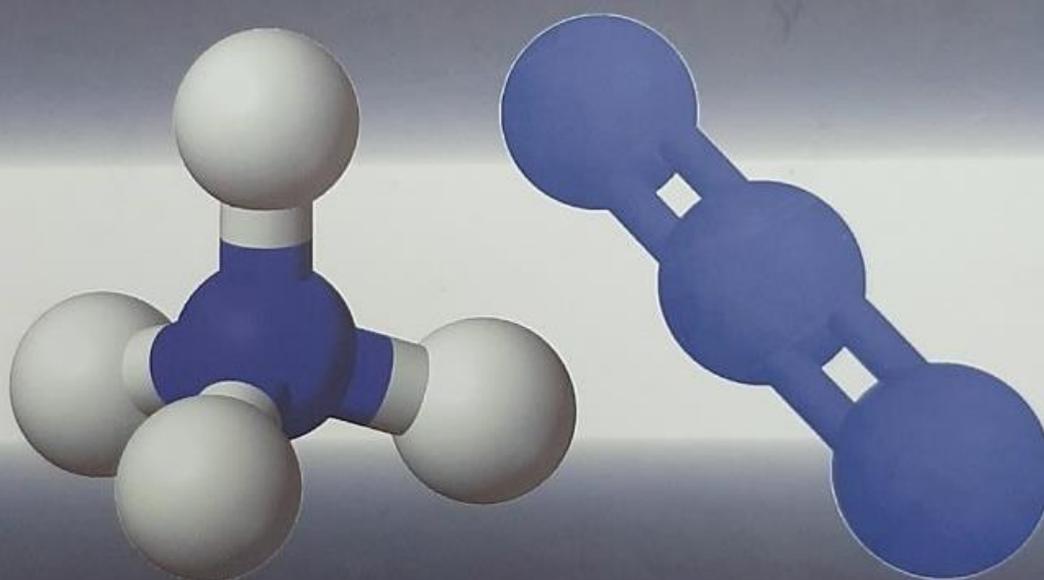


О.С. Максумова, Ф.А. Пулатова

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ



МОНОГРАФИЯ

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ  
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

*О.С. Максумова, Ф.А. Пулатова*

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ**  
*(монография)*

«Эффект-Д»  
Ташкент – 2021

УДК:213.8:50(075.8)

ББК: 21.08я73

*О.С. Максумова, Ф.А.Пулатова*

**Поликомплексные композиты и нанокompозиты в фармации.  
[Текст]: монография -Т.,2021.«ИздательствоЭФФЕКТ-Д». 147 с.**

*В издании изложены информации по синтезу и свойствам четвертичных аммониевых солей; освещены закономерности превращения химических процессов и влияния основных параметров процессов на выход и качество получаемых продуктов; уделено внимание изучению процесса взаимодействия диалкиламиноалкилметакрилатов с галоидалкилами, синтезу новых четвертичных аммониевых солей; методам оценк итоксичности, антибактериальных свойств и областей применения полученных соединений. Отражены особенности технологического оформления процессов получения продуктов на основе четвертичных аммониевых солей.*

*Монография предназначена специалистам в области химии технологии органического синтеза. Она может быть полезна студентам и преподавателям высших учебных заведений по специальности «Органический синтез» и «Высокомолекулярные соединения»*

**ISBN: 978-9943-7717-1-0**

© О.С. Максумова, Ф.А.Пулатова  
© «Издательство ЭФФЕКТ-Д»2021.

© Подготовлено к печати и отпечатано в издательство редакционно-издательского отдела Ташкентского фармацевтического института,2021.

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ  
УЗБЕКИСТАН

«СОГЛАСОВАНО»  
Начальник отдела развития  
науки д.м.н., доцент

  
Б.О. Худанов  
« 14 » 06 2021 г.

«УТВЕРЖДАЮ»  
Начальник управления науки  
и образования д.м.н., доцент

  
А.Т. Махмудов  
« 14 » 06 2021 г.

Махмутова О.С., Пулатова Ф.А.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ

(монография)



Ташкент - 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>1. ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ГОМО - И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ</b> .....	6
1.1. Особенности реакции полимеризации аммониевых мономеров на основе N,N-диалкиламиноэтилметакрилатов. ....	6
1.2. Сополимеризации мономерных четвертичных солей на основе N, N-диметил-, диэтиламиноэтилметакрилата с винилпирролидоном и акрилонитрилом. ....	47
<b>2. ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ГОМОПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛФТАЛИМИДА</b> .....	69
2.1. Изучение процесса полимеризации N-винилфталимида. ....	69
2.2. Исследование сополимеризация N-винилфталимида с акрилонитрилом.	87
<b>3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИХ ПРИКЛАДНЫХ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ</b>	97
<b>4. ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ</b> .....	122
4.1. Разработка текстильных полимерных материалов на основе четвертичных аммониевых полимеров.....	122
4.2. Полимерные четвертичные аммониевые соли в качестве стимуляторов роста растений, антибактериального препарата. ....	128
4.3. Разработка технологии изготовления кольцеобразных, макросетчатых, изопористых пластических масс. ....	132
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	138

## ВВЕДЕНИЕ

Функционально-активные полимеры - перспективный класс химии высокомолекулярных соединений, отличающихся наличием в макромолекулах реакционно-активных групп, химической реакцией из которых можно получить материалы с заданными свойствами. Функционально-активные полимеры широко используются в различных сферах народного хозяйства - это полимерные электролиты, флокулянты, эмульгаторы, антистатика, биомедицинские препараты, ингибиторы коррозии металлов, структурообразователи почвы и другие. Среди большого класса функционально-активных полимеров существенное место занимают полимерные четвертичные аммониевые соли, что обусловлено как специфическими особенностями реакций образования полимеров этой группы, так и разнообразными их полезными свойствами.

Одним из путей направленного синтеза функционально-активных полимеров является комплексно-радикальная полимеризация при умеренных температурах (комнатная и выше), инициированная донорно-акцепторным взаимодействием полимеризующегося мономера с инициатором радикальной полимеризации, что приводит к снижению энергии активации процесса и предотвращает протекание нежелательных побочных реакций. При этом изучение взаимодействия мономера с инициатором, установление количественного состава образующего промежуточного комплекса, определение константы комплексообразования, термодинамических параметров реакции, исследование кинетических особенностей процесса полимеризации и сополимеризации в целом представляет актуальную проблему синтеза функционально-активных полимеров с заданным составом и свойствами.

# 1. ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

## 1.1. Особенности реакции полимеризации аммониевых мономеров на основе N, N- диалкиламиноэтилметакрилатов

Четвертичные соли аминокрилатов представляют собой весьма интересные мономеры, как в теоретическом, так и в практическом аспекте. Методы синтеза полимеров на основе четвертичных солей аминокрилатов разнообразны. Одним из распространенных и перспективным из них являются полимеризация и сополимеризация, основные закономерности, которых рассматриваются в данной главе.

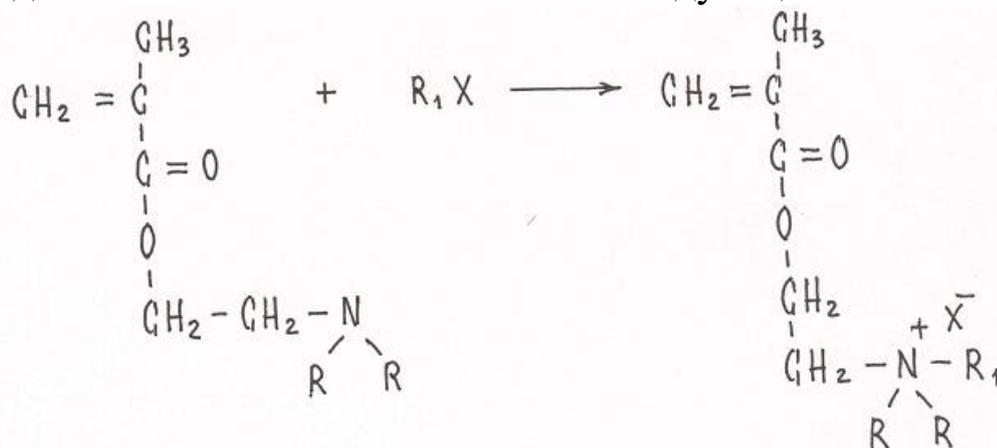
Кинетические закономерности и общие проблемы радикальной, ионной и радиационной полимеризации ряда мономерных солей N,N-диалкиламиноэтилметакрилатов подробно обобщены в монографиях [1-4].

Мономерные четвертичные соли привлекают внимание исследователей своей доступностью: отсутствием острого запаха, мало токсичностью, растворимостью в воде и многих органических растворителях, поверхностно-активными и другими свойствами. В связи с тем большое внимание уделяется исследованиям их полимеризации и сополимеризации. Однако изучение взаимодействия четвертичной аммониевой соли с инициатором и между собой с образованием молекулярных комплексных соединений и влияние их на процесс комплексно-радикальной полимеризации исследовано сравнительно мало [1-4]. Изучение процесса полимеризации четвертичных аммониевых солей, инициированный молекулярным комплексным соединением представляет определенный интерес для развития теории комплексно-радикальной полимеризации ионизирующихся мономеров.

В связи с этими обстоятельствами синтезированы мономерные четвертичные соли на основе аминокрилатов следующего ряда: N,N-диметиламиноэтилметакрилата с йодистым этилом (DMAEMA-IE) и N,N-диэтиламиноэтилметакрилата с йодистым этилом (DEAEMA-IE), N,N-диметиламиноэтилметакрилата с йодистым изопропилом (DMAEMA-ИПИ), монойодуксусной кислоты (DMAEMA-ЙУК),

бромистым аллилом (ДМАЭМА-БА), йодистым аллилом (ДМАЭМА-ЙА) [5-8].

Реакцию кватернизации N,N-диметил-, N,N-диэтиламиноэтилметакрилата с йодистым этилом, N,N-диметиламиноэтилметакрилата с йодистым изопропилом, бромистым аллилом, йодистым аллилом можно описать следующей схемой:



где R<sub>1</sub>: -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>; CH<sub>3</sub>-CH-CH<sub>3</sub>; CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-; X: Br, J

R: -CH<sub>3</sub>; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

Полученные соли растворяются в воде, этиловом спирте, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетонитриле. Выход мономерных четвертичных солей составляет 90-95%. Синтезированные мономерные соли и их полимеры идентифицированы с помощью ИК-, ПМР-спектров и по результатам элементного анализа и потенциометрического титрования (табл.1.1.1, рис.1.1.1, 1.1.2.).

