УДК 541.64

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ С УЧАСТИЕМ ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЕВОГО КОМПЛЕКСА

[1]Малкандуев Ю.А.*, [2]Джалилов А.Т., [1]Кяров А.А., [1]Гринева Л.Г.

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]Ташкентский научно-исследовательский химико-технологический институт

***malkanduev@mail.ru**

Аннотация. *В работе рассматриваются процессы полимеризации винильных мономеров в присутствии инициирующих систем амин – алкилирующий агент, с образованием четвертичных аммониевых соединений. При изучении механизмов полимеризации обнаружена схожесть полимеризации винильных мономеров в присутствии инициирующей системы третичный амин – алкилирующий агент с полимеризацией четвертичных аммониевых солей. Аналогия заключается в идентичности образующихся активных инициирующих центров и механизмов роста и обрыва цепи. При этом в качестве активного роста цепи выступает образующаяся четвертичная аммониевая соль, которая, инициирует полимеризацию винильных мономеров.*

Ключевые слова: полимеризация, винильные мономеры, алкилирующий агент, донорно-акцепторное взаимодействие, четвертичная аммониевая соль.

POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS WITH THE PARTICIPATION OF A QUATERNARY AMMONIUM COMPLEX

[1]Malkanduev Yu.A., [2]Dzhalilov A.T., [1]Kyarov A.A., Grineva L.G.

[1]Kabardino-Balkarian State University
[2]Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology

Abstract. *The paper examines the polymerization processes of vinyl monomers in the presence of initiating systems amine – alkylating agent, with the formation of quaternary ammonium compounds. Studying the mechanisms of polymerization, a similarity was found between the polymerization of vinyl monomers in the presence of the initiating system tertiary amine – alkylating agent, and the polymerization of quaternary ammonium salts. The analogy lies in the identity of the active initiating centers formed and the mechanisms of chain growth and termination. In this case, the quaternary ammonium salt formed, which initiates the polymerization of vinyl monomers, is an active chain growth agent.*

Keywords: polymerization, vinyl monomers, alkylating agent, donor-acceptor interaction, quaternary ammonium salt.

Введение

Установлено, что полимеризация в присутствии инициирующей системы амин – алкилирующий агент связана с донорно-акцепторным взаимодействием и образованием комплекса с переносом заряда (КПЗ). В связи с этим представляет интерес рассмотреть процесс полимеризации, инициируемый донорно-акцепторным взаимодействием.

Под КПЗ понимают молекулярные соединения, образующиеся при взаимодействии двух валентно-насыщенных молекул путем частичного или полного переноса заряда от молекулы донора электронов к молекуле акцептора. КПЗ может образовываться при наличии достаточно высокой в энергетиче-

ском отношении заполненной орбиты у молекулы донора и достаточно низкой валентной молекулярной орбиты у молекулы акцептора.

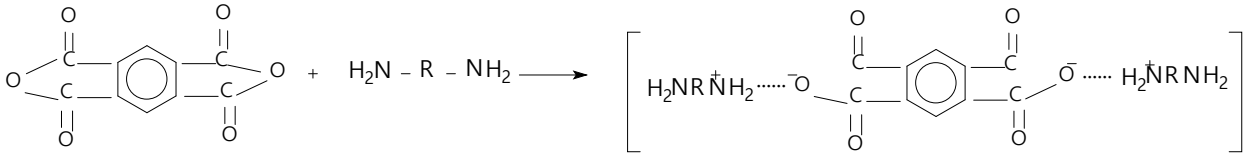
Результаты и обсуждение

Согласно Милликену [1], который разработал существующую классификацию молекулярных соединений донорно-акцепторного типа, при образовании КПЗ существует мезомерия между неполярной формой комплекса A–D (основное состояние) и полярной $A^- - D^+$ (возбужденное):

