

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ АМИНИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

¹Малкандуев Ю.А., ¹Кокоева А.А.*, ²Джалилов А.Т., ¹Бегиева М.Б.

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*
²*Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии*

*al-aneta@mail.ru

Рассматриваются процессы полимеризации винильных мономеров в присутствии ионов металлов. Исследование влияния ионов двухвалентного железа на процесс полимеризации акриламида (АА) в присутствии продуктов аминирования полимеров (АП) показало, что введение в реакционную смесь небольшого количества Fe^{2+} приводит к резкому возрастанию скорости полимеризации в начальный период. Исследованием влияния различных факторов на процесс полимеризации метилметакрилата в присутствии аминированного полифениленэтила установлено, что повышение температуры реакции и концентрации полимерного инициатора и эмульгатора так же, как и при обычной радикальной эмульсионной полимеризации, способствует ускорению процесса эмульсионной полимеризации. Процесс протекает как реакция первого порядка по мономеру.

Ключевые слова: полимеризация, винильные мономеры, комплекс с переносом заряда, аминированные полимеры.

POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS IN THE PRESENCE OF LAMINATED POLYMERS AND METAL IONS

¹ Malkanduev Yu.A., ¹Kokoeva A.A., ²Dzhalilov A.T., ¹Begieva M.B.

¹*Kabardino-Balkarian State University*
²*Tashkent Research Institute of Chemical Technology*

The processes of polymerization of vinyl monomers in the presence of metal ions are considered. The study of the effect of ferrous ions on the polymerization of AA in the presence of AP showed that the introduction of a small amount of Fe^{2+} into the reaction mixture leads to a sharp increase in the polymerization rate in the initial period. By studying the influence of various factors on the polymerization process of methyl methacrylate in the presence of aminated polyphenylene ethyl, it was found that an increase in the reaction temperature and concentration of the polymer initiator and emulsifier, as well as with conventional radical emulsion polymerization, accelerates the process of emulsion polymerization. The process proceeds as a first-order monomer reaction.

Keywords: polymerization, vinyl monomers, charge transfer complex, animated polymers.

Как известно, водорастворимые полиэлектролиты, в том числе АП, обладают, в зависимости от природы полиэлектролита, достаточно высокими эмульгирующими свойствами, что позволило применять их в качестве эмульгаторов в процессах полимеризации винильных мономеров [1–3].

Представляет интерес исследование эмульсионной полимеризации винильных мономеров в присутствии АП, являющихся одновременно эмульгатором и инициатором полимеризации. С целью изучения этого процесса была исследована полимеризация ММА в присутствии полимерных инициаторов и эмульгаторов.

Основные свойства полимеров, полученных при эмульсионной полимеризации винильных мономеров в присутствии АП различной природы, образуют достаточно высокомолекулярные продукты, что обусловлено полимерной природой инициатора и эмульгатора. При использовании в качестве полимерного инициатора и эмульгатора аминированного ПФЭ с высоким молекулярным весом и аминированных ПС и ПВБХ образуются сильно разветвленные и структурированные привитые сополимеры. Следует также отметить, что реакция протекает при невысоких температурах. Это позволяет синтезировать полимеры более регулярной структуры и предотвращает побочные процессы, имеющие место в случае проведения реакции при относительно высоких температурах [4–8].

Исследование влияния ионов двухвалентного железа на процесс полимеризации АА в присутствии АП показало, что введение в реакцию смесь небольшого количества Fe^{2+} (эквимолекулярного к четвертичной соли аминированного полимера) приводит к резкому возрастанию скорости полимеризации в начальный период (рис. 1).