Таблица 1.1.1

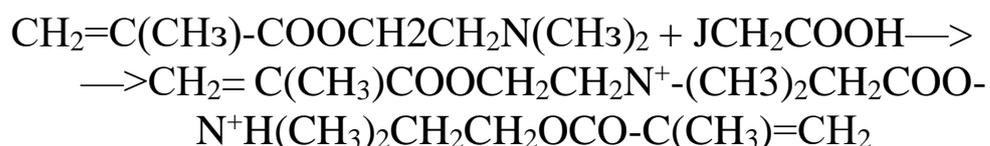
### Элементный состав мономерных четвертичных солей.

Наименование мономеров	Вычислено %				Найдено %			
	C	H	N	J,Br	C	H	N	J,Br
ДМАЭМА-ИЭ	38,3	6,38	4,47	40,57	38,60	6,30	4,60	40,68
ДМАЭМА-ИПИ	40,4	6,70	4,20	38,8	40,10	6,90	4,30	38,90
ДЭАЭМА-ИЭ	35,6	7,23	4,52	37,70	38,20	7,03	4,10	40,15
ДМАЭМА-БА	47,5	7,19	5,03	28,77	47,29	6,95	5,00	28,48
ДМАЭМА-ЙА	40,6	6,10	4,30	39,07	40,40	6,20	4,23	39,20

Синтез мономерной соли N,N-диметиламиноэтилметакрилата с монойодуксусной кислоты проводились в различных исходных соотношениях реагентов. При эквимолекулярном соотношении

исходных компонентов солеобразование идет в течение 5-6 суток, а когда ДМАЭМА-ЙУК 2:1 выпадение соли происходит мгновенно и достигается наибольший выход [9 161].

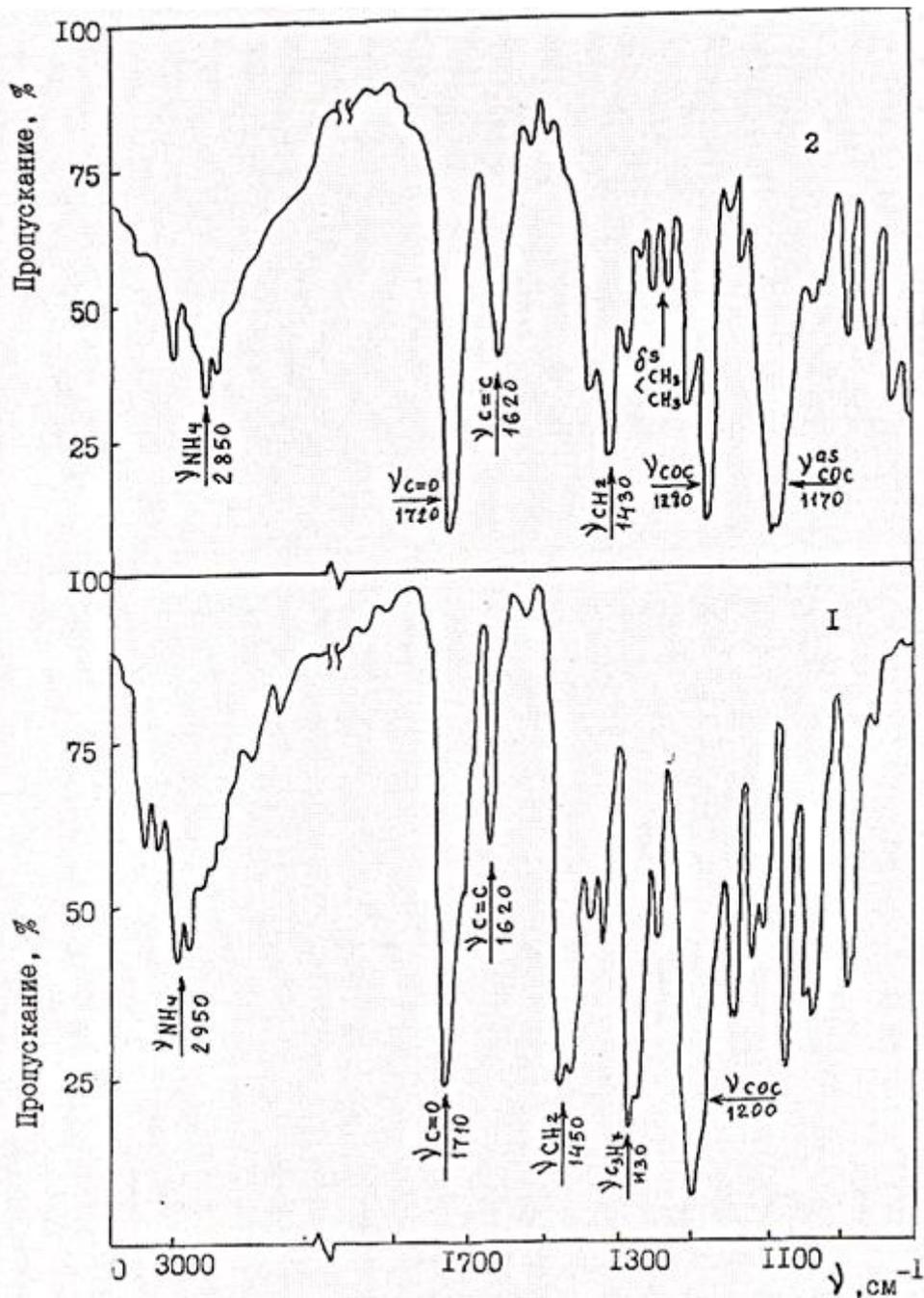
Результаты элементного анализа, ИК-, ПМР-спектров продукта взаимодействия N,N-диметиламиноэтилметакрилата с моноуксусной кислотой подтверждает образование мономерного димерного комплекса следующей структуры:



Элементный состав этого димерного комплекса вычислен, %: С=42,20; Н= 7,50; N=6,60; J=25,4, найден, %: С=43,54 %; Н=7,70 %; N = 5,74%; J = 23,76%.

В ИК-спектре полученного димерного комплекса взаимодействия N,N-диметиламиноэтилметакрилата с моноуксусной кислотой наблюдается интенсивная широкая полоса в области 3200-3600 см<sup>-1</sup>, характерная к валентному колебанию ассоциированной гидроксильной группы (COOH), полоса поглощения (-CH<sub>2</sub>-) групп при 3100 см<sup>-1</sup>, полоса поглощения NH<sub>4</sub> групп в области 2800-2900 см<sup>-1</sup>, валентные колебания (CO) карбонильной группы карбоксила при 1720 см<sup>-1</sup>, валентные колебания карбонильной группы, имеющие сопряжение с двойной связью в области 1630 см<sup>-1</sup>, валентные колебания C-O-C связи при 1150 см<sup>-1</sup> и деформационные колебания гемдиметильной группы - N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> при 1380 см<sup>-1</sup> (рис. 1.1.3).

Подтверждают структуру также ПМР-спектры исходных и полученных продуктов. В ПМР-спектре мономера в области 5,76-6,30 м.д. наблюдаются два сигнала, соответствующие не эквивалентным протонам CH<sub>2</sub>=, связанных с двойной связью. В области 4,6 - наблюдается сигнал протонов O-CH<sub>2</sub> группы; при 3,6 м.д. проявляется триплетный сигнал, относящийся к -N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub> группе; сигнал -N-CH<sub>3</sub> группы, наблюдается в более слабых полях в области 3,4 м.д.; протоны группы, связанные с карбоксильным ионом через метиленовые группы в области 3.0 м.д., метильные протоны, связанные с углеродом из-за эквивалентного характера наблюдаются в виде синглета при 2,0 м.д.



**Рис.1.1.1. ИК-спектры мономерных солей на основе N,N-диметил-аминоэтилметакрилата с йодистым пропилом (1) и N,N-диметиламиноэтил-метакрилата с бромистым аллилом (2).**

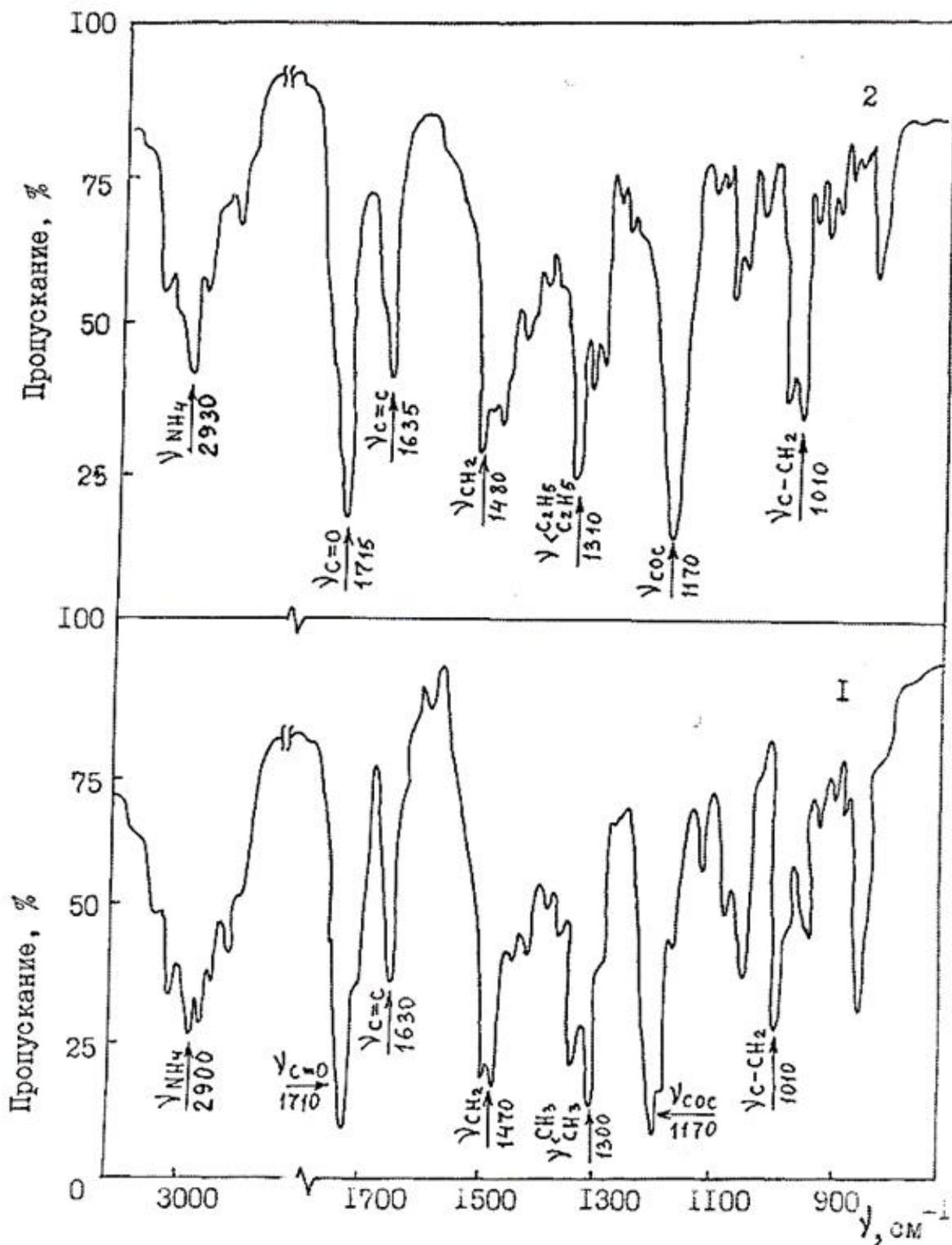


Рис.1.1.2. ИК-спектры мономерных солей на основе *N,N*-диметиламиноэтилметакрилата с йодистым этилом (1) и *N,N*-диэтиламиноэтилметакрилата с йодистым этилом (2).

