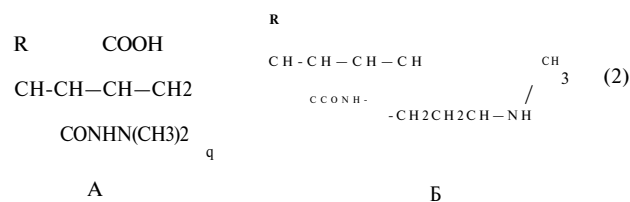


Реакція проводиться у м'яких умовах при температурі 20-40 °С із незначним саморозігріванням в органічному розчиннику (метанол, етанол, ацетон). Кополімери а-олефінів і моно-К^А-диметилгідразидів малеїнової кислоти (СПМГ, Ш) випадають у вигляді білих твердих аморфних осадів практично з кількісним виходом, тобто, що дуже важливо для робіт з високотоксичним НДМГ, останній повністю вибирається (реагує) із реакційної суміші, перетворюючи у гідразидні та карбоксильні всі ангідридні групи СПА.

Проте незважаючи на це, щоб мати гарантію повного хімічного зв'язування НДМГ, для хімічної модифікації СПА у цій роботі реагенти брали у молекулярному співвідношенні 0,9 ^ НДМГ: ^ СПА. Про досягнення цієї мети (повне перетворення НДМГ) свідчать кількість азоту і величина кислотних чисел у продуктах модифікації - СПМГ (табл. 1), визначених елементним аналізом та потенціометричним титруванням. Після виділення СПМГ фільтруванням вільний НДМГ не визначається ні у продуктах модифікації, ні у маточному розчині, ні потенціометрично, ні спектрофотометрично.

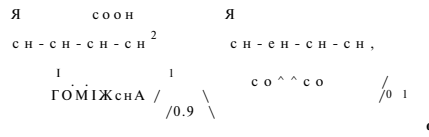
Для синтезу СПМГ брали СПА (табл. 2), одержані кополімеризацією а-олефінів з малеїновим ангідридом у дихлоретані при температурі 70-80 °С у присутності дібензоїлпероксиду як ініціатора радикальних процесів за відомою методикою [2].

Одержані СПМГ (табл. 1) практично не розчиняються в органічних розчинниках (спирт, ацетон, бензол, гексан). Те, що СПМГ не розчиняються і у воді свідчить про те, що вони знаходяться не в іонізованому стані А на відміну від добре розчинних у воді поліамфолітів Б:



одержаних хімічною модифікацією тих самих СПА диметиламінопротіламіном-1,3 [3, 4]. Тому для вивчення фізико-хімічних (колоїдних) властивостей СПМГ розчиняли в еквівалентній кількості гідроксиду натрію та із вихідного (концентрованого розчину) готували розчини із заданою концентрацією СПМГ.

Таблиця 1. Кополімери а-олефінів і М0но(г4,г4-диметил)гідразину малеїнової кислоти (СПМГ)



н-Я	Вихід, %	Знайдено		Формула Лонки	Вирахувано		
		% N	к.ч. мгКОН/г		% N	к.ч. мгКОН/г	
C ₄ H ₉	ii6	98,30	10,38	256,3	C _{11,8} H _{21,2} 1 ^л Б,9*3	10,67	269,8
C ₆ H ₁₃	59	9,47	233,70	—	C _{13,8} H _{25,2} 1 ^л Б,9*3	9,53	240,0
C ₈ H ₁₇	40	98,60	8,58	202,8	C _{15,8} H _{29,2} 1 ^л Б,9*3	8,62	216,1
C ₁₀ H ₂₁	21	97,80	7,79	188,7	C _{17,8} H _{33,2} 1 ^л Б,9*3	7,86	196,7
C ₁₂ H ₂₅	16	98,20	7,11	176,2	C _{19,8} H _{37,2} 1 ^л Б,9*3	7,23	189,5
C ₁₄ H ₂₉	18	99,00	6,54	154,4	C _{21,8} H _{41,2} 1 ^л Б,9*3	6,69	166,7

Нарис. 1 показано, що концентраційна залежність наведеної в'язкості ($\frac{[\eta]}{c}$) у водних розчинах натрієвих солей СПМГ (Ма-СПМГ) є нелінійною, зростає із зменшенням концентрації СПМГ у розчині і непридатна для визначення характеристичної в'язкості ($[\eta]$), що властиво водним розчинам поліелектролітів і обумовлено електростатичним відштовхуванням (набухання) однойменно заряджених бокових функціональних груп (COO⁻) [5].

