

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА С АРИЛСУЛЬФОКИСЛОТАМИ

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

¹Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии»

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*al-aneta@mail.ru

Рассмотрены процессы и механизм необычного протекания процесса радикальной полимеризации в реакциях взаимодействия N,N-диметиламиноэтилметакрилата с бензолсульфокислотой, п-толуолсульфокислотой, сульфокатионитом и другими соединениями. Показано, что в рассмотренных системах реакция полимеризации протекает спонтанно – через реакцию квантернизации мономерного амина ароматическими галоидными соединениями при температурах 20–50 °С в различных состояниях (в массе, растворе). Показано, что образующиеся в результате полимеризационного процесса высокомолекулярные продукты по составу и структуре соответствуют полимерным протонированным солям.

Ключевые слова: самопроизвольная полимеризация, полимерные протонированные соли, кинетика полимеризации, N,N-диметиламиноэтилметакрилат, ароматические сульфокислоты.

POLYMERS BASED ON N,N-DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE WITH ARYL SULFONIC ACIDS

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

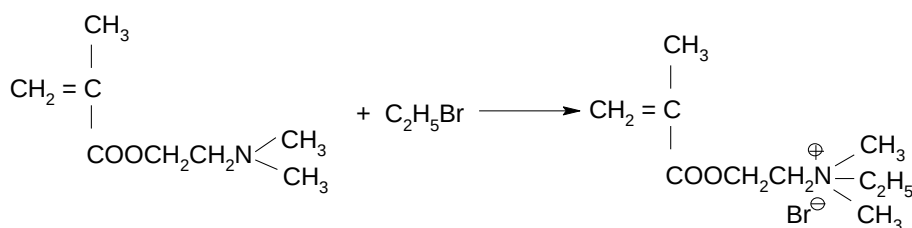
¹Tashkent Research Institute of Chemical Technology, Republic of Uzbekistan

²Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University

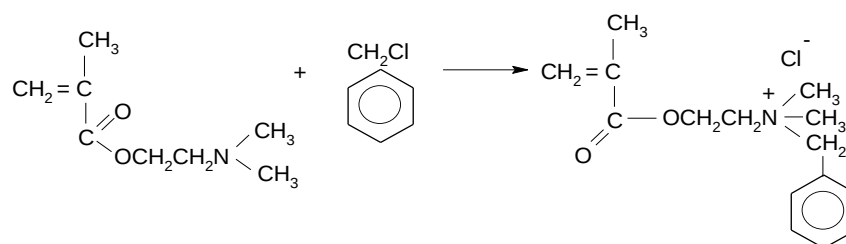
The processes and mechanism of the unusual course of the radical polymerization process in the reactions of the interaction of N,N-dimethylaminoethylmethacrylate with benzenesulfonic acid, p-toluene sulfonic acid, sulfocationite and other compounds are considered. It is shown that in the considered systems, the polymerization reaction proceeds spontaneously – through the quantification reaction of monomeric amine with aromatic halide compounds at temperatures of 20–50 °C in various states (in mass, solution). The methods of elemental analysis, IR, PMR spectroscopy have shown that the high-molecular products formed as a result of the polymerization process correspond in composition and structure to polymer protonated salts.

Keywords: spontaneous polymerization, polymer protonated salts, polymerization kinetics, N,N-dimethylaminoethylmethacrylate, aromatic sulfonic acids.

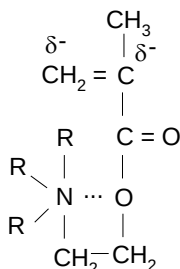
Рассмотрены процессы и механизм необычного протекания процесса радикальной полимеризации в реакциях взаимодействия бензолсульфокислот, п-толуолсульфокислот, сульфокатионитом и других соединений с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМА) [1–6]:



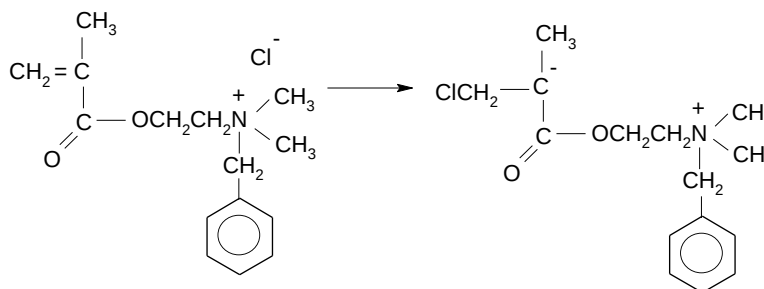
Ранее было показано, что в первый момент времени при взаимодействии ДМАЭМА с ароматическими галоидными соединениями происходит только кватернизация мономерного амина:



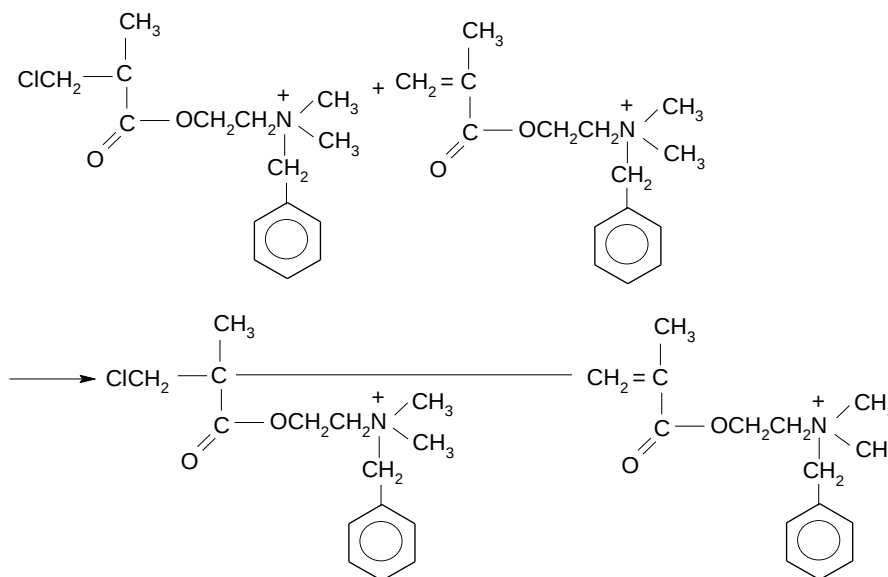
Образовавшаяся молекула мономерной соли в результате перераспределения электронной плотности представляет собой внутренний четырехчленный цикл, где ион Cl^- , не успев окружить себя сольватной оболочкой, составляет с катионом сольватно-неразделенную ионную пару:



Можно допустить, что в какой-то момент времени, прежде чем произойдет сольватация этой пары, немногие из галоид-анионов успевают присоединиться к двойной связи с образованием карб-аниона,



который начинает рост цепи, присоединяя молекулу кватернизованного мономера по схеме:



Таким образом, спонтанная полимеризация в изучаемой системе проходила через реакцию квантернизации мономерного амина ароматическими галоидными соединениями. Представлял научный интерес другой подход к протеканию процесса полимеризации – процесс радикальной полимеризации, протекающий при взаимодействии ДМАЭМА с сульфокислотами, в частности с бензолсульфокислотой (БСК), п-толуолсульфокислотой

(ТСК), сульфокатионитом КУ-2, при температурах 20-50 °С в различных состояниях (в массе, растворе). Методами элементного анализа, ИК-, ПМР-спектроскопии показано, что образующиеся в результате полимеризационного процесса высокомолекулярные продукты по составу и структуре отличаются от систем ранее образовавшихся, а соответствуют полимерным протонированным солям [7–15].

В соответствии с полученными экспериментальными результатами уравнение скорости реакции записывается в виде:

$$V = K_p[\text{ДМАЭМА}][\text{БСК, ТСК}],$$

где K_p – константа скорости протонирования; $[\text{ДМАЭМА}]$ – исходная молярная концентрация ДМАЭМА; $[\text{БСК, ТСК}]$ – исходная молярная концентрация БСК (ТСК).

В случае эквимольного соотношения исходных реагентов, порядок реакции в изучаемых системах ДМАЭМА–БСК и ДМАЭМА–ТСК оказался близок к 2,0. В этом случае уравнение скорости принимает вид:

$$V = K_p[\text{ДМАЭМА}]^2$$

Совокупность приведенных кинетических исследований позволяет сделать вывод о том, что в изучаемых системах процесс протекает в соответствии с закономерностями, характерными для описанных ранее систем аминоклакрилаты – галоидалкилы. То есть, первоначальной стадией реакции является протонирование *N,N*-диметиламиноэтилметакрилата арилсульфокислотой с образованием мономерной соли, самопроизвольная полимеризация которой приводит к образованию высокомолекулярных продуктов, по составу и структуре соответствующих полимерным протонированным солям.

