

ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

¹Малкандуев Ю.А., ¹Кокоева А.А.*, ²Джалилов А.Т.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет м. Х.М. Бербекова

²Ташкентский научно-исследовательский химико-технологический институт

*al-aneta@mail.ru

Аннотация. Проведены исследования реакции полимеризации винильных мономеров в присутствии иницирующей системы, образованные как четвертичный аммониевый комплекс на основе аминированных полимеров, таких как аминированный пиридином полистирол, триметиламин и полифениленэтил. В результате выявлено, что наибольшая скорость полимеризации характерна для гидрофильных мономеров, таких как акриламид. Это обусловлено тем, что полимерный инициатор является водорастворимым.

Ключевые слова: полимеризация, винильные мономеры, аминированные полимеры, четвертичная аммониевая соль, скорость полимеризации, водорастворимый инициатор

THE EFFECT OF THE FORMATION OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS ON THE POLYMERIZATION OF SOME VINYL MONOMERS

¹Malkanduev Yu.A., ¹Kokoeva A.A., ²Jalilov A.T.

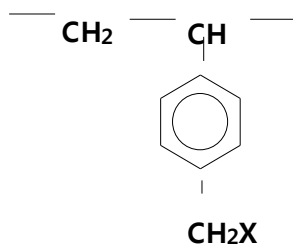
¹Kabardino-Balkarian State University

²Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology

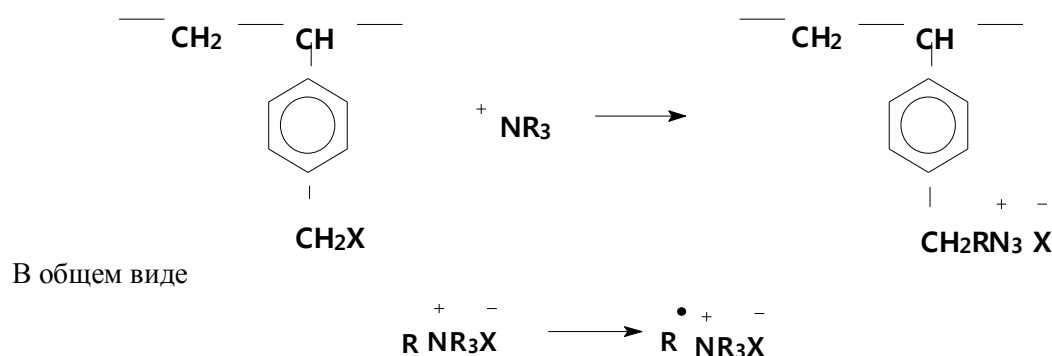
Abstract. The polymerization reactions of vinyl monomers in the presence of an initiating system formed as a quaternary ammonium complex based on aminated polymers such as pyridine-aminated polystyrene, trimethylamine and polyphenylene ethyl have been studied. As a result it was found that the highest polymerization rate is characteristic of hydrophilic monomers such as acrylamide. This is due to the fact that the polymer initiator is water-soluble.

Keywords: polymerization, vinyl monomers, aminated polymers, quaternary ammonium salt, polymerization rate, water-soluble initiator

Установлено, что продукты аминирования хлорметилированного полистирола и полифениленэтила (ПФЭ), а также поливинилбензилхлорида (ПВБХ), далее называемые аминированными полимерами (АП), в водной среде иницируют полимеризацию винильных соединений [1–3]. В общем виде образование макрорадикалов и ион-радикала при разложении аммонированных полимеров может быть представлено следующим образом:



Образование четвертичного аммониевого полимера происходит по схеме



Следует отметить, что участие аммониевого ион-радикала в процессе иницирования зависит от стабильности ионной пары $\text{N}^+\text{R}_3\text{Cl}^-$, которая определяется характером среды, причем сильно сольватирующая среда, какой в данном случае является вода, способствует стабилизации ионов [4]. Исходя из литературных источников, участие в иницировании аммониевого ион-радикала исключается вследствие его малой реакционной способности. Аммониевый ион-радикал не вызывает и катионной полимеризации, на что указывает отсутствие полимеризации α -метилстирола под влиянием изученных бинарных систем. Однако в последнее время появились работы, авторы которых считают, что в процессах иницирования участвуют как сам аммониевый ион-радикал ион-радикал [5], так и продукты его превращения [6]. По всей вероятности, участие в процессах иницирования аммониевого ион-радикала зависит от его природы и стабильности, а в соответствующих условиях ион-радикал может участвовать в процессах иницирования полимеризации.

Была осуществлена полимеризация акриламида (АА) в присутствии аминированных полимеров, таких как аминированные пиридином полистирол, триметиламином ПФЭ в качестве инициаторов.