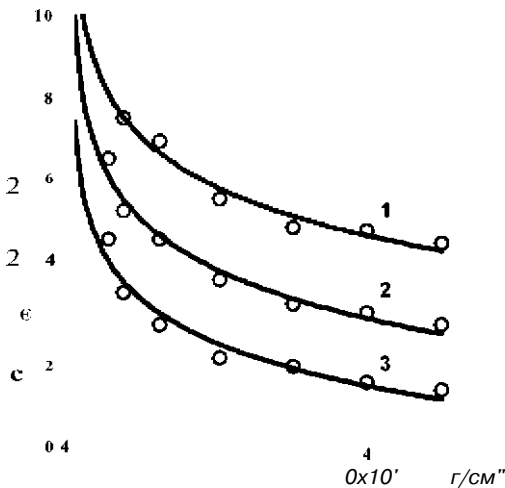
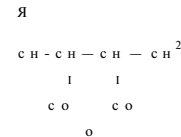


Рис. 1. Концентраційна залежність приведенної в'язкості кополімерів малеїнового ангідриду з гексаном (1), деканом (2) та додеканом (3)

За структурою макромолекули СПМГ можна розглядати як певну кількість (с) молекул мономерних (класичних) ПАР, зв'язаних між собою міцними ковалентними зв'язками, що можуть відштовхуватися розтягуючи і притягувати згортаючи макромолекулу залежно від ступеня електролітичної дисоціації і йонної сили розчину. Близька до цієї зміна конформаційного стану макромолекул досягається і при незмінній йонній силі розчину, якщо у макромолекулі поліелектроліту є бокові гідрофобні (вуглеводневі) радикали Я, кооперативні сили гідрофобних взаємодій яких направлені протилежно електростатичному

відштовхуванню [6]. Макромолекули СПМГ практично при всіх концентраціях (рис.1) у водних розчинах знаходяться у тим більше звернутому (компактному) стані, чим більши їх гідрофобність (Я) і концентрація у розчині.

Таблиця 2. Кополімери а-олефінів і малеїнового ангідриду (кополімерангідриди, СПА)



н-Я	с	$[\eta]^3$ 100 см ³ /г в МЕК при T=298 К	Середньо- в'язкосна молекулярна маса	Кислотне число мг КОН/г
C ₄ H ₉	116	0,136	21140	600
C ₆ H ₁₃	59	0,096	12400	530
C ₈ H ₁₇	40	0,80	9530	470
C ₁₀ H ₂₁	21	0,057	4760	420
C ₁₂ H ₂₅	16	0,049	4710	380
C ₁₄ H ₂₉	18	0,058	5800	340

Така зміна конформаційного стану СПМГ у водних розчинах під впливом гідрофобних взаємодій бокових вуглеводневих радикалів аналогічна асоціації молекул класичних ПАР у міцели (міцелоутворення). Вона має підпорядковуватися тим самим закономірностям, тобто адсорбуватися на границі розділу фаз водний розчин-повітря, понижуючи поверхневий натяг (о) до певної, мінімальної ($\sigma_{\text{ШП}}$) і постійної для даного ПАР величини, і в об'ємі розчину утворювати асоціати (міцели) при певній так званій критичній концентрації міцелоутворення (ККМ) після насичення адсорбційного поверхневого шару. Проте полімерна природа СПМГ вносить деякі відмінності. Так, адсорбція макромолекул СПМГ на

межі розділу фаз водний розчин-повітря має добре виражений кінетичний характер. Рівновага у адсорбційному поверхневому шарі встановлюється повільно, і процес формування адсорбційного шару описується відомим [7] релаксаційним рівнянням:

$$(O - o) = (o_c - o) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3)$$

де o_c , O і O - відповідно значення початкового поверхневого натягу, поверхневого натягу у момент часу (t) і рівноважного поверхневого натягу, постійного для розчину з даною концентрацією у заданих умовах для даного ПАП після завершення релаксації, τ - час релаксації, e - основа натурального логарифму.