Исследование влияния природы растворителя на характер полимеризационного процесса в изучаемых системах ДМАЭМА–БСК и ДМАЭМА–ТСК показало, что с увеличением полярности среды скорость процесса полимеризации и молекулярная масса (ММ) образующихся полимеров (характеристическая вязкость) возрастает (табл. 1). Исключение составляет случай полимеризации в среде этанола [16–19].

Таблица 1

Зависимость процесса полимеризации от природы растворителя при взаимодействии ДМАЭМА с арилсульфокислотами: $[\text{ДМАЭМА}] = [\text{ArSO}_3\text{H}] = 2,0$ моль/л; $T = 40$ °С, определено в 0,1н КСl

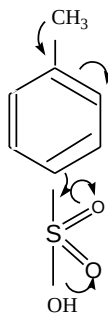
Система	Растворитель	E^{20}	$V \cdot 10^6$, моль/л сек	$[\eta]$, м ³ /кг
ДМАЭМА–БСК	C ₂ H ₅ ОН	25,0	0,98	0,21
	ДМФА	36,7	0,63	0,11
	H ₂ O	78,3	0,81	0,17
ДМАЭМА–ТСК	C ₂ H ₅ ОН	25,0	0,78	0,16
	ДМФА	36,7	0,48	0,08
	H ₂ O	78,3	0,56	0,12

Исследование кинетики полимеризации в системах ДМАЭМА–БСК и ДМАЭМА–ТСК, проведённое в смешанном растворителе этанол-вода, показало, что с увеличением доли воды скорость полимеризационного процесса и значение характеристической вязкости снижаются.

Выявленное ускорение полимеризационного процесса в среде этанола описано ранее для других реакционных систем и позволяет предположить, что наблюдаемая аномалия – следствие межмолекулярного взаимодействия растворителя-этанола с полимеризующимися молекулами мономера, способствующее возрастанию скорости полимеризации в изучаемых системах.

Для определения общей энергии активации процесс полимеризации в изучаемых системах проводили при различных температурах. Значения энергии активации, определённые по температурным зависимостям скорости полимеризации в системе ДМАЭМА–БСК составили 70,64 кДж/моль в среде ДМФА и 65,32 кДж/моль в среде H₂O, в системе ДМАЭМА–ТСК – 74,57 кДж/моль и 71,62 кДж/моль соответственно.

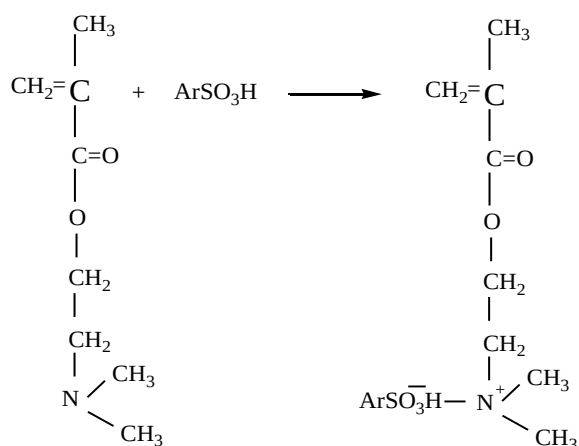
Установлено, что скорость процесса полимеризации и значение характеристической вязкости образующихся полимерных продуктов в системе ДМАЭМА–БСК заметно выше в сравнении с системой ДМАЭМА–ТСК во всех выбранных растворителях. Сравнительно невысокая реакционная способность п-ТСК в сравнении с БСК связана с наличием в ароматическом кольце ТСК метильной группы, расположенной в пара-положении по отношению к электрофильной сульфогруппе, способствующей перераспределению электронной плотности бензольного кольца. Схематически это можно представить следующим образом:



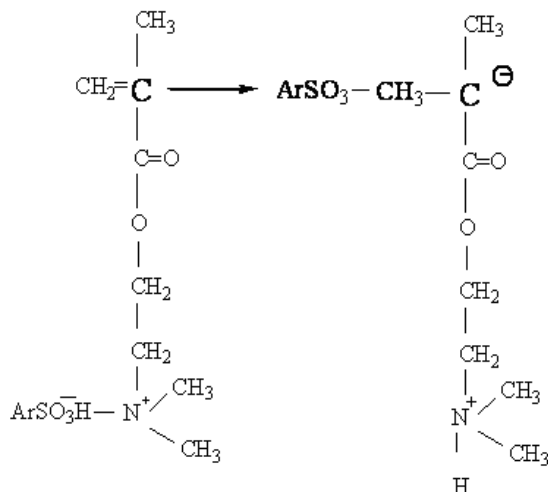
В результате эффекта сопряжения повышается электронная плотность на атоме серы, вследствие чего подвижность протона ограничивается, что снижает активность ТСК в реакции солеобразования. Установлено, что на исследуемую реакцию не оказывают заметного ингибирующего действия ингибиторы радикальных процессов. Это позволяет предположить протекание полимеризации в данной системе по ионному механизму.