Установлено, что реакция полимеризации АА в присутствии аминированных полимеров протекает как реакция первого порядка по мономеру. На основе этих данных были выведены общие кинетические уравнения полимеризации АА в присутствии аминированными полимерами (АП). При этом зависимость скорости полимеризации от концентрации АП соответствует уравнению, полученному с помощью предложенной кинетической схемы иницирования. Результаты определения общей энергии активации реакции полимеризации АА в присутствии аминированных полимеров представлены ниже (табл. 1):

Таблица 1

Значение общей энергии активации реакции полимеризации АА в присутствии аминированных полимеров

Аминированные полимеры	$-\lg k$	$A \cdot 10^{-4}$	E , кДж/моль
Пиридином полистирол	-2,17	3,06	57,9
Пиридином ПФЭ	-1,98	3,54	29,1
Триметиламином ПФЭ	-1,903	6,88	56,7

Как следует из этих данных, реакция полимеризации АА в присутствии аминированного пиридином ПФЭ характеризуется низким значением энергии активации, чем и объясняется, по-видимому, тот факт, что полимеризация АА в присутствии указанного полимерного инициатора протекает и при комнатной температуре. Низкая энергия реакции полимеризации АА в присутствии аминированного пиридином ПФЭ объясняется, по-видимому, относительно высокой стабильностью аммониевого ион-радикала, образующегося при разложении в водной среде аминированного пиридином ПФЭ с низким молекулярным весом. Как уже указывалось, в результате полимеризации винильных мономеров в присутствии АП-полимеров образуются привитые сополимеры и гомополимеры. Поскольку молекулярный вес полимерного инициатора значительно меньше молекулярного веса образующегося привитого сополимера и гомополимера, продукты полимеризации для краткости называются так же, как и прививае-

мые полимеры. Например, сополимер полиакриламида, привитой с аминированным полимером, называется сополимером полиакриламида.

Повышение температуры реакции полимеризации АА в присутствии аминированных полимеров так же, как и при обычной радикальной полимеризации, приводит к уменьшению молекулярного веса (табл. 2), получаемого полиакриламида (инициатор – ПФЭ с молекулярным весом 3000, аминированный пиридином, концентрация инициатора 5,6 %, продолжительность реакции 140 мин):

Таблица 2

Зависимость от молекулярного веса полимера от температуры реакции

Температура реакции, °С	Степень превращения, %	$[\eta]$, дл/г	Молекулярный вес продукта
40	27,9	2,9	795 000
50	34,4	2,3	562 000
60	51,5	2,0	467 000
70	56,9	0,49	52 500

То же самое происходит и при повышении концентрации полимерного инициатора, которое, как и в случае низкомолекулярных инициаторов, приводит к снижению молекулярного веса образующегося полимера, причем реакция полимеризации в присутствии аммониевых полимеров (1 % от веса АА) протекает с небольшой скоростью, которая повышается при дальнейшем увеличении концентрации инициатора.

Из литературы [7–12] известно, что процесс полимеризации АА или других винильных мономеров в присутствии аминированных полимеров, использованных в качестве инициатора, приводит к образованию привитых сополимеров с различным числом длинных боковых ветвей, так как аминированный полимер представляет собой макроинициатор четвертичной аммониевой соли, дающий начало росту нескольких цепей, т. е. имеющий несколько активных центров. Это обстоятельство больше всего сказывается на коэффициенте полимеризации образующегося полимера, вследствие чего зависимость коэффициента полимеризации от различных факторов не подчиняется обычным закономерностям радикальной полимеризации, наблюдающимся при использовании низкомолекулярных инициаторов.

Таким образом, участие в этом случае аммониевого ион-радикала в реакции полимеризации незначительно. Кроме того, при применении полимерного инициатора с большим молекулярным весом образуется полиакриламид (ПАА) (табл. 3) с большим коэффициентом полимеризации.

Таблица 3

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, $M \times 10^{-3}$
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
		3	5,50	30200
		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.

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.

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 [13], в присутствии АП полимеризуется;
- 3) образование сополимера, содержащего ~ 50 % стирольных звеньев, при сополимеризации равномолярной смеси ММА и стирола в присутствии АП. ЭПР-спектры АП, определенных 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 четвертичного амина $[NR_3]^+Cl^-$. 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.

Библиография

1. Martin D., Cirstea E., Ighigeanu D., Craciun G., Oproiu C., Iovu H., Marin Gh., Iacob N., Nemetan 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. Kabanov V.A. Topchiyev D.A. Kinetics and 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.
4. 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.
5. 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.
6. Zhang K., Monteiro M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 5589–5614.
7. 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.

8. 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.
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. Stuttgart, 2015. N 7. P. 70–73.
10. Safronova E.Yu., Yaroslavl'tsev A.B. Prospects of practical application of hybrid membranes // Petroleum Chemistry. 2016. V. 56, N 4. P. 281–293.
11. 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.
12. 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-CO₂ from ethynylferrocene by nafion film // The Journal of Supercritical Fluids. 2019. P. 152.
13. Zhang K., Monteiro M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications // Polym. Chem. 2016. V. 7. P. 5589–5614.