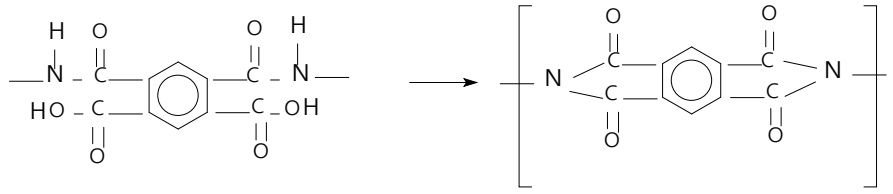
$$A - D \rightleftarrows \overline{A} - \overset{+}{D} .$$

Вследствие этого в соответствующих условиях такие КПЗ могут продуцировать радикалы и ион-радикалы, инициирующие полимеризацию винильных и других мономеров. Предполагается, что КПЗ влияет не только на стадию инициирования, но и на стадии роста и обрыва цепи. Следует отметить, что влияние КПЗ на стадии роста и обрыва цепи наименее исследовано, и их механизм недостаточно понятен.

Автор [2] считает, что даже в случае таких реакций, при которых конечные продукты не образуются непосредственно через комплекс, наличие КПЗ может способствовать ориентации реагирующих молекул и влиять на природу конечных продуктов. Установлено, что первой стадией процесса поликонденсации, где один из компонентов – электронодонор, а другой – электроноакцептор, является образование КПЗ [3–5]. Авторы [6] исследовали УФ- и ЭПР-спектры промежуточных продуктов взаимодействия пиромеллитового ангидрида с тетраметил-*n*-фенилендиамином и отметили, что на первой стадии образуется комплекс, который диссоциирует на ион-радикалы вследствие высокой диэлектрической постоянной диметилформамида, использованного в качестве растворителя. Авторы считают, что реакция взаимодействия пиромеллитового диангидрида с диаминами, в результате которой образуется растворимая полиамидокислота (последующая циклизация этой кислоты приводит к получению полиимида), протекает через образование нестойкого КПЗ, так как за переносом электрона следуют очень быстрый переход протона от амина к ангидридной группе и образование амидной связи:

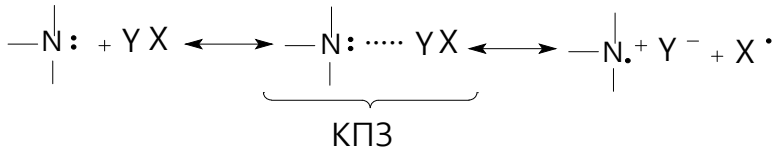


КПЗ

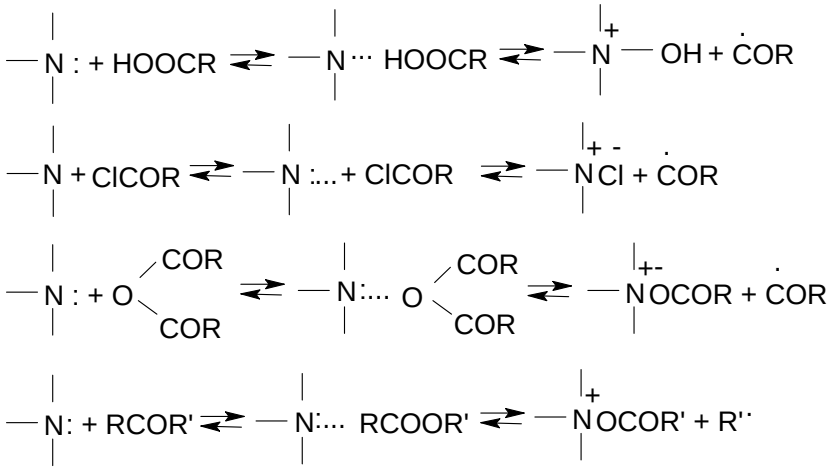


Одной из характерных особенностей КПЗ является появление в электронных спектрах поглощения широкой полосы, соответствующей переходу электрона от молекулы донора к молекуле акцептора, который обусловливает возникновение окраски [7]. Отличительная черта такой полосы – отсутствие тонкой структуры, что позволяет с достаточной уверенностью исключить возможность возникновения синглет-триплетных переходов.