Таблица 1.1.2.

**Значение химических сдвигов ПМР-спектра мономерных четвертичных солей.**

Соединение	Н -C=C Н	-OCH <sub>2</sub>	-N <sup>+</sup> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> , NCH <sub>2</sub> (Pr), N-CH <sub>2</sub> - CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -, CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> -CH- CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ,	CH <sub>3</sub> (Pr), CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ( Pr)	CH <sub>2</sub> =C Н
1. ДМАЭМА- ИЭ	6,20 5,70	4,70	3,70	3,50 3,20	2,00	1,50	-
2. ДМАЭМА- ИПИ	5,73 6,10	4,60	3,20 3,80	3,60 3,05	2,05 2,30	1,15 1,25	-
3. ДМАЭМА- ЙА	5,80 6,15	4,62	3,80	4,80 3,20	1,95	-	5,80 6,15
4. ДМАЭМА- БА	5,80 6,20	4,65	3,80	4,80 3,15	1,90	-	5,80 6,20
5. ДЭАЭМА- ИЭ	6,20 5,70	4,75	3,75	3,50	1,95	1,30 1,50	-

Развитие фундаментальных исследований в области радикальной полимеризации открывает перспективные пути получения ионогенных полимеров с заданными свойствами.

В последние годы большой интерес проявляется к изучению радикальной полимеризации при пониженных температурах, инициируемой донорно-акцепторным взаимодействием между компонентами полимеризующейся системы, что они заметно способствуют изменению реакционной способности мономеров и влияют на процесс получения полимеров и на их свойства.

В связи с этим, исследования влияния комплексообразования между мономером и инициатором системы, с целью регулирования реакции полимеризации и свойств полимеров представляет большой

интерес. Объектами для исследования выбраны синтезированные мономерные четвертичные соли ДМАЭМА-ИЭ, ДЭАЭМА-ИЭ, ДМАЭМА-ИПИ, ДМАЭМА-ЙУК, ДМАЭМА-БА, ДМАЭМА-ЙА.

Предварительными экспериментами установлено отсутствие темновой реакции синтезированных солей в исследованных условиях. Полимеризация проводилась в присутствии радикального инициатора в среде органического растворителя при температурах 293-303К.

Исследование кинетических параметров реакции полимеризации синтезированных мономерных солей проводились дилатометрическим методом. Изучено влияние различных факторов на процесс полимеризации: природы растворителей, концентрации мономера, инициатора и температуры. Исследования влияния природы растворителей на процесс полимеризации показали, что с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя вряд ли этанол, диметилформаид, диметилсульфоксид и вода скорость полимеризации и молекулярная масса образующихся полимеров возрастает (табл.1.1.3).

Подобное ускорение начальной скорости полимеризации наблюдалось и ранее при исследовании свободно-радикальной полимеризации мономерных солей диалкиламиноэтилметакрилатов. Наблюдаемое ускорение начальной скорости реакции с ростом диэлектрической проницаемости растворителей может зависеть в основном от следующих факторов: изменения электронной структуры мономерных солей при изменении природы растворителя; изменения реакционной способности мономеров и их радикалов в результате изменения степени сопряжения связи C=O мономера с растворителем; образования развернутой конформации растущего макрорадикала в среде полярных растворителей.

Таблица 1.1.3

Влияние природы растворителей на полимеризацию мономерных четвертичных солей (Т- 293 К; [М]- 1,1 моль/л; ДАК-4  $10^{-2}$  моль/л)

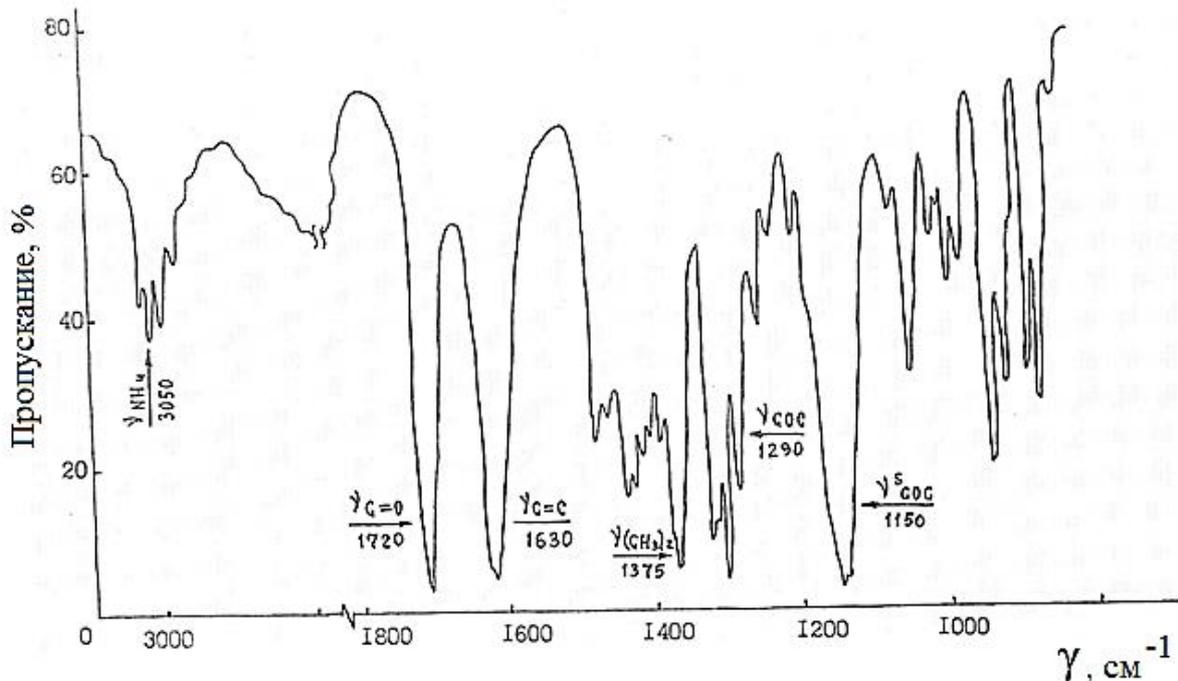
№	Тип мономерной четвертичной соли	Растворитель	$V_p \cdot 10^6$ , моль/л·с	Выход, %	$[\eta]$ , дл/г в 0,1Н КС1
1	ДМАЭМА-ЙЭ	Диметилсульфоксид	0,96	98,0	6,2
		Диметилформаид	0,53	95,0	4,5
		Этиловый спирт	0,26	76,0	1,8

2	ДМАЭМА-ИПИ	Диметилсульфоксид	0,75	98,0	5,1
		Диметилформамид	0,24	95,6	3,2
		Этиловый спирт	0,10	74,0	1,5
3	ДЭАЭМА-ЙЭ	Диметилсульфоксид	0,80	97,3	5,9
		Диметилформамид	0,41	96,0	4,0
		Этиловый спирт	0,18	78,4	-
4	ДМАЭМА-БА	Вода	0,65	96,8	1,52
		Диметилсульфоксид	0,26	90,7	1,10
		Этиловый спирт	0,15	67,5	0,50
5	ДМАЭМА-ЙА	Диметилсульфоксид	0,24	91,6	1,20
		Диметилформамид	0,092	87,9	0,80
		Этиловый спирт	0,038	70,0	0,20

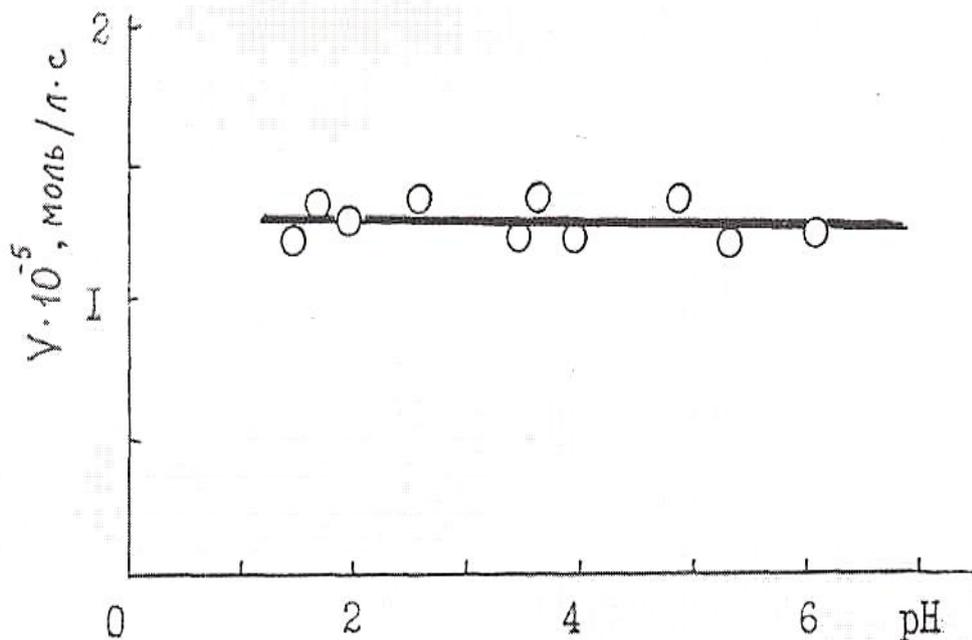
Для выяснения влияния рН и ионной силы раствора изучена кинетика полимеризации ДМАЭМА-БА в интервале  $1 < \text{pH} < 7$ , так как в сильноокислых и щелочных средах мономерные четвертичные соли аминоалкиловых эфиров акриловых и метакриловых кислот способны гидролизироваться. Ионную силу раствора варьировали добавлением низкомолекулярного электролита NaCl. Полученные данные показывают, что начальная скорость исследуемой полимеризации практически не зависит от рН и ионной силы раствора при фиксированном значении рН (рис.1.1.4). Нечувствительность скорости полимеризации от рН и ионной силы раствора наблюдалась и в работах Д.А.Топчиева и его сотрудников при исследовании кинетики полимеризации мономерных солей N,N - диметил и диэтиламиноэтилметакрилата с бромистым этилом и йодистым метилами. Авторами показано образование внутренних ассоциированных четырехчленных циклов, у которых высокая гидрофобность и электростатическое поле поликатиона способствует образованию стабильных пар с противоионом, присутствующим в растворе при очень малых ионных силах раствора. В связи с этим добавление низкомолекулярной соли не приводит к изменению скорости полимеризации.