Результаты изучения закономерностей образования катионных полимеров на основе указанных соединений дают основание предположить, что в данном случае процесс протекает аналогично механизму полимеризации для системы диалкиламиноалкилакрилаты – галогенсодержащие соединения и включает следующие стадии: протонирование N,N-диметиламиноэтилметакрилата с арилсульфокислотой.

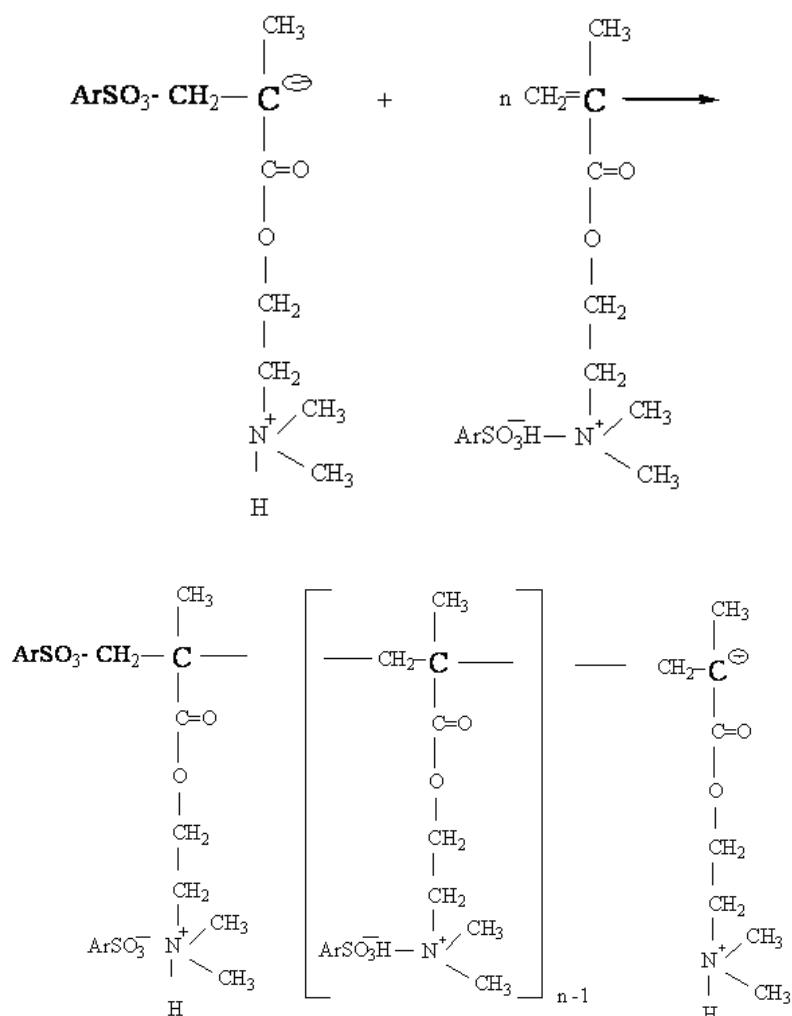
В образовавшейся молекуле мономерной соли анион ArSO_3^- , не успев окружить себя сольватной оболочкой, представляет собой сольватно-неразделенную ионную пару.



Можно допустить, что немногие из них, прежде чем произойдет релаксация сольватной оболочки, успевают присоединиться к двойной связи, образовавшейся мономерной соли с образованием карбаниона



который, присоединяя молекулу протонированного мономера, начинает рост цепи по следующей схеме:



Таким образом, кинетическая схема процесса полимеризации в системах ДМАЭМА–БСК и ДМАЭМА–ТСК может быть представлена в виде следующей совокупности элементарных стадий:

1. Реакция протонирования мономерного амина арилсульфокислотой:



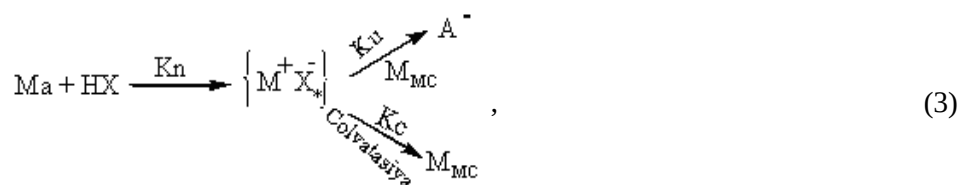
где K_n – константа скорости протонирования; M_a – мономер (ДМАЭМА); HX – арилсульфокислота (БСК, ТСК); $\{M^+ X_s^-\}$ – молекула мономерной протонированной соли, где анион (ArSO_3^-) не сольватирован молекулами растворителя.