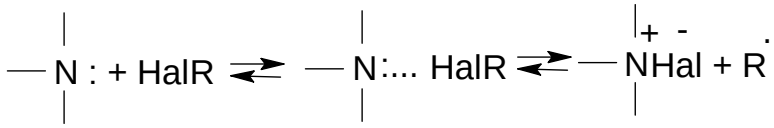
Большой вклад в эти исследования внесли [8-13], которые убедительно доказали, что полимеризация винильных мономеров в присутствии указанных выше инициирующих систем протекает через образование КПЗ. Было установлено, что образование КПЗ и последующий распад их при взаимодействии третичных аминов с соединениями, обладающими электронно-акцепторными группами, протекают по схеме



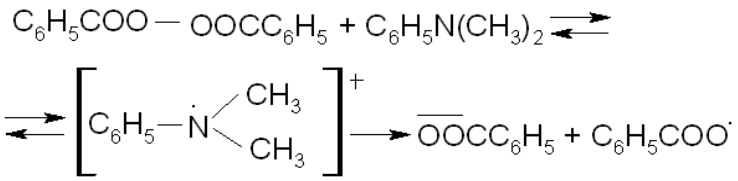
Таким образом, в результате распада КПЗ образуются ион-радикал и радикал, которые являются активными центрами, и могут начинать рост цепи. Исходя из данной схемы, авторы [14] представляют образование активных центров при взаимодействии третичных аминов с карбоновыми кислотами, их ангидридами, хлорангидридами и эфирами следующим образом:



По аналогии с этими механизмами процесс образования и распада КПЗ при взаимодействии третичного амина с галоидалкилами можно представить так:

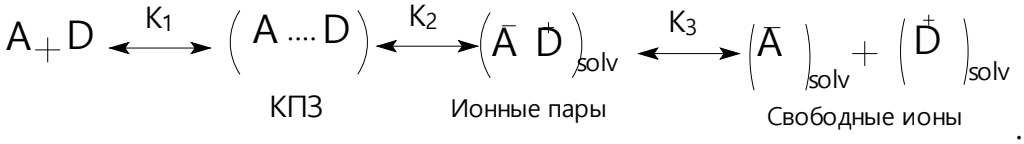


Следует отметить, что возможность образования аммониевого ион-радикала и свободного радикала при взаимодействии ПБ с диметиланилином (ДМА) была показана [15]



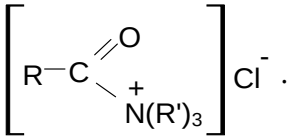
При этом авторы предполагали, что косвенным доказательством образования ион-радикала является окраска смеси перекиси с амином в хлороформе в присутствии ионов хлора. Авторам [16] удалось с помощью методов УФ-спектроскопии доказать образование аммониевого ион-радикала при взаимодействии ПБ с ДМА.

При исследовании комплексообразования в различных растворах отмечено большое влияние среды на распад КПЗ. Если в малополярных средах этот распад не осуществляется, то в средах с большой диэлектрической постоянной образуются ион-радикалы [17]. Образование ион-радикалов может стать энергетически выгодным при достаточно большой энергии сольватации. В растворе следует рассматривать равновесия, константы которых зависят от полярности среды: с увеличением полярности среды КПЗ (особенно слабые) обычно становятся более диссоциированными, т. е. константа образования комплекса k_1 уменьшается, а константы k_2 и k_3 увеличиваются.



Установлено [18], что процесс полимеризации винильных мономеров в присутствии инициирующей системы хлорангидрид кислоты–третичный амин отличается высокой эффективностью инициирующего действия.

Известно, что хлорангидриды кислот образуют с третичными аминами аддукты, обладающие сильным аминирующим действием [19], которым по аналогии с четвертичными аммониевыми солями приписывают строение

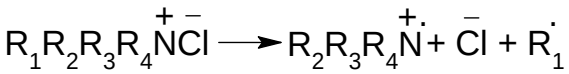


Такое строение подтверждается ИК-спектрами аддуктов, полученных из различных хлорангидридов и третичных аминов.

