

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ АМИНИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

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

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

*al-aneta@mail.ru

Рассматриваются процессы полимеризации винильных мономеров в присутствии иницирующих систем амин-алкилирующий агент, связанные с ними процессы полимеризации, вызванные донорно-акцепторным взаимодействием, а также полимеризация винильных мономеров в присутствии аммониевых соединений. Установлено, что полимеризация в присутствии иницирующей системы амин – алкилирующий агент связана с донорно-акцепторным взаимодействием и образованием комплекса с переносом заряда.

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

POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS IN THE PRESENCE OF LAMINATED POLYMERS

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

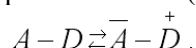
¹Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University
²Tashkent Research Institute of Chemical Technology

The processes of polymerization of vinyl monomers in the presence of amine-alkylating agent initiating systems, related polymerization processes caused by donor-acceptor interaction, as well as polymerization of vinyl monomers in the presence of ammonium compounds are considered. It has been established that polymerization in the presence of an amine-alkylating agent initiating system is associated with donor-acceptor interaction and the formation of a charge transfer complex.

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

Под комплексом с переносом заряда (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 образоваться при наличии достаточно высокой в энергетическом отношении заполненной орбиты у молекулы донора и достаточно низкой валентной молекулярной орбиты у молекулы акцептора.

Согласно авторам [1–3], которые разработали 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):



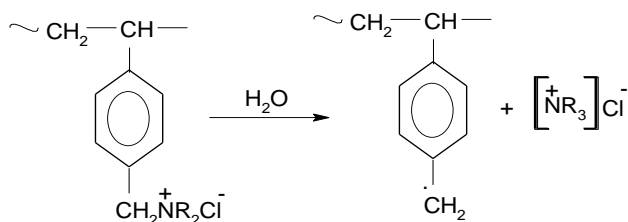
Вследствие этого в соответствующих условиях такие КПЗ могут продуцировать радикалы и ион-радикалы, иницирующие полимеризацию винильных и других мономеров. Предполагается, что КПЗ влияет не только на стадию иницирования, но и на стадии роста и обрыва цепи. Следует отметить, что влияние КПЗ на стадии роста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

Косовер [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. Так, А.Н. Праведников с сотрудниками [3] исследовали УФ- и ЭПР-спектры промежуточных продуктов взаимодействия пиромеллитового ангидрида с тетраметил-*n*-фенилендиамином и отметили, что на первой стадии

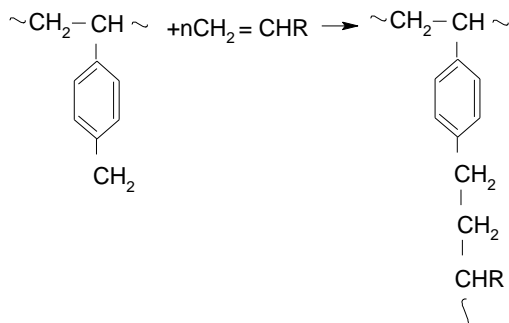
образуется комплекс, который диссоциирует на ион-радикалы вследствие высокой диэлектрической постоянной диметилформаида, использованного в качестве растворителя. Авторы считают, что реакция взаимодействия пиромеллитового диангирида с диаминами, в результате которой образуется растворимая полиамидокислота (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.

Продукты аминирования полимеров (АП) хлорметирированного полистирола (1), полифениленэтила ПФЭ) (2), поливинилбензилхлорида (ПВБХ) использованы для получения полимерных материалов в водной среде в качестве инициаторов полимеризации винильных соединений.

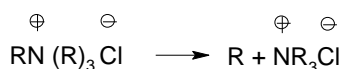
В частности, реакция с использованием в качестве инициатора аминированного ПС, идет с образованием активного центра следующим образом:



Макрорадикал, в свою очередь, инициирует полимеризацию винильных мономеров

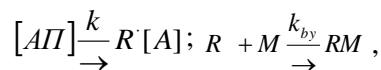


В общем виде образование макрорадикалов и ион-радикала при разложении аминированных полимеров может быть представлено следующим образом:



Согласно этой схеме, при разложении аминированного полимера (АП) образуются аминиевый ион-радикал и макрорадикал R. Предложенный механизм согласуется с известной в органической химии реакцией алкилирования, происходящей с участием ациламмониевых солей.

Схема элементарных актов, составляющих процесс полимеризации под действием АП, использованных в качестве инициаторов, может быть выражена системой уравнений



где R – радикал, [A]' – аминиевый ион-радикал.

В стационарном состоянии общая скорость полимеризации равна

$$\begin{aligned} W_{\text{общ}} &= K_p [P^\cdot] [M] = K_p K' [\text{АП}]^{1/2} [M] \\ W_{\text{общ}} &= K [\text{АП}]^{1/2} [M], \end{aligned}$$

где k – суммарная константа.