На рис. 2 показано, що у гомологічному ряду СПМГ час релаксації (τ) змінюється не лінійно, а проходить через максимум для СПМГ з 8 і 10 метиленовими групами у бокових радикалах (СПМГ-8 і СПМГ-10). Така залежність була виявлена нами і раніше при вивченні властивостей інших [8] полімил, отриманих взаємодією СПА з аміаком і, очевидно, не випадкова, а свідчить, що гідрофобні взаємодії у макромолекулах СПМГ-8 і СПМГ-10 найбільш повно компенсують енергію електростатичного відштовхування.

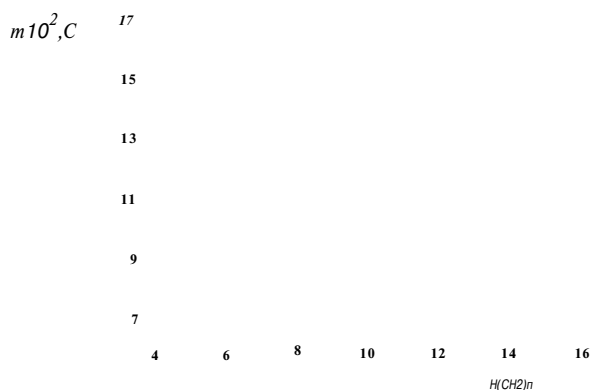


Рис.2. Зміна часу релаксації (τ) у гомологічному ряду СПМГ

Зміна гідрофобності як у бік зменшення, так і у бік збільшення порушує симетричність і рівновагу, за дифільністю макромолекули наближуючи до молекул класичних ПАР, що сприяє швидшому формуванню адсорбційного шару.

Концентраційна залежність рівноважних значень поверхневого натягу (o) водних розчинів СПМГ має звичайний вигляд (рис. 3), характерний для колоїдних ПАР (ізотерми поверхневого натягу). Із цих даних визначено величини мінімального рівноважного поверхневого натягу ($o_{шп}$) і значення ККМ у точці перетину прямолінійних ділянок ізотерм поверхневого натягу. Величини ($o_{шп}$) і ККМ є характеристичними для кожного індивідуального ПАР і ПАП [9] у стандартних умовах (Т-298 К у водних розчинах).

Процес міцелуутворення у гомологічному ряду СПМГ добре (коефіцієнт кореляції 0,93) описується

(рис. 4) лінійним кореляційним рівнянням:

$$18 \text{ ККМ}(n+3) / \text{ККМ}(a) = a \cdot p, \quad (4)$$

де $\text{ККМ}(n+3)$ і $\text{ККМ}(a)$ - критичні концентрації міцелуутворення будь-яких двох гомологів, що містять у бокових радикалах ($n+3$) і (a) метиленових груп, $a = -0,260$ - відносний внесок однієї метиленової групи у вільну енергію міцелуутворення (ДАО) у прийнятому за стандарт гомологічному ряду натрієвих солей вищих аліфатичних карбонових кислот (мила), p - константа гідрофобності, що для мил дорівнює одиниці, а для гомологічного ряду СПМГ $p = 1,486$. Величина p свідчить про те, що величина бокових радикалів (Я) у гомологічному ряду СПМГ у 1,486 разів більше підвищує гідрофобність СПМГ, ніж у гомологічному ряду мил. Іншими словами, СПМГ характеризуються вищим внутрішньомолекулярним балансом (ВМБ) [11]:

$$\text{ВМБ} = p \cdot n. \quad (5)$$

Із концентраційної залежності (рис. 3) вираховано величину максимальної адсорбції (Γ^{max}) СПМГ. Ця величина також характеристична для кожного гомолога. Надлишкову двомірну концентрацію СПМГ у адсорбційному поверхневому шарі (Γ^{max}) знаходили графічним рішенням рівняння Шишковського відомим способом [12]. Результати колоїдно-хімічних досліджень СПМГ наведено у табл. 3.