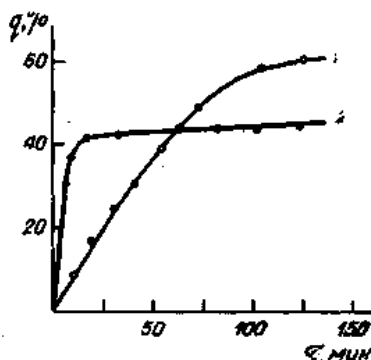
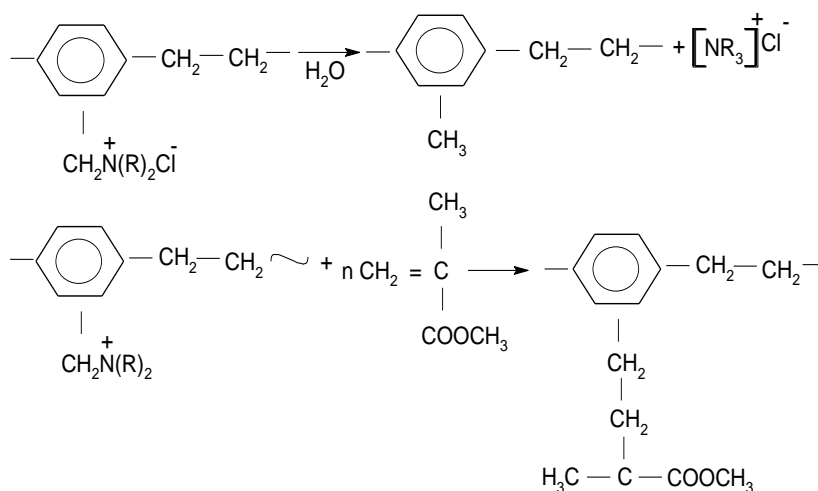


Рис. 1. Зависимость степени превращения АА в полимер в присутствии аминированного ПФЭ (3 %) без добавок (1) и с $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (2) при $70^\circ C$ от продолжительности реакции

Этот факт, по-видимому, объясняется ускорением распада аминированного полимера в присутствии Fe^{2+} из-за образования окислительно-восстановительной системы, в которой электронным донором являются ионы Fe^{2+} , а электронным акцептором – аминированный полимер.

Схема реакции полимеризации ММА с использованием в качестве инициатора аминированного ПФЭ имеет вид:



Исследованием влияния различных факторов на процесс полимеризации ММА в присутствии аминированного ПФЭ установлено, что повышение температуры реакции и концентрации полимерного инициатора так же, как и при обычной радикальной эмульсионной полимеризации, способствует ускорению процесса эмульсионной полимеризации (рис. 2). Реакция протекает как реакция первого порядка по мономеру.

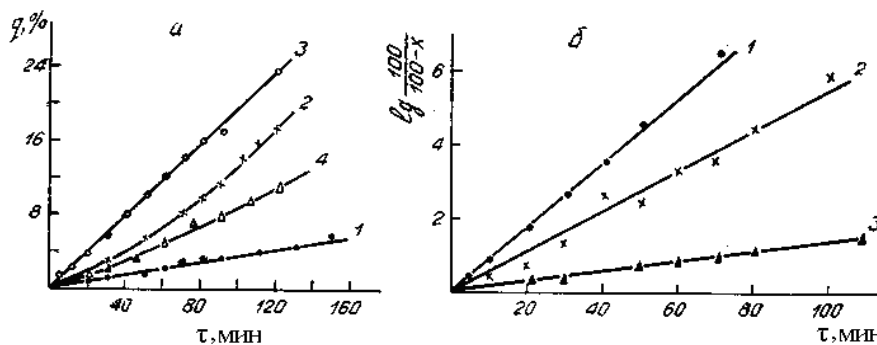


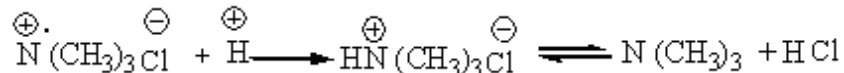
Рис. 2. Зависимость степени превращения ММА в полимер (а) и $\lg \frac{100}{100-x}$ (б) от времени в присутствии аминированного пиридином ПФЭ (3 %) при 30° (1), 40° (2), 50° (3) и ТМА при 40° (4)