Для выявления степени ионизации на состояние ионогенных групп определены значения эквивалентной электропроводности мономерных солей ДМАЭМА-ИПИ, ДМАЭМА-ЙА в водных растворах (рис.1.1.5). Как видно из рисунка, между эквивалентной электропроводностью и корнем квадратным из концентрации наблюдается прямая зависимость. Экстраполяцией к оси ординат найдены значения предельных эквивалентных электропроводностей ,

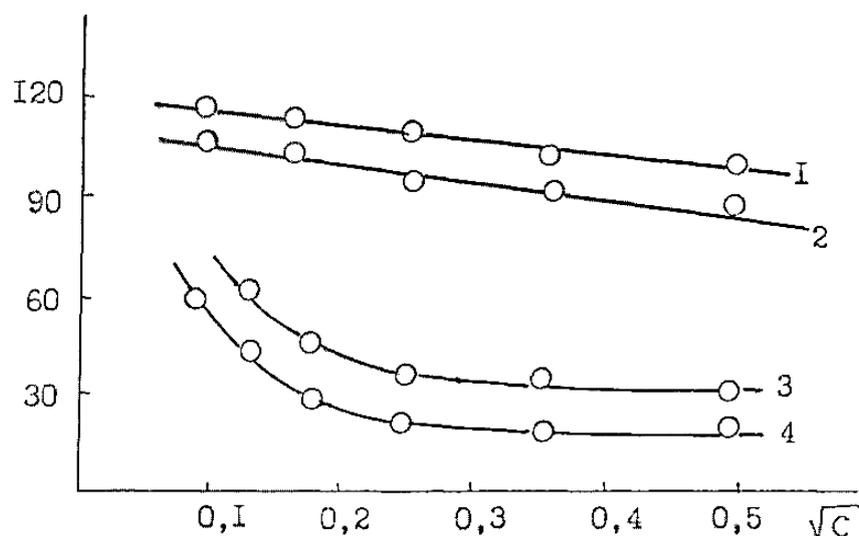
которые равны  $120, 110 \text{ см}^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ Г-ЭКВ}^{-1}$  соответственно. Согласно полученным результатам указанные мономерные соли независимо от природы кватернизирующего реагента являются сильными электролитами.



**Рис. 1.1.3. ИК-спектры мономерной четвертичной соли ДМАЭМА-ЙУК.**



**Рис.1.1.4. Зависимость скорости полимеризации ДМАЭМА-БА от pH водного раствора и в присутствии NaCl.  $[\text{ДМАЭМА-БА}] = 0,8$  моль/л,  $[\text{ПК}] = 0,005$  моль/л.  $T = 313\text{K}$ .**



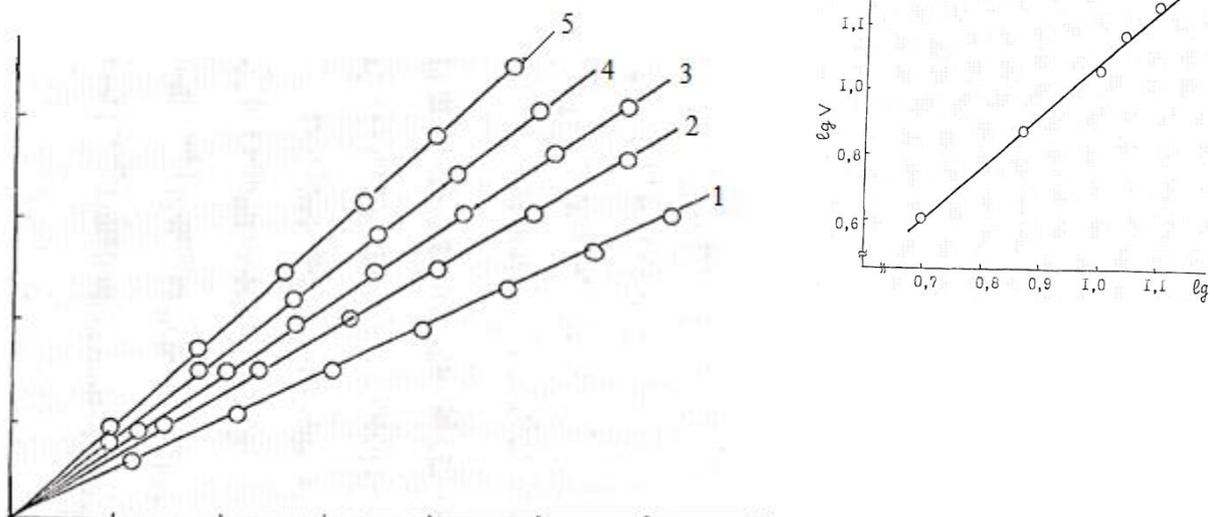
**Рис.1.1.5. Изотермы эквивалентной электропроводности водных растворов мономерных (1,2) и полимерных солей (3,4). 1,3-ДМАЭМА-ИПИ, 2,4-ДМЭМА-ЙА.**

Исследования влияния природы инициаторов на процесс полимеризации показали, что при взаимодействии йодсодержащих мономерных четвертичных солей с персульфатом калия (ПК) и перекисью бензоила (ПБ) наблюдается изменение окраски реакционной среды и иницирования полимеризации не происходит. Аналогичные явления описаны и в работах при взаимодействии ПБ с аминосоединениями эфиров метакриловых кислот. Поэтому, для исследования полимеризации йодсодержащих мономерных четвертичных солей в качестве инициатора использовался динитрилазобисизомасляной кислоты (ДАК).

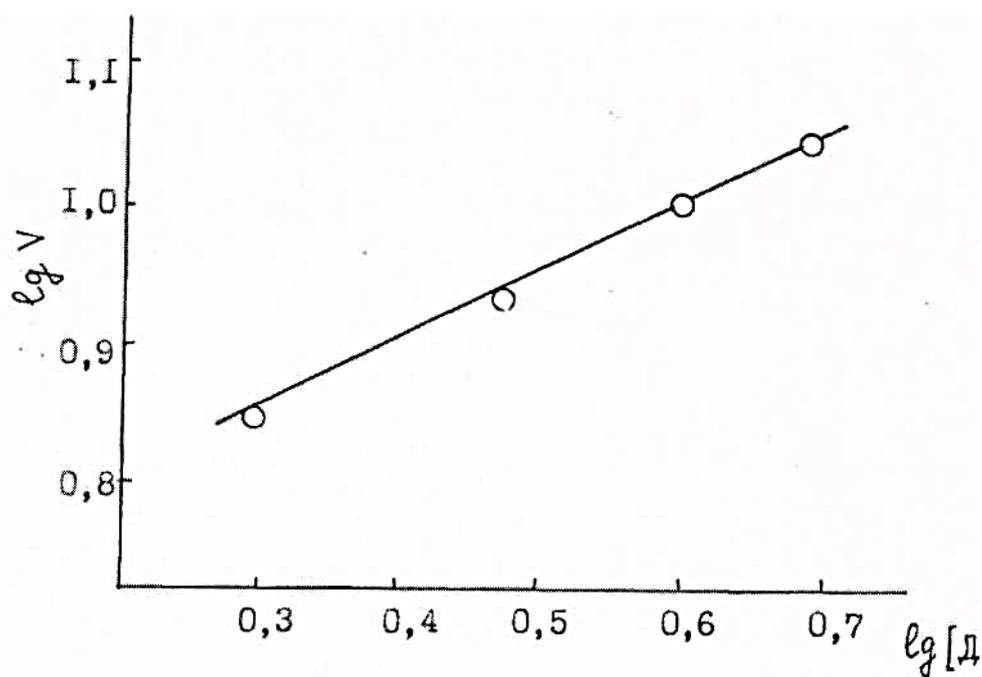
Экспериментально установлено, что скорость полимеризации ДМАЭМА-БА и характеристическая вязкость образующегося полимера в присутствии ПК больше, чем в ПБ или ДАК и в связи с этим кинетические исследования проводились в присутствии ПК в водной среде. Влияние мономера и инициатора на процесс полимеризации изучали в широком диапазоне их концентраций до малых степеней превращения-10% на примере полимеризации ДМАЭМА-БА, ДМАЭМА-ИПИ.

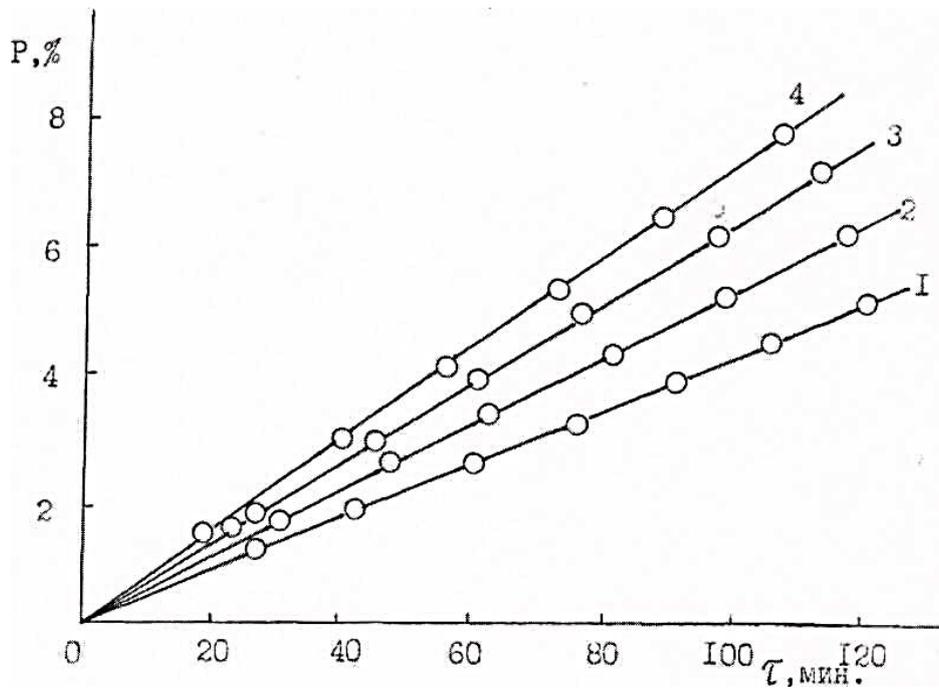
С повышением концентрации мономерных солей и инициатора, начальная скорость реакции полимеризации увеличивается. Из логарифмической зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации мономера и инициатора найдены их порядковые характеристики. Порядки реакции по мономерам ДМАЭМА-БА, ДМАЭМА-ИПИ равны 1,45; 1,5 соответственно, по