Таблиця 3. Колоцно-хімічні властивості кополімерів а-олефінів та .нздм^{nl}-діі\іетііл)гі;фашдів малеїнової кислоти (полімил)

С	сн-сн-сн-сн,		сн-сн-сн-сн,		r	ККМ, моль/дм ³	ВМБ	Г ^А 10 ⁶ моль/м ²
	І	І	І	І				
С4Н9	116	56,3	СХЖШ(СН3)2	0,9	1,486	4,090 · 10 ⁻²	5,94	0,597 ^А
С6Н13	59	47,7					8,91	1,083
С8Н17	40	41,2					11,89	1,830
С10Н21	21	38,6				1,300 · 10 ⁻⁴	14,86	2,552
С12Н25	16	33,3					17,83	4,033
С14Н29	18	29,8					20,80	8,336

Таким чином показано, що кополімери вищих а-олефінів і моногідрозиду малеїнової кислоти, отримані хімічною модифікацією кополімерів а-олефінів з малеїновим ангідридом (кополімерангідридів, СПА) несиметричним диметилгідразинном, є типовими ПАП - полімілами.

В'язкість водних розчинів кополімерів а-олефінів і лаото(ЧДЧ-диметил) гідрозиду малеїнової кислоти вимірювали на капілярному віскозиметрі Убелоді при температурі 298 К. Поверхневий натяг на межі

розділу фаз водний розчин - повітря вимірювали по методу відриву кільця за Вільгельмі на тензіометрі Lauda. Кислотні числа СПМГ визначали потенціометричним титруванням на рН-121.

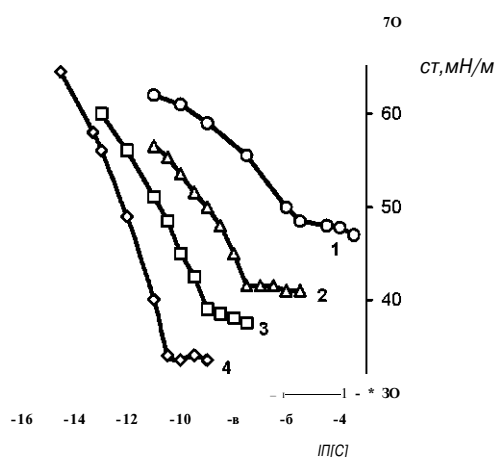


Рис. 3. Ізотерми поверхневого натягу на границі розділу фаз водний розчин-повітря для кополімерів моно^{AA}-диметилгідрозиду малеїнової кислоти з гексеном (1), октеном (2), деценом (3), додеценом (4).

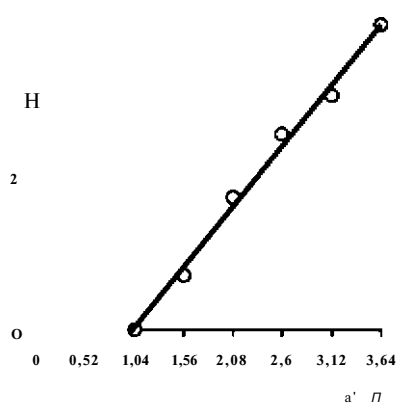


Рис.4. Лінійність вільних енергій міцелотворення у гомологічному ряду кополімерів моно^{AA}-диметилгідрозиду малеїнової кислоти іолефінів (СПМГ). ККМ визначали у водних розчинах при $T = 298 \text{ K}$.