Скорость эмульсионной полимеризации ММА описывается уравнением

$$W = k [\text{ММА}]^{1,2} [\text{АПФЭ}]^{1,3},$$

где АПФЭ – аминированный полифениленэтил. Высокое значение порядка реакции по АПФЭ объясняется, по-видимому, участием аминированного полимера в качестве инициатора в актах инициирования и одновременно эмульгатора в процессе эмульсионной полимеризации ММА. По всей вероятности, на отклонения порядка реакции по инициатору при полимеризации винильных мономеров в присутствии аммониевых полимеров, использованных в качестве инициаторов, накладывается и фактор обрыва растущих полимерных цепей первичными радикалами, образующимися при распаде аммониевых полимеров [9]. Следует отметить, что роль первичных радикалов в обрыве растущих полимерных цепей наиболее значительна при глубоких степенях превращения. По мере протекания процесса полимеризации макромолекула аммониевых полимеров разлагается, и образовавшиеся макрорадикалы связываются в результате полимеризации винильного мономера. При этом количество несвязанного аммониевого полимера быстро убывает, что приводит, в конечном счете, к уменьшению числа полимерных молекул, т.е. к сшиванию макромолекул полимеров.

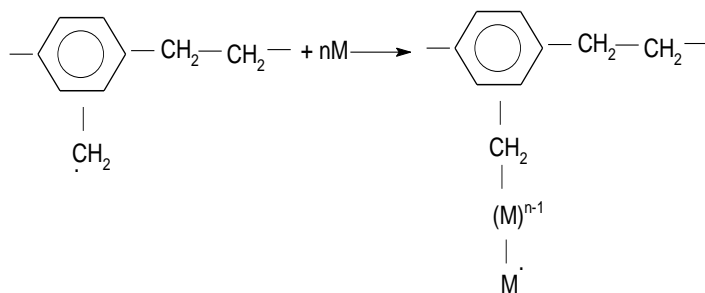
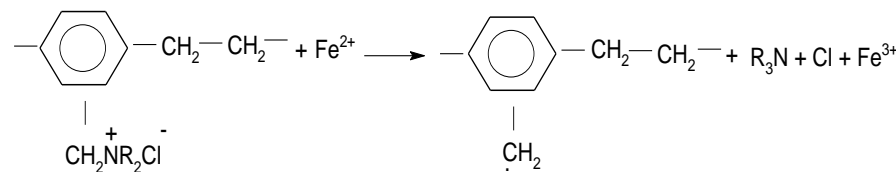
При изучении влияния природы полимерного инициатора на процесс эмульсионной полимеризации ММА установлено, что скорость эмульсионной полимеризации (так же, как и при полимеризации АА в водном растворе) выше в присутствии ПФЭ, аминированного пиридином (рис. 2). Это обстоятельство также объясняется низкой стойкостью триметиламмониевого ион-радикала, способного с высокой скоростью присоединять к себе протон H_2O по схеме



и превращаться в нейтральную молекулу или соль. Следовательно, $\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3 \overset{\ominus}{\text{Cl}}$ меньше участвует в процессах инициирования полимеризации ММА, чем пиридиниевый ион-радикал, что и обуславливает уменьшение общей скорости полимеризации.

Согласно механизму полимеризации ММА в присутствии аминированного ПФЭ, в процессе полимеризации наряду с привитым сополимером образуется и гомополимер. Реакцию образования гомополимера,

протекающую за счет инициирования полимеризации ММА аминиевым ион-радикалом $\overset{\oplus}{\text{N}}\text{R}_3 \overset{\ominus}{\text{Cl}}$, можно подавлять введением в реакцию систему небольших количеств ионов Fe^{2+} , так как они легче взаимодействуют с более подвижным низкомолекулярным ион-радикалом $\overset{\oplus}{\text{N}}\text{R}_3 \overset{\ominus}{\text{Cl}}$, чем с макрорадикалом аминированного ПФЭ. Механизм инициирования полимеризации винильных мономеров в присутствии инициирующей системы аминированный ПФЭ– Fe^{2+} может быть представлен следующим образом:



Образование привитых сополимеров при инициировании полимеризации винильных мономеров аминированными полимерами по этому механизму может быть доказано на примере образования привитых сополимеров дифильного типа, поскольку такие сополимеры легко могут быть отделены от смеси гомополимеров, присутствующих в продуктах реакции привитой сополимеризации. Привитые сопо-

лимеры ПММА с соизмеримым количеством аминированного полимера являются типичными сополимерами дифильного типа. Их синтезировали эмульсионной полимеризацией ММА в присутствии аминированного пиридином ПФЭ и ионов Fe^{2+} , взятых в эквимолекулярном количестве к четвертичной соли аминированного ПФЭ. Синтезированный таким образом привитой сополимер содержит наряду с гидрофобным ПММА гидрофильный аминированный ПФЭ, т.е. является привитым сополимером дифильного типа. Известно [10], что подобные привитые сополимеры не растворяются в полярных и неполярных растворителях, но растворяются в их смесях. Действительно, синтезированный нами привитой сополимер не растворяется в таких растворителях, как CH_3OH , H_2O , ацетон, C_6H_6 , диоксан и другие, но хорошо растворяется в смеси $C_6H_6-CH_3OH$ (1:1), а также в бензиловом спирте. Состав привитого сополимера определяли по количеству хлора (1,3 %) и азота (0,4–0,5 %), что соответствовало 15 %-му содержанию аминированного ПФЭ с молекулярным весом 20 000 в привитом сополимере. Количество хлора в привитом сополимере после его многократного переосаждения петролейным эфиром из раствора в смеси $C_6H_6-CH_3OH$ практически оставалось неизменным.

Интересно отметить, что зависимость $\eta_{пр}$ от C привитого сополимера в смеси $C_6H_6-CH_3OH$ (1:1) носит обычный линейный характер (рис. 3), хотя зависимость $\eta_{пр}$ от C аминированного ПФЭ в растворе CH_3OH описывается вогнутой кривой, характерной для полиэлектролитов. Это свидетельствует о том, что на вязкостное поведение привитого сополимера наличие небольшого (~ 15 %) количества аминированного ПФЭ с невысоким молекулярным весом не оказывает существенного влияния. Кроме того, линейная зависимость $\eta_{пр}$ от C привитого сополимера также обусловлена, по-видимому, ослаблением взаимодействия ионогенных групп друг с другом в смешанном растворителе. Термомеханические кривые (рис. 4) показывают, что привитые сополимеры при температурах выше 150° начинают структурироваться, причем привитой сополимер, содержащий аминированный ПФЭ с молекулярным весом 20 000, при дальнейшем повышении температуры переходит в вязкотекучее состояние.

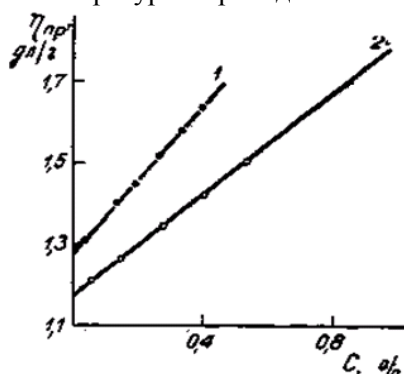


Рис. 3. Зависимость $\eta_{пр}$ от концентрации привитого сополимера ПММА и аминированного пиридином ПФЭ с молекулярным весом 45000 (1) и 20000 (2)

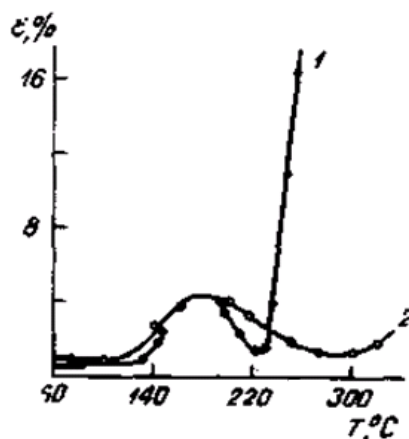


Рис. 4. Термомеханические кривые привитого сополимера ПММА и аминированного пиридином ПФЭ с молекулярным весом 20000 (1) и 45000 (2)

Структурирование привитых сополимеров при нагревании вызвано разложением аминок групп привитого сополимера, приводящим к образованию метиленовых мостиков между цепями макромолекул. Интегральная кривая турбидиметрического титрования привитого сополимера свидетельствует о том, что полученные сополимеры являются однородными продуктами.