Авторы [3], изучавшие полимеризацию винильных мономеров в присутствии инициирующей системы третичный амин – электрооакцептор (ПБ, хлорангидриды карбоновых кислот и др.), представляют схему реакции и утверждают, что инициирующей частицей является радикал акцептора (R'), подтверждение тому – наличие хлора в ПММА, полученном при инициировании системой тетрафторфталевого ангидрида – ДМА. По предположению авторов, участие в инициировании аминиевого ион-радикала исключается вследствие его малой реакционной способности. Ион-радикал амина не вызывает и катионной полимеризации, на что указывает отсутствие полимеризации α -метилстирола под влиянием изученных бинарных систем. Однако, появились работы, авторы которых считают, что в процессах инициирования участвуют как сам аминиевый ион-радикал [3], так и

продукты его превращения [4]. По всей вероятности, участие в процессах инициирования аминиевого ион-радикала зависит от его природы и стабильности. В соответствующих условиях ион-радикал может участвовать в процессах инициирования полимеризации.

Осуществлена полимеризация стирола (Ст), метилметакрилата (ММА), акрилонитрила (АН), винилацетата (ВА), акриловой кислоты (АК), метакриловой кислоты (МАК) и акриламида (АА) в присутствии аминированных полимеров в качестве инициаторов. Наибольшая скорость полимеризации характерна для гидрофильных мономеров, таких как акриловая кислота, акрилонитрила и акриламида. Это обусловлено тем, что полимерный инициатор является водорастворимым. При использовании таких мономеров скорость взаимодействия полимерного инициатора с мономером выше, чем в случае гидрофобного мономера, из-за низкой подвижности и плохой растворимости инициатора в мономере.

Высокий молекулярный вес образующихся полимеров объясняется полимерной природой инициатора, дающего начало росту нескольких цепей, и стабильностью макрорадикала, образующегося при распаде макроинициатора. Последнее предположение подтверждается также данными других авторов [5–7], отмечавших относительно высокие показатели молекулярного веса полимеров, образующихся при использовании полимерных инициаторов.

Необходимо отметить, что с повышением молекулярного веса полимерного инициатора резко падает скорость полимеризации винильных мономеров, что объясняется, по-видимому, уменьшением подвижности макромолекул полимерного инициатора, а также конформацией макроинициатора (возможностью скручивания в глобулы макромолекул инициатора, что резко понижает концентрацию эффективных иницирующих групп).

Кроме того, не все аммониевые группы аминированного полимера подвергаются распаду при нагревании в водной среде и, таким образом, только незначительная часть аммониевых групп участвует в процессе инициирования винильной полимеризации. Поэтому для повышения молекулярного веса полимерного инициатора необходима более высокая концентрация макроинициатора.

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 группы, что позволяет расширить диапазон рН среды, в которой проявляются эффективные флокулирующие свойства полиакриламида (ПАА) [8-14].

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

Это объясняется тем, что к одной макромолекуле аминированного полимера прививается тем больше полиакриламидных боковых ветвей, чем больше молекулярный вес аминированного полимера, т.е. чем больше иницирующих групп в одной макромолекуле полимерного инициатора.

Таблица 1

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

Инициатор	Молекулярный вес исходного полимера	Количество инициатора, % от веса АА	ПАА	
			$[\eta]$, дл/г	молекулярный вес, $M \cdot 10^{-3}$
ПФЭ, аминированный триметиламином	3000	3	2,02	6330
Полистирол, аминированный пиридином	50000	3	2,60	9550
ПФЭ, аминированный пиридином	30000	3	0,65	1140
	20000	3	1,78	5480
	45000	3	3,40	14100
Полистирол, аминированный 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 аминированного полимера, т.е. чем больше иницирующих 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. 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.
2. Zhang K., Monteiro M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications // *Polymer Chemistry*. 2016. V. 7, N 36. P. 5589–5614.
3. Каргин В.А., Кабанов В.А., Каргина О.В. Полимеризация 4-винилпиридина на полистиролсульфокислоте // *Доклады АН СССР*. 1965. Т. 161, № 1. С. 1131–1134.
4. Кирш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. М.: Наука. 1998. 252 с.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Горбунова М.Н. Сополимеризация *N*-винилпирролидона с новыми аллиловыми мономерами // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т. 83, № 8. С. 1324–1329.
11. Martin D., Cirstea E., Ighigeanu D. Polyelectrolytes derived from electron beam-induced polymerization // *Vacuum*. 2005. V. 77, N 4. P. 475–484.
12. 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.
13. 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.