Кополімер гексену-1 і моноАДЧ-диметил) гідрозиду малеїнової кислоти (СПМГ4). До розчину 36,4 г (0,2 моля) кополімеру малеїнового ангідриду з гексеном - 1 (СПА-4) у 200 мл ацетону під час перемішування додають розчин 10,8 г (0,18 моля) несиметричного диметилгідрозину (НДМГ) у 50 мл ацетону.

Реакційна суміш забарлюється у жовтий (до коричневого) колір і нагрівається до $40 \text{ }^\circ\text{C}$, відразу випадає білий твердий осад. Після завершення додавання НДМГ реакційна суміш обезбарвлюється, її перемішують 1-2 год при кімнатній температурі, а осад готового СПМГ-4 виділяють фільтруванням, двічі - тричі промивають на фільтрі рази ацетоном і висушують у сушильній шафі при температурі $40\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Аналогічно одержані і інші СПМГ. Їх вихід і фізико-хімічні характеристики наведено у табл. 1.

Література

1. Далин М. А., Плаксунов Т. К., Трущелєва Г. И., Серебряков Б. Р. *Получение высших олефинов и синтез на их основе*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, - 1980, - с. 3-27.
2. Танчук Ю. В., Яблонько Б. М. *Сополимеризация высших олефинов и малеинового ангидрида*, Укр.хим.журн., 1989, **55** (3), 311-315.
3. Танчук Ю. В. *Поверхнево-активные полиамфолиты: Синтез та властивості*. Катализ и нефтехимия, 1995 (1), 3-11.
4. А.с. 1089095 СССР, МКИ СО8Г 8/32. *Способ получения амфотерных полиэлектролитов*. Ю. В. Танчук, В. Т. Скляр, А. А. Корниенко - Опубл. 30.04.84. Бюл. № 16.
5. Kurucsev T. *Viscosity of dilute solutions of linear polyelectrolytes*, Rev.Pure und Appl Chem., 1964, **14** (2), 147-160.
6. Dubin P. L., Strauss U. P., J. Phys. Chem. 1970, **40**, (11), 2842-2847.
7. Lipatov Yu. S., Feinerman A. E., *Adv. Coll. Interface Sci*, 1979, **11** (3), 226-227.
8. Танчук Ю. В. *Синтез та властивості полімил* Укр.хімжурн., 1996, **62** (10), 139-143.
9. Танчук Ю. В. *Поверхностно-активные вещества. Химическое строение и свойства*, Нефтепереработка и нефтехимия, 1991, вып.41, 12-23.
10. Танчук Ю. В. *Критическая концентрация мицеллообразования и строение ионных ПАВ*, Коллоиджурн, 1977, **39** (4), 725-731.
11. Танчук Ю. В. *О гидрофильно-липофильном балансе поверхностно-активных веществ*, Докл. АН УССР, сер.Б., 1977 (2), 152-155.
12. Фридрихсберг Д. А. *Курс коллоидной химии*, Л., Химия, 1974, 351 с.

Надійшла до редакції 27 січня 2000р.

Сополимеры моно (1\,1)-диметил)гидразида малеиновой кислоты и α -олефинов, синтез и свойства

Ю. В. Танчук

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044)573-25-52*

Взаимодействием несимметричного NN-диметилгидразина с сополимерами малеинового ангидрида с гексеном, октеном, деценом, додеценом, тетра- и гексадеценом (гаполимфангидриды) получены водорастворимые повфшостно-активные полголектролиты - полимыла. Изучена поверхностное натяжение и адсорбция полимыл на границе раздела фаз водный раствор — воздух и мицеллообразование в растворе.

Copolymers of /W0W0(N,N-dymethyl) hydrazide of maleic acid and α -olefines, their synthesis and properties

Yu. V. Tanchuk

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044)573-25-52*

New water-soluble surface active polyelectrolites — polysoaps have been obtained by interaction of non-symmetrical NN-dimethylhydrazine with maleic anhydride copolymers: hexene, octene, decene, dodecene, tetra- and hexadecene. Their surface tension and adsorbtion on phase boundary water solution / air and micelle formation in water solution have been investigated.