Свободнорадикальный механизм полимеризации при использовании в качестве инициатора АП подтверждается следующими факторами:

1) полимеризация ингибируется обычными ингибиторами – гидрохиноном, однохлористой медью, медным порошком, а также кислородом воздуха;

2) акриловая кислота, которая по литературным данным не полимеризуется в присутствии катализаторов ионной полимеризации [11], в присутствии АП полимеризуется;

3) образование сополимера, содержащего ~ 50 % стирольных звеньев, при сополимеризации равно молярной смеси ММА и стирола в присутствии АП. ЭПР-спектры АП, нагреваемых в водной среде, также указывают на образование свободных радикалов.

Таким образом, нерешенным остается вопрос о месте разрыва связи при нагревании АП в воде и дальнейшем превращении катион-радикала третичного амина $[NR_3]^+C1^-$. Его можно было бы решить, выделив из полимеризационной системы низкомолекулярные вещества, т.е. продукты распада. Использование методов диализа для этих целей не дало желаемых результатов: выделить низкомолекулярные вещества из водных растворов, в которых содержались и низкомолекулярные полимерные соли, не удалось. Осуществить это выделение можно лишь в том случае, когда полимерный инициатор является нерастворимым трехмерным продуктом. С этой целью были полимеризованы винильные мономеры в присутствии продуктов аминирования хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом (ДВБ) и изучены продукты распада полимерного инициатора.

Библиография

1. Энтелис С.Г. Реакция электрофильных реагентов в полярных средах и вопросы реакционной способности. М.: Наука. 1963. 416 с.
2. Martin D., Cirstea E., Ighigeanu D. Polyelectrolytes derived from electron beam-induced polymerization // *Vacuum*. 2005. V. 77, N 4. P. 475–484.
3. Дрябина С.С., Малышева Ж.Н., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Регулирование устойчивости водных дисперсий катионными полиэлектролитами // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2019. № 12 (235). С. 43–59.
4. Малкандуев Ю.А., Кокоева А.А. Исследование оптических свойств водорастворимых электролитов на основе α -аминокислот // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2020. № 12. С. 637–643.
5. Воробьева А.И., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. Аллиловые соединения в реакциях радикальной полимеризации // *Высокомолекулярные соединения С*. 2003. Т. 45, № 12. С. 2118–2136.
6. Кокоева А.А., Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А., Докшукина М.А. Кондуктометрический метод определения электропроводности растворов полиэлектролитов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2019. № 11. С. 177–183.
7. Гришин Д.Ф., Павловская М.В., Сазонова Е.В. Синтез поливинилхлорида и сополимеров на его основе в присутствии карбонильных комплексов железа // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2014. Т. 57, № 8. С. 56–63.
8. Малкандуев Ю.А., Бегиева М.Б., Кокоева А.А. Химические превращения сополимеров α -галоидов акриловой кислоты с N -винилпирролидоном // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2020. № 12. С. 845–852.
9. Safaev U.A., Khodjaev Sh.F., Safaev F.U. Synthesis and use of polymeric quaternary salt of dimethylaminoethylmethacrylate with allyl chloroacetate. // *European Applied Sciences*. 2015. N 7. P. 70–73.
10. Zhang K., Monteiro M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications. // *Polymer Chemistry*. 2016. V. 7, N 36. P. 5589–5614.
11. Альмова А.А., Бегиева М.Б., Хараев А.М., Сивов Н.А., Малкандуев Ю.А. N,N -диаллиламиноэтановая кислота и полимеры на ее основе // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки*. 2012. № 3. С. 53–58.