концентрации инициатора 0,5, что свидетельствует о бимолекулярном характере обрыва цепей (рис. 1.1.6 - 1.1.9)

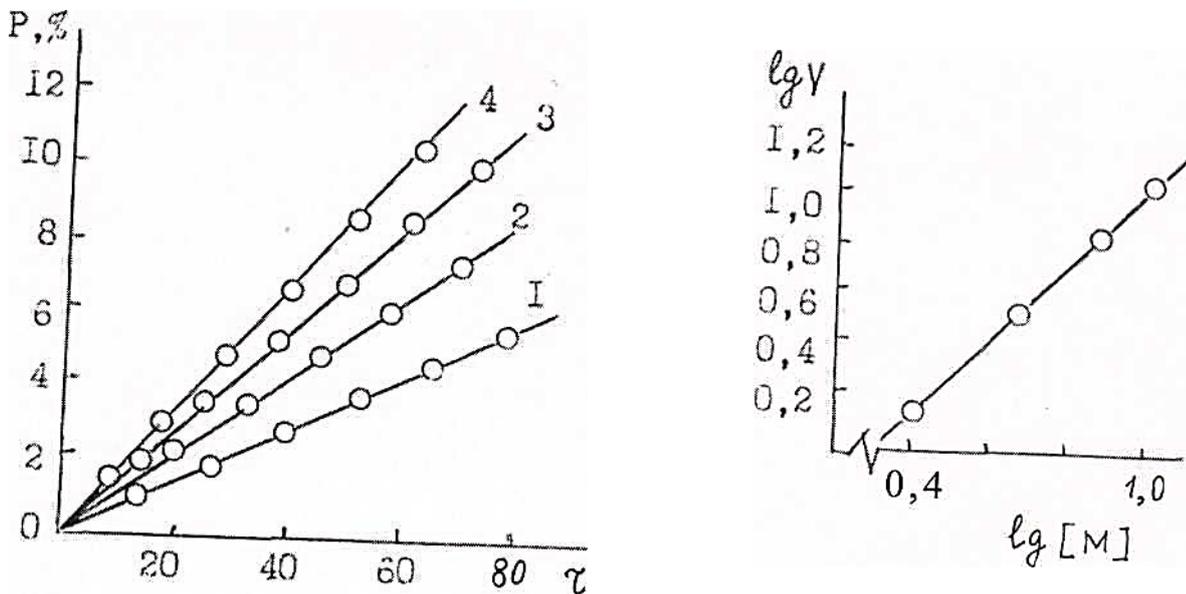


**Рис.1.1.6. Зависимость степени превращения и скорости полимеризации от концентрации мономерной четвертичной соли [ДМАЭМА-ИПИ], моль/л: 1-0,5; 2-0,75; 3-1,0; 4-1,1; 5-1,2. [ДАК] = 0,05 моль/л. T=293K**

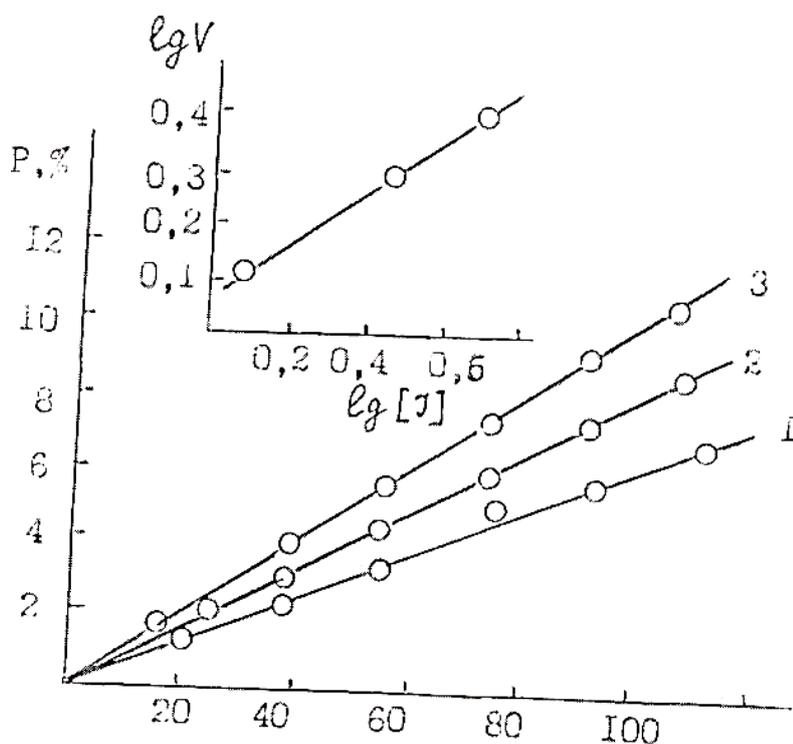




**Рис.1.1.7. Зависимость степени превращения и скорости полимеризации от концентрации инициатора.  $T=293\text{K}$ .  $[\text{ДАК}]=10^2$  моль/л: 1-2; 2-3; 3-4; 4-5.  $[\text{ДМАЭМА-ИПИ}] = 1,0$  моль/л**



**Рис.1.1.8. Зависимость степени превращения и скорости полимеризации от концентрации мономера.  $[\text{ДМЭМА-БА1}] = 1 - ,25, 2-0,5; 3-0,75; 4-0,9$  моль/л.  $[\text{ПК}] = 0,0045$  моль/л**

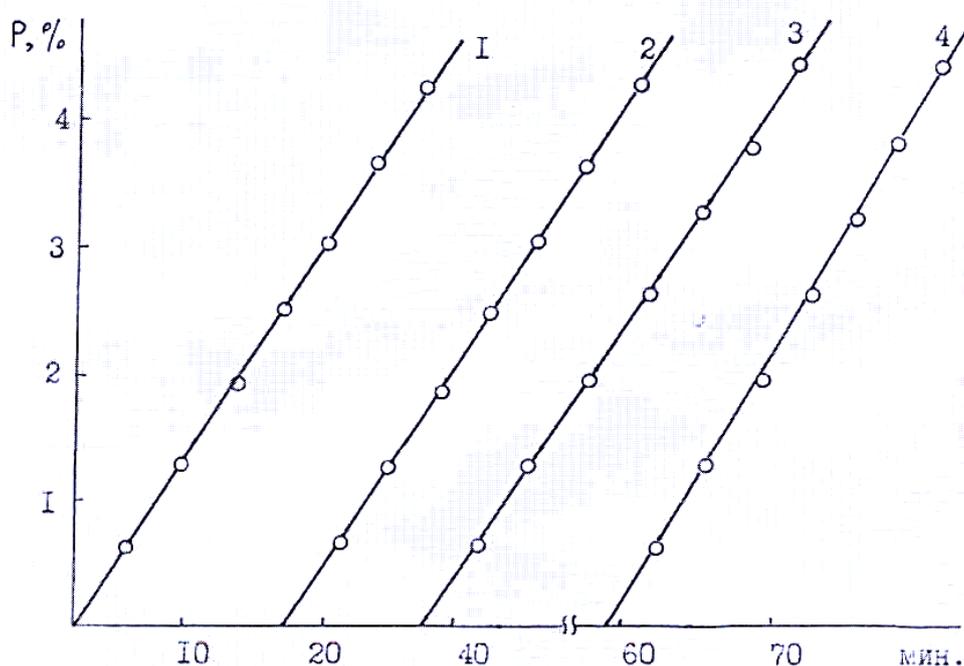
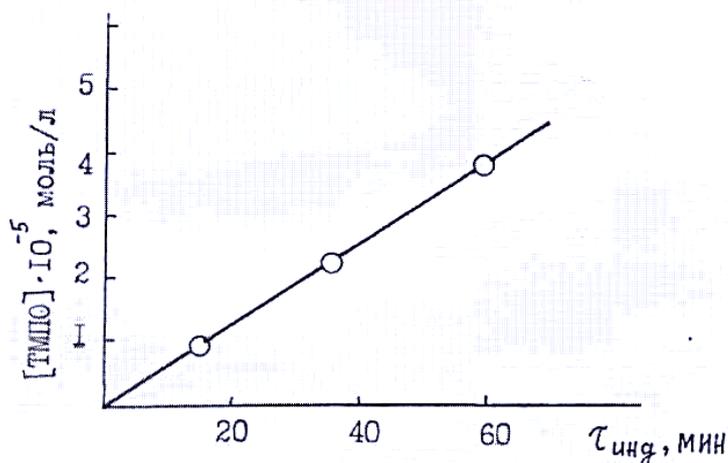


**Рис.1.1.9. Зависимость степени превращения и скорости полимеризации от концентрации инициатора.  $T=303K$  [ДМАЭМА.БА]=0,5 моль/л, [ПК]= 1-0,0015; 2-0,003; 3 -0,0045 моль/л.**

На основании результатов кинетических исследований общая скорость полимеризации мономерных четвертичных солей в присутствии инициатора при относительно низких температурах можно описать следующим уравнением:

$$V = K[M]^{1,5} [I]^{0,5}$$

Завышенное значение порядка по мономерной соли (в отличие от теоретического, равного единице) указывает на участие некоторой части мономерной соли кроме реакции роста цепи и в актах инициирования. Этот факт подтвержден опытами по определению скорости инициирования с помощью метода ингибиторов в присутствии ингибитора 2.2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксида (ТМПО) при полимеризации мономерных солей ДМАЭМА-ИПИ, ДМАЭМА-ЙЭ. Показано, что при введении определенного количества ингибитора соблюдается пропорциональность индукционного периода, а после окончания индукционного периода (после исчерпания ингибитора) скорость полимеризации в пределах ошибок измерения практически совпадает со скоростью полимеризации, которая имеет без ингибитора (рис.1.1.10). Результаты показывают, что при увеличении исходной концентрации мономерной соли от 0,5 до 1,0 моль/л наблюдается соответствующее