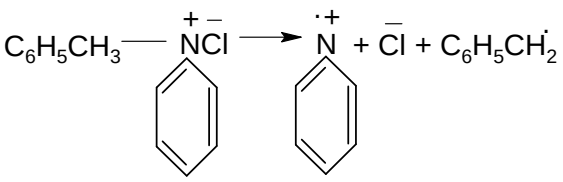
Особый интерес представляют работы [16-19], в которых, кроме низкомолекулярных КПЗ рассмотрено образование комплексов полимерных доноров с акцепторами и применение их в качестве инициирующих систем. Установлено, что с увеличением молекулярного веса полимерного донора уменьшается скорость полимеризации, а молекулярный вес образующегося ПММА повышается; наибольшей инициирующей активностью обладает система, состоящая из поли-4-винилпиридина, SO_2 и CCl_4, причем, как утверждают авторы, при полимеризации реакция передачи цепи через CCl_4 отсутствует.

В приведенных выше примерах не показана связь процесса полимеризации с образованием КПЗ, однако тот факт, что предлагаемые инициирующие системы состоят из электроноакцепторных компонентов, позволяет считать, что полимеризация и в этих случаях обусловлена донорно-акцепторным взаимодействием.

Несомненный интерес представляют исследования полимеризации винильных мономеров не только бинарными системами третичный амин–алкилирующий агент, но и продуктами их взаимодействия, т. е. четвертичными аммониевыми солями. Инициирование полимеризации четвертичными аммониевыми солями обусловлено свободными радикалами, образующимися при распаде солей по схеме



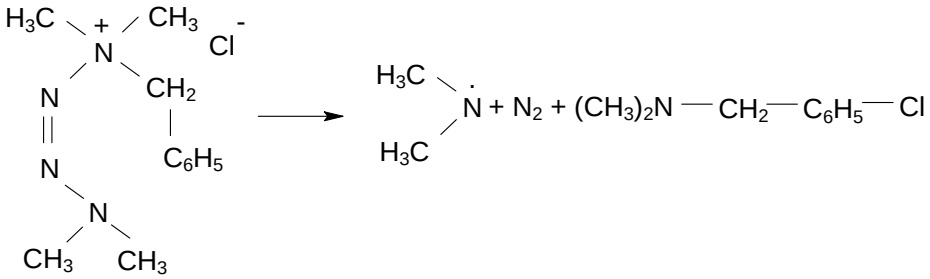
В полимерах, полученных инициированием четвертичными солями, отсутствует азот, что позволило авторам предположить, что полимеризация инициируется радикалом R'_1, и аминиевый ион-радикал в процессе инициирования не участвует. Механизм процесса свободнорадикальный, так как полимеризация ингибируется гидрохиноном, и при сополимеризации равномолярных количеств метилметакрилат (ММА) и стирола в присутствии солей образуется сополимер, содержащий 50 % стирольных звеньев. При использовании в качестве инициирующей соли диметилфенилбензиламмонийхлорида радикалом R'_1 по схеме могут служить $\dot{C}H_3$, $\dot{C}_6H_5$ или $C_6H_5\dot{C}H_2$. Авторы установили, что при инициировании полимеризации ММА смесью частично хлорметилированного полистирола с ДМА в бензоле образование привитого сополимера не наблюдается. (Заметим, что реакция аминирования ДМА хлорметилированного полистирола протекает с небольшой скоростью при относительно жестких условиях; вследствие этого процесс аминирования в ходе полимеризации ММА в присутствии смеси ДМА хлорметилированный полистирол практически не имеет места, о чем свидетельствует отсутствие осадка или помутнений в реакционной среде). Этот факт позволил считать, что радикал $C_6H_5\dot{C}H_2$ в случае диметилфенилбензиламмонийхлорида и подобных ему соединений не принимает участия в инициировании реакции полимеризации. Однако бензильный радикал $C_6H_5\dot{C}H_2$, если согласиться с утверждением авторов о неучастии аммониевых радикалов в процессе инициирования, является единственным радикалом, который может образовываться по схеме при распаде бензилпиридинийхлорида