2. Иницирование



где M_{mc} – молекула мономерной соли ДМАЭМА· ArSO_3H с сольватированным анионом; K_u – константа скорости иницирования; A^- – активный центр анионной природы.

3. Сольватация мономерной соли после её образования, протекающая параллельно с иницированием



где K_s – константа скорости сольватации.

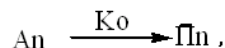
В результате стадии (3) образуется мономерная соль с противоионом, уже не способная участвовать в реакции иницирования.

4. Рост цепи



где K_p – константа скорости роста цепи.

5. Обрыв реакционной цепи присоединением протона



где K_o – константа скорости обрыва.

На основании полученных результатов исследований можно констатировать, что приведённая кинетическая схема полностью описывает процесс самопроизвольной полимеризации N,N-диметиламиноэтилметакрилата при взаимодействии с бензол- и п-толуолсульфокислотами, который протекает по анионному механизму и носит спонтанный характер. Методами элементного анализа, ИК-, ПМР-спектроскопии показано, что образующиеся в результате полимеризационного процесса высокомолекулярные продукты по составу и структуре соответствуют полимерным протонированным солям. Процесс самопроизвольной полимеризации N,N-диметиламиноэтилметакрилата при взаимодействии с бензол- и п-толуолсульфокислотами протекает по анионному механизму. Выявлено, что процесс полимеризации N,N-диметиламиноэтилметакрилата начинается только в случае образования в системе протонированных молекул. Определена общая энергия активации процесса полимеризации в изучаемых системах при различных температурах. Значения энергии активации для ДМАЭМА–БСК составили 70,64 кДж/моль в среде ДМФА и 65,32 кДж/моль в среде H_2O , в системе ДМАЭМА–ТСК – 74,57 кДж/моль и 71,62 кДж/моль соответственно.

Библиография

1. 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.
2. Malkanduev Yu.A., Begieva M.B., Kokoeva A.A., Mikitaev M.A., Dzhililov A.T., Vindizheva M.K. Synthesis and properties of polymers based on n-vinyl-pyrrolidone and halogen-containing compounds of acrylic acids // Key Engineering Materials. 2020. V. 869. P. 303–307.
3. Kokoeva A.A., Begieva M.B., Malkanduev Yu.A. The polyelectrolytes on the basis of alpha-aminoacids // Book of Abstracts. 2008. P. 4.
4. Beev A.A., Khashirova S.Y., Beeva D.A., Musaev Y.I., Danilova-Volkovskaya G.M., Malkanduev Y.A., Shogenov V.N. Aromatic copolyether ether ketones derived from hydroquinone // Fibre Chemistry. 2018. V. 49, N 6. P. 411–413.
5. Kabanov V.A. Topchiyev D.A. Kinetics and mechanism of the radical polymerization of N,N – dialkyl – N,N – diallyl ammonium halides // 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. Эльчепарова С.А., Кокоева А.А., Татрокова И.А. Люминесцентные свойства тербия с метиловым эфиром S-(4-броманилидом) сульфосалициловой кислоты // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2020. Т. 64, № 1. С. 27–33.
9. Козлов Г.В., Долбин И.В. Моделирование степени усиления нанокомпозитов эластомер/2D-нанонаполнитель // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2020. Т. 63, № 11. С. 103–108.

10. 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.
11. Zhang K., Monteiroa M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 5589–5614.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. Safronova E.Yu., Yaroslavl'tsev A.B. Prospects of practical application of hybrid membranes // *Petroleum Chemistry*. 2016. V. 56, N 4. P. 281–293.
16. Francesca Liguori, Serena Coiai, Elisa Passaglia, and Pierluigi Barbaro. Strong Cation Exchange with Innocence: Synthesis and Characterization of Borate Containing Resins and Macroporous Monoliths // *Macromolecules*. 2013. V. 46, N 14. P. 5423–5433.
17. 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 $sc\text{-CO}_2$ from ethynylferrocene by nafion film // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2019. P. 152.
18. Zhang K., Monteiroa M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 5589–5614.