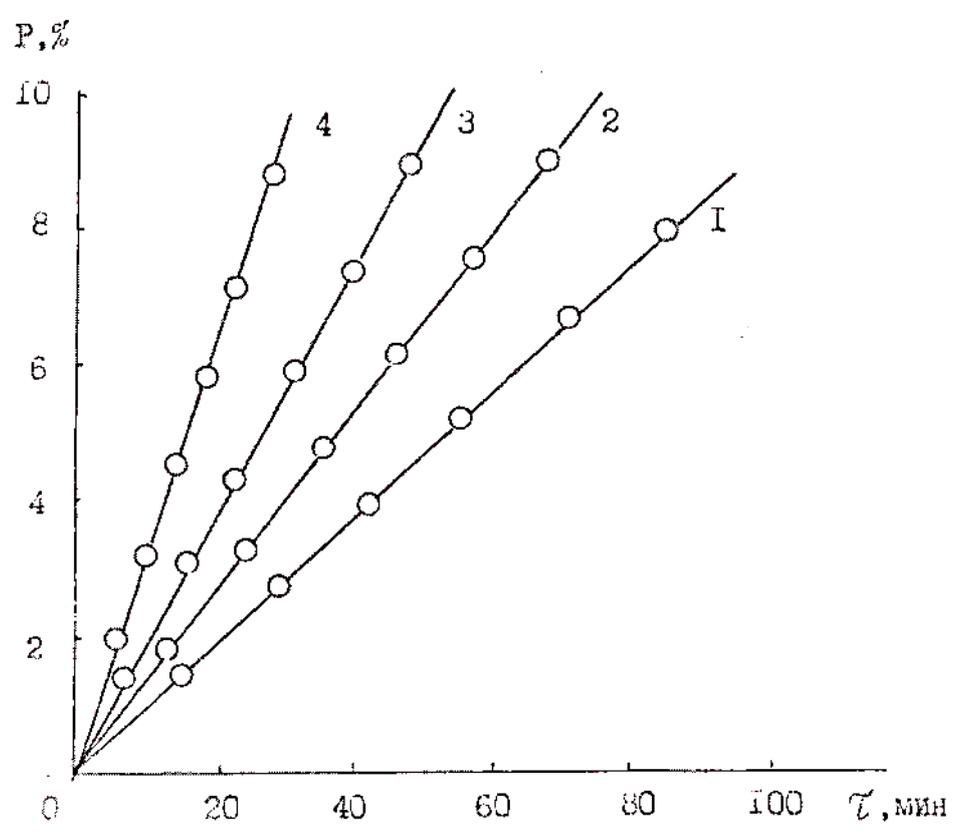
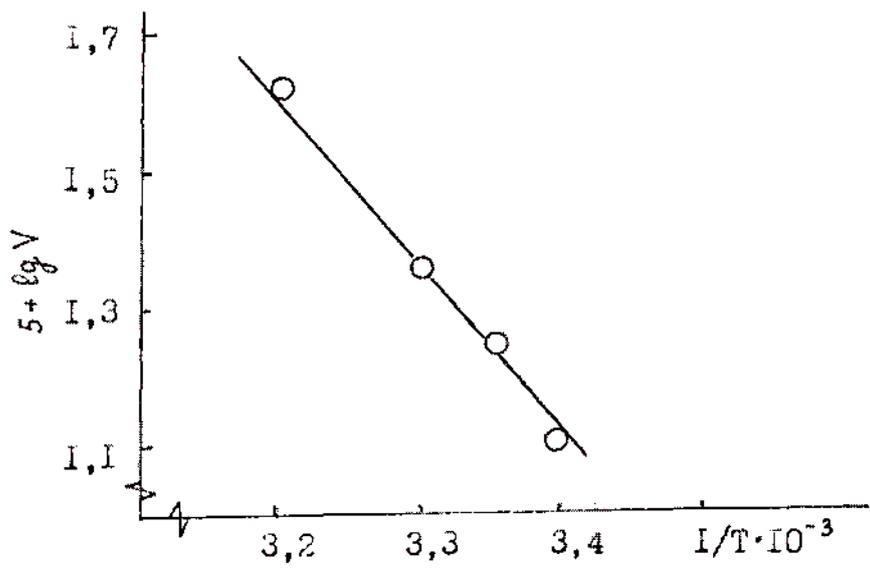
**Рис.1.1.10. Кинетика полимеризации ДМАЭМА-ИПИ в присутствии различных количеств ингибитора ТМПО (2-4) и без него (1) концентрация ингибитора 2-1-10-5, 3-2-10-5, 3- 4-10-5 моль/л.  $[M]= 1,0$  моль/л,  $[ДАК]= 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T=313\text{K}$**

возрастание скорости иницирования: для ДМАЭМА-ИПИ от  $V_{ин}=0,65 \cdot 10^{-8}$  моль/л.с; до  $V_{ин}=1,0 \cdot 10^{-8}$  моль/л.с, для ДМАЭМА-ЙЭ от  $V_{ин}=0,47 \cdot 10^{-8}$  моль/л.с; до  $V_{ин}=0,88 \cdot 10^{-8}$  моль/л.с соответственно. Скорость реакции иницирования в системах мономерная соль - инициатор определялась по известной формуле:

$$V_{ин} = \frac{[\text{ТМПО}]}{\tau_{инд}}$$

Для определения зависимости скорости полимеризации ДМАЭМА-БА, ДМАЭМА-ИПИ, от температуры, реакция проведена в интервале температур 293-313К (рис.1.1.11-1.1.12).

Из рисунков видно, что начальная скорость реакции полимеризации увеличивается с повышением температуры и ее зависимость от обратного значения температур в интервале 293-313К подчиняется уравнению Аррениуса. Общая энергия активация, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой в аррениусовских координатах для ДМАЭМА-БА, ДМАЭМА-ИПИ, равна 51,7 кДж/моль, 41,8 кДж/моль, соответственно. Найденное значение энергии активации исследуемой полимеризации в два раза меньше, чем при свободно-радикальной полимеризации.



**Рис.1.1.11. Зависимость степени превращения и скорости полимеризации от температуры  $[ДАК] = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[ДМАЭМА-ИПИ] = 1,2$  моль/л. Т, К: 1-293, 2-298, 3-303, 4-313**

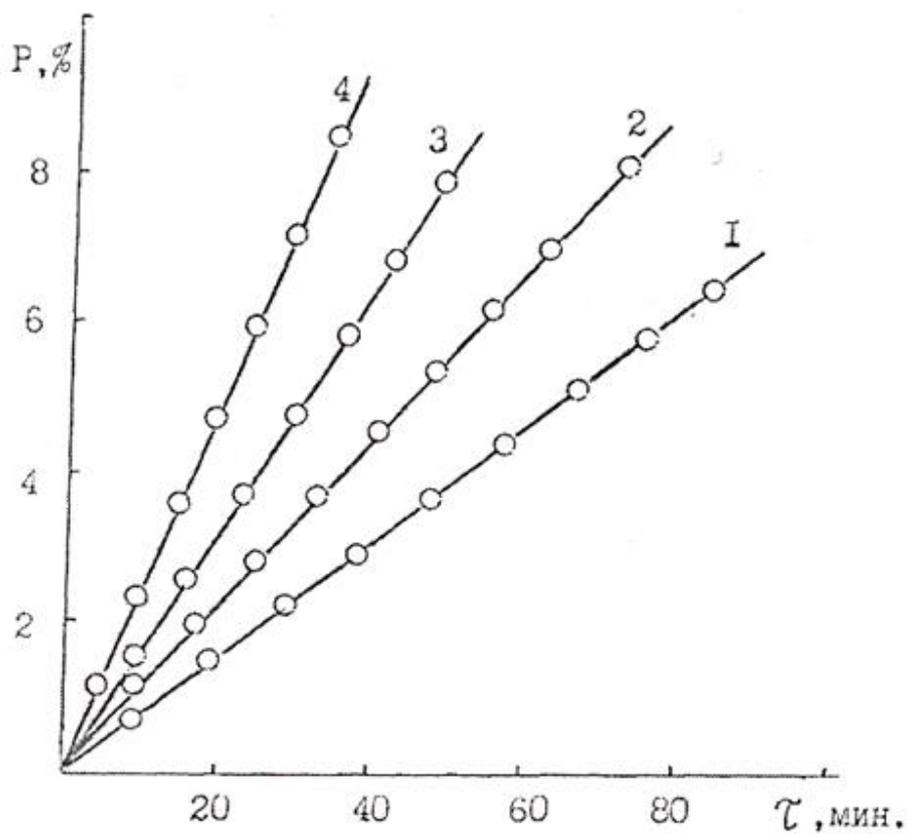
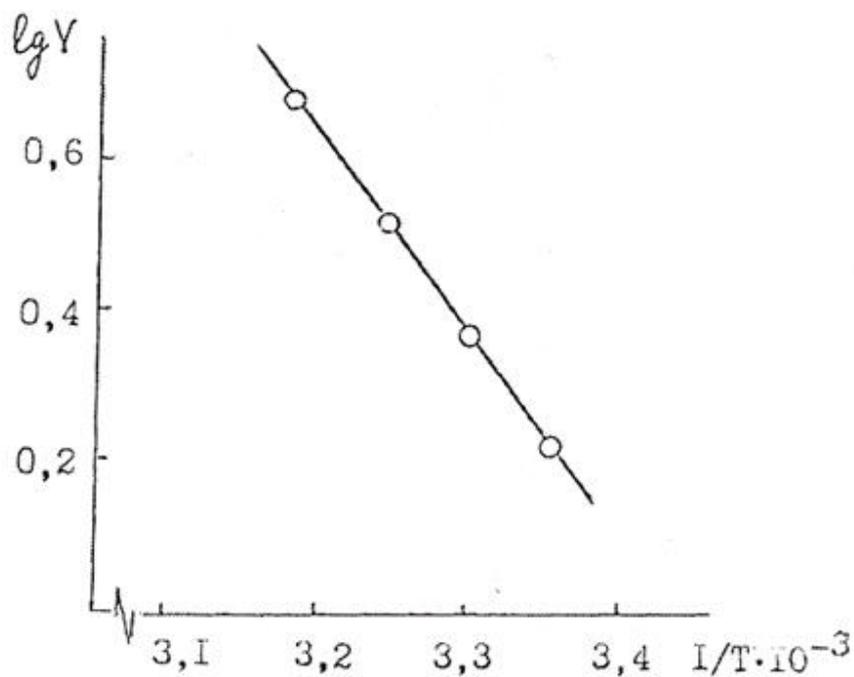


Рис.1.1.12. Зависимость скорости полимеризации ДМАЭМА.БА от температуры К: 1-298; 2-303; 3-308; 4-313;  $[M]=0,5$  моль/л,  $[ПК] = 4,5 \cdot 10$  моль/л.

Результаты кинетических исследований влияния концентрации мономерной соли, инициатора и температуры показывают, что

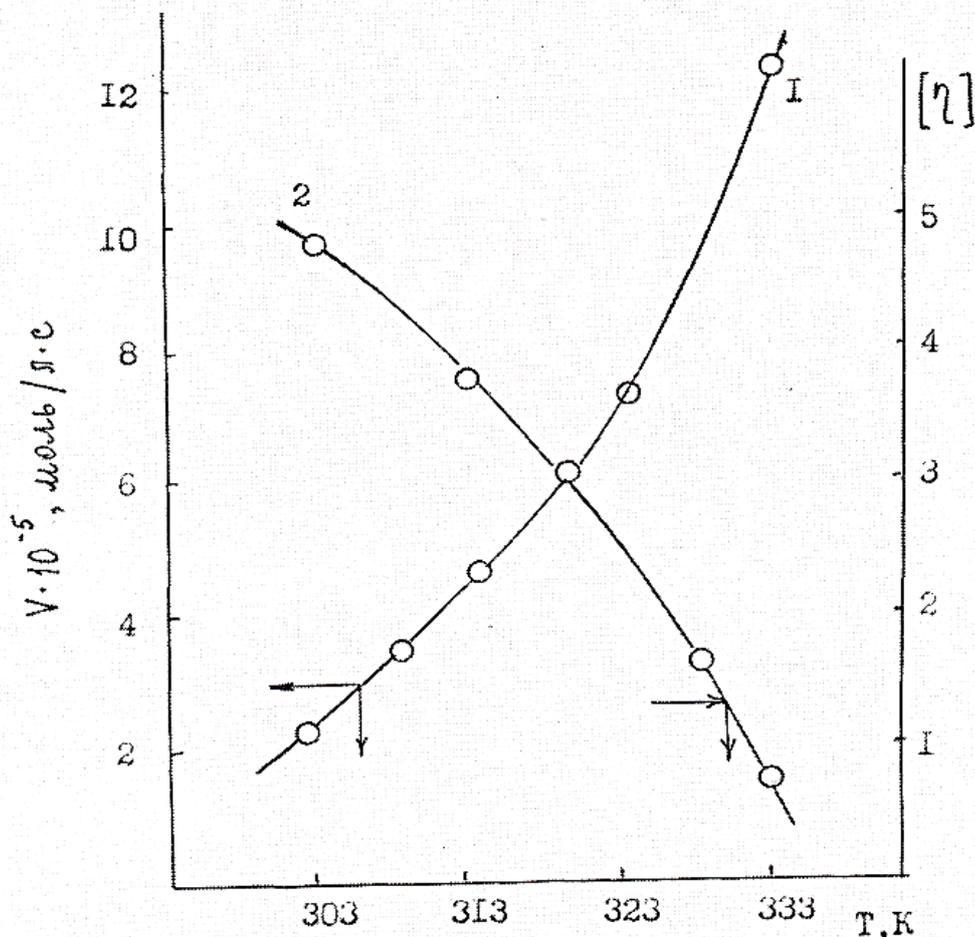
скорость исследуемой полимеризации возрастает с увеличением концентрации мономера, инициатора и температуры. При этом характеристическая вязкость растворов полимеров растет с увеличением концентрации мономерной соли, падает с увеличением концентрации инициатора и температуры (рис.1.1.13). Кроме того, с увеличением длины углеводородного радикала (N-алкила), длины N-алкильного бокового заместителя в ряду  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$  скорость реакции полимеризации уменьшается.

Химический состав и структуру полученных полимеров подтверждали элементным анализом и данными ИК-, ПМР-спектров, которые свидетельствуют об отсутствии в них двойных связей и образовании полимеров, соответствующих составу и структуре исходных мономерных солей (табл.1.1.4).

Таблица 1.1.4

Элементный состав полимеров

Полимеры	Вычислено %				Найдено %			
	С	Н	N	I,Br*	С	Н	N	I,Br*
Поли ДМАЭМА·ИПИ	40,3	6,7	4,2	38,8	40,1	6,8	4,3	39,2
Поли ДМАЭМА·ЙУК	43,0	6,27	5,0	22,7	42,6	6,5	5,3	23,4
Поли ДМАЭМА·БА*	47,5	7,19	5,03	28,8	46,8	7,38	5,1	28,6
Поли ДМАЭМА·ЙА	40,6	6,1	4,3	39,7	40,4	6,20	4,2	39,2



**Рис.1.1.13. Зависимость скорости полимеризации (1) и характеристической вязкости (2) полимеров от температуры. [ДМАЭМ А. • ИЛИ] = 1,0; [ДАК] = 0,001 моль/л**

Анализ ИК-, ПМР-спектров полимерной четвертичной соли ДМАЭМА-БА показывают, что аллильные двойные связи сохраняются, и образуются водорастворимые полимеры.

Установлено, что исследуемая полимеризация ДМАЭМА-ИПИ, ДМАЭМА-ЙУК полностью ингибируется эффективными ингибиторами радикальной полимеризации, такими как 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксил (ТМПО), гидрохинон и кислород воздуха. Эти данные, а также метод "спиновой ловушки" на ЭПР показывают, что реакция полимеризации указанных мономерных солей в отсутствие термораспада инициатора имеет радикальную природу.

Таким образом, протекание реакции полимеризации при температурах 293-303К, завышенное значение порядка реакции по мономеру, снижение общей энергии активации процесса и

имеющиеся литературные источники дают основание полагать, что полимеризация в этих условиях протекает за счет донорно-акцепторного взаимодействия мономера с инициатором [160–162]. При этом исключается возможность инициирования реакции свободно радикальным методом. Так как, согласно статистическим характеристикам вероятность разложения ДАК и ПБ на активные радикалы в исследуемых температурах при 293–313К мало вероятна, так как период полураспада ДАК при 313К составляет 354 часов, а ПБ при 323К 86 часов (рис.1.1.14) [163,164].

Полученные данные показывают, что при полимеризации ДМАЭМА-ИПИ, ДМАЭМА-ЙУК, ДМАЭМА-БА в присутствии инициатора образуется комплексное соединение "мономер-инициатор", способное распадаться на свободные радикалы, которые иницируют процесс при пониженных температурах. Внешним проявлением образования комплексного соединения является то, что при смешивании растворов йодсодержащих мономеров и инициатора, смесь приобретает бледно желтый, а в случае ДМАЭМА-БА с ПК светло-фиолетовый цвет. Согласно литературным источникам, это свидетельствует об образовании молекулярного комплекса с переносом заряда.

В ИК-спектрах совмещенных растворов мономерной четвертичной соли ДМАЭМА-ИПИ и ДАК в ДМСО через 30 минут наблюдаются изменения формы полос поглощения, относящихся к колебаниям С=C и карбонильной группе при  $1640\text{ см}^{-1}$  и  $1720\text{ см}^{-1}$  соответственно. При этом значительно уменьшается интенсивность полос поглощения карбонильной группы ДМАЭМА-ИПИ, а также полосы поглощения валентных колебаний С=C, что свидетельствует об участии этих групп в образовании донорно-акцепторной связи с ДАК.

Для уточнения состава комплекса и определения константы комплексообразования мономерной соли с инициатором проводились исследования методом электронной спектроскопии в диапазоне длин волн 260–500 нм (рис.1.1.15).

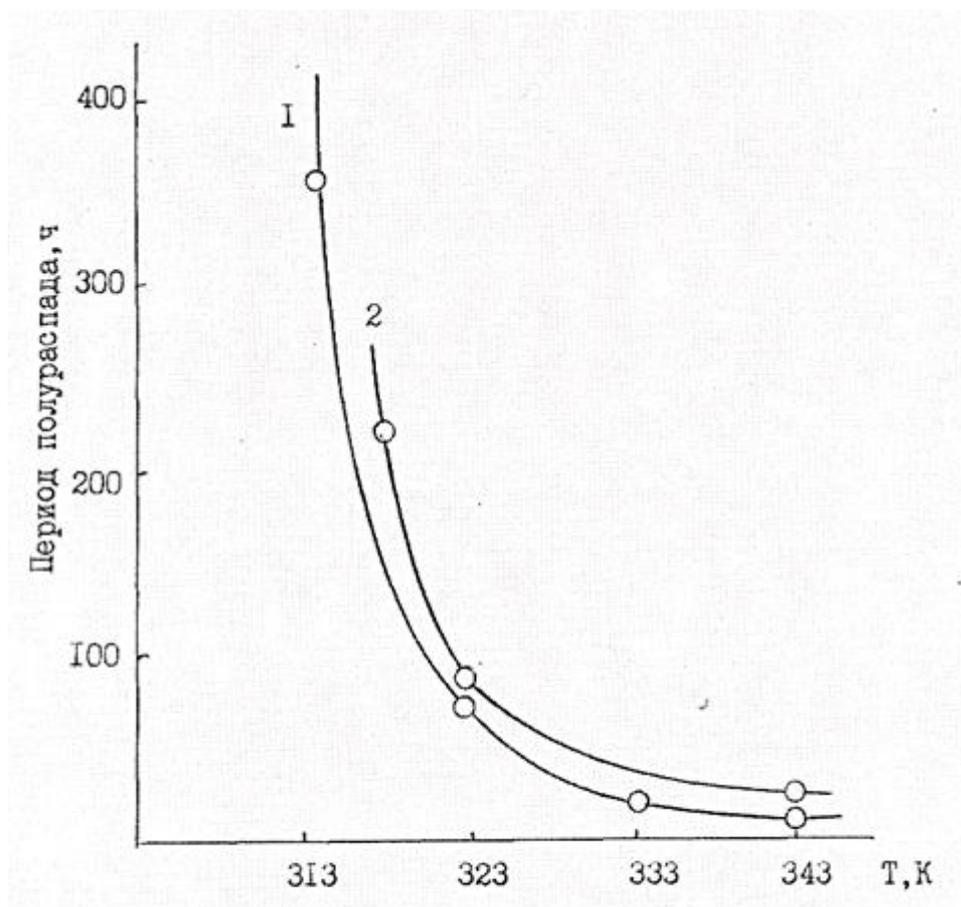


Рис.1.14. Зависимость периода полураспада инициатора ДАК(1) и ПБ (2) от температуры.

В электронных спектрах смесей ДМАЭМА-ИПИ- ДАК, ДМАЭМА-ЙУК-ДАК, ДМАЭМА-БА-ПК наблюдается появление новых полос поглощения, сдвинутая в длинноволновую область при 346 нм, 378 нм и 328 нм, отсутствующая в спектрах исходных компонентов. Образование новой батохромной полосы свидетельствует о существовании молекулярного комплекса донорно-акцепторного типа, характеризующий перенос электрона от одной молекулы к другой.

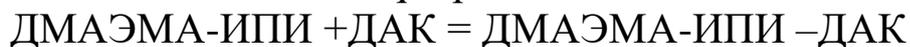
Наблюдение УФ-спектров комплексного соединения ДМАЭМА- ИПИ- ДАК в области 340-350 нм во времени показывает, что равновесие достигается не сразу, а через определенный промежуток времени (рис.1.1.16). Как видно, интенсивность полос поглощения достигает максимума, потом почти не меняется. Измерения оптической плотности во времени при постоянной концентрации одного из реагентов системы и с изменением концентрации другого также имеют один максимум.

Эти данные показывают, что в системе образуется комплексодного состава. Состав комплекса с переносом заряда определен по методу "изомолярных серий" [167]. Зависимость оптической плотности системы ДМАЭМА-ИПИ-ДАК от соотношения компонентов проходит через максимум, и максимальное значение оптической плотности соответствует эквимолярному составу компонентов (рис.2.1.17). Согласно полученным данным состав молекулярного комплекса мономерная соль-инициатор соответствует 1:1. В растворе эквимолекулярного комплекса системы ДМАЭМА ИПИ-ДАК существует следующее равновесие:



когда

$$q = p = 1$$



тогда константа равновесия указанной реакции равняется

$$K_c = \frac{C_{\text{ДМАЭМА-ИПИ-ДАК}}}{C_{\text{ДМАЭМА-ИПИ}} C_{\text{ДАК}}} \quad (2)$$

где:  $C_{\text{ДМАЭМА.ИПИ}}$ ,  $C_{\text{ДАК}}$ ,  $C_{\text{ДМАЭМА.ИПИ-ДАК}}$  - равновесные концентрации ДМАЭМА-ИПИ, ДАК и эквимолярного комплекса.

Учитывая зависимости оптической плотности от концентрации можно записать следующее уравнение:

$$K_c = \frac{D_k - 1 \epsilon_k}{C_{\text{ДМАЭМА.ИПИ}} \epsilon_k - D_k} (C_{\text{ДАК}} - 1 \epsilon_k - D_k) \quad (3)$$

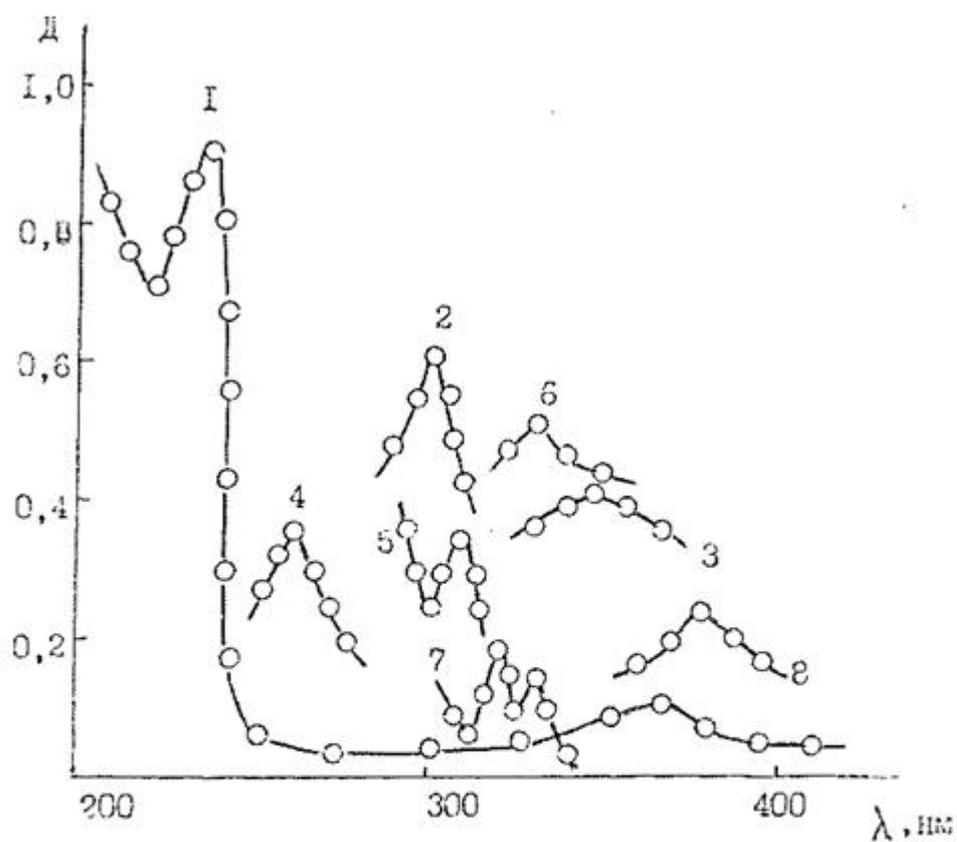


Рис. 1.1.15. Электронные спектры поглощения мономерных четвертичных солей, инициаторов и их совмещенных растворов. 1-ДАК, 2-ДМАЭМА.ИПИ, 3-ДАК+ДМАЭМА.ИПИ, 4-ПК, 5-ДМАЭМА.БА, 6-ПК+ДМАЭМА.БА, 7-ДМАЭМА.ЙУК, 8-ДАК+ДМАЭМА.ЙУК, в этиловом спирте,  $T \sim 298\text{K}$ .  
 $[\text{Мономерная соль}] = [\text{Инициатор}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

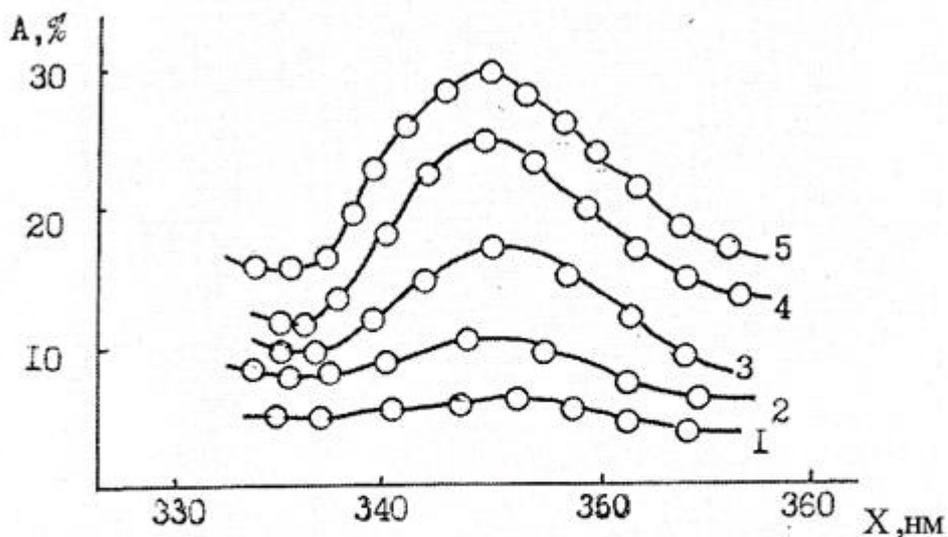


Рис 1.1.16. Электронные спектры системы ДМАЭМА .ИПИ-ДАК при  $[DMAEMA-IPPI] = 0,03; [ДАК] = 0,03$  моль/л сразу после совмещения (1); через 30 мин.(2); 45 мин.(3) 80 мин.(4); 120 мин.(5).

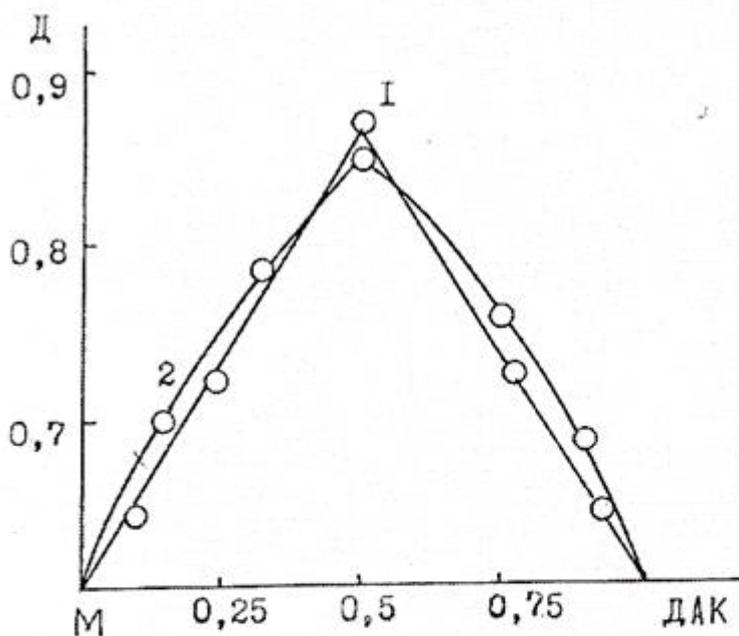


Рис.1.1.17. Зависимость оптической плотности системы "ДМАЭМА·ИПИ-ДАК" (1) и "ДМАЭМА·ИЮК-ДАК" (2) от состава раствора

где:  $D_k$  - оптическая плотность комплекса,  $\epsilon_k$  - коэффициент молярной экстинкции комплекса,  $l$  - ширина кюветы,  $C_{DMAEMAIPPI} C_{ДАК}$  - начальные концентрации мономерной соли и инициатора. Преобразование уравнения (3) приводит:

$$C_{\text{дмаэма.ипи}} / C_{\text{дак}} \cdot 1/D_k (C_{\text{дмаэма.ипи}} + C_{\text{дак}}) = 1/K_c \epsilon_k (C_{\text{дмаэма.ипи}} + C_{\text{дак}}) + 1/\epsilon_k \quad (4)$$

Значения константы комплексообразования ( $K_c$ ) и коэффициента молярной экстинкции комплекса ( $\epsilon_{\text{дак}}$ ) найдены графическим методом их величины для системы ДМАЭМА-ИПИ — ДАК равны:  $K_c = 41,7 \text{ л. моль}^{-1}$ ,  $\epsilon_k = 11,3 \text{ л. моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (рис.1.1.18). С помощью вычисленных констант равновесий реакций комплексообразований определены термодинамические параметры молекулярного комплекса - энтальпия образования комплекса ( $\Delta H$ ), найденная по температурной зависимости констант равновесия при 283 и 293К, параметры свободной энергии образования комплекса ( $\Delta G$ ), энтропия ( $\Delta S$ ), вычисленные с применением известных уравнений имеют следующие значения:  $\Delta H = -39,6 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta G = -13,5 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta S = -0,089 \text{ кДж/моль.град}$ .

Полученные данные показывают, что в результате связывания ДМАЭМА-