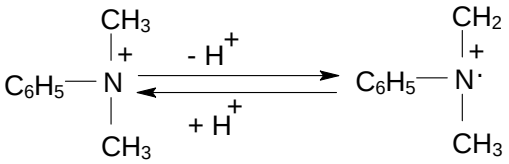
Следовательно, бензильный радикал участвует в инициировании реакции полимеризации. По всей вероятности, использование смеси хлорметилированного полистирола с ДМА, а не четвертичной соли, не позволило получить привитой сополимер вследствие образования метильных и фенильных ра-

дикалов при распаде смеси. Это предположение подтверждается и результатами полимеризации ММА инициированной системой сульфохлорированный полиэтилен (хайполон-3О)-N-оксид ДМА, при которой получен привитой сополимер, выделенный и охарактеризованный с помощью ИК-спектроскопического метода. Об этом же свидетельствуют результаты полимеризации винильных мономеров в присутствии аммониевых полимеров [14-16].

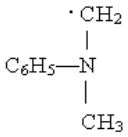
Исследование полимеризации АН в присутствии бинарной смеси тетраметилтетразен – хлористый бензил, при обработке перекристаллизованной из диметилформамида (ДМФА) четвертичной соли раствором NaOH выделен бензилдиметиламин. Это позволило авторам предположить, что инициирующим радикалом может быть диметиламинорадикал



При взаимодействии N-оксида ДМА с тозилхлоридом синтезирован N-тозилоксиддиметиланилиний хлорид, разложение которого сопровождается образованием свободных радикалов, инициирующих полимеризацию [13]. Предполагается, что образовавшийся аммониевый ион-радикал претерпевает следующие превращения:



Возможность образования и участия в процессе полимеризации радикала



отмечена и другими исследователями.

Как видно из сказанного выше, исследованиям в области полимеризации винильных мономеров в присутствии аммониевых соединений в последнее время уделяется большое внимание. Это обусловлено, с одной стороны, необходимостью изучения механизмов образования активных центров и процесса полимеризации, а с другой стороны, тем, что аммониевые соединения отдельно или в смеси с обычными радикальными инициаторами вносят существенные изменения в протекание процесса полимеризации, и в ряде случаев позволяют синтезировать полимеры с регулярной микроструктурой и улучшенными физико-химическими свойствами.

Исследован механизм разложения аммониевых полимеров и полимеризации винильных мономеров в присутствии аммониевых полимеров в качестве инициаторов.

С целью изучения влияния различных факторов на процесс полимеризации винильных мономеров в присутствии аминированных полимеров были использованы акриламид (АА) и метилметакрилат (ММА).

Выбор АА обусловлен тем, что в этом случае полимеризация протекает в гомогенной среде вследствие растворимости в воде полимера, мономера и инициатора. Вместе с тем полимеризацией АА в присутствии аминированных полимеров могут быть получены привитые сополимеры сильно разветвленной структуры, содержащие в своем составе наряду с амидными и четвертичные аммониевые груп-

пы, что позволяет расширить диапазон pH среды, в которой проявляются эффективные флокулирующие свойства полиакриламида (ПАА) [8–13].

Таким образом, участие в этом случае аммониевого ион-радикала в реакции полимеризации незначительно. Кроме того, при применении полимерного инициатора с большим молекулярным весом образуется ПАА с большим коэффициентом полимеризации (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость коэффициента полимеризации ПАА от природы, количества и молекулярного веса инициатора

Инициатор аминированный	Молекулярный вес исходного полимера	Количество инициатора, % от веса АА	ПАА	
			[η], дл/г	молекулярный вес, $M \times 10^{-3}$
ПФЭ триметиламином	3000	3	2,02	6330
Полистирол, пиридином	50000	3	2,60	9550
ПФЭ пиридином	30000	3	0,65	1140
	20000	3	1,78	5480
	45000	3	3,40	14100
Полистирол пиридином	13500	1	5,75	32100
	13500	3	5,50	30200
	13500	10	3,75	16000

Это объясняется тем, что к одной макромолекуле аминированного полимера прививается тем больше полиакриламидных боковых ветвей, чем больше молекулярный вес полимера, т. е. чем больше инициирующих групп в одной макромолекуле полимерного инициатора. С повышением молекулярного веса полимерного инициатора возрастает стабильность макрорадикала, образующегося при распаде полимерного инициатора, что также способствует увеличению молекулярного веса образующегося ПАА.

Однако повышение молекулярного веса полимерных инициаторов вследствие уменьшения подвижности образующихся из них макрорадикалов приводит к резкому снижению скорости полимеризации АА.

Библиография

1. Mulliken R.S. A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities // J. Chem. Phys. 1934. V. 2. P. 782–793.

2. Martin D., Cirstea E., Ighigeanu D., Craciun G., Oproiu C., Iovu H., Marin Gh., Iacob N., Nemtanu M. Polyelectrolytes derived from electron beam-induced polymerization // Vacuum. 2005. V. 77, N 4. P. 475–484.

3. Malkanduev Yu.A., Begieva M.B., Kokoeva A.A., Mikitaev M.A., Dzhalilov A.T., Vindizheva M.K. Synthesis and properties of polymers based on n-vinyl-pyrolidone and halogen-containing compounds of acrylic acids // Key Engineering Materials. 2020. V. 869. P. 303–307.

4. Kokoeva A.A., Begieva M.B., MalkanduevYu.A. The polyelectrolytes on the basis of alpha-aminoacids // Book of Abstracts. 2008. P. 4.

5. Kabanov V.A. Topchiyev D.A. Kineticsand mechanism of the radical polymerization of N,N-dialkyl-N,N-diallyl ammonium halides. Review // Polymer Science USSR. 1988. V. 30, N 4. P. 667–679.

6. Grishin D.F., Pavlovskaya M.V., Sazonova E.V. Synthesis polyvinylchloride and copolymers based on it in the presence of carbonyl iron complexes // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57, N 8. P. 56–63.

7. Islamova R.M., Puzin Yu.I., Kuznetsov S.I., Muslukhov R.R., Monakov Yu.B. Radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of a peroxide initiator, ferrocene and zirconocendichloride // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50, N 2. P. 62–65.

8. Ratera I., Veciana J. Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41, N 1. P. 303–349.

9. Zhang K., Monteiroa M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications // Polym. Chem. 2016. V. 7. P. 5589-5614.

10. Aqil M., Aqil A., Ouahib F., Detrembleur C., Jerome C., El Idrissi A. A novel synthetic route toward a PTA as active materials for organic radical batteries // International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC). Marrakech, 2016. P. 961–965.

11. Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P., Ross P.N., Gostick J.T., Liu Q. Redox flow batteries: a review // J. Appl. Electrochem. 2011. V. 41, N 10. P. 1137–1164.

12. Safaev U.A., Khodjaev Sh.F., Safaev F.U. Synthesis and use of polymeric quaternary salt of dimethylaminoethylmethacrylate with allyl chloroacetate // European Applied Sciences. Stuttgart, 2015. N 7. P. 70–73.

13. Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. Prospects of practical application of hybrid membranes // Petroleum Chemistry. 2016. V. 56, N 4. P. 281–293.

14. Liguori F., Coiai S., Passaglia E., Barbaro P. Strong Cation Exchange with Innocence: Synthesis and Characterization of Borate Containing Resins and Macroporous Monoliths // Macromolecules. 2013. V. 46, N 14. P. 5423–5433.

15. Moiseev S.K., Chaschin I.S., Godovikova M.I., Dolgushin F.M., Khokhlov A.R. Sulfonium salts derived from α-ferrocenylvinyl cation in situ generated in sc-CO_2 from ethynylferrocene by nafion film // The Journal of Supercritical Fluids. 2019. P. 152.

16. Zhang K., Monteiroa M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications // Polym. Chem. 2016. V. 7. P. 5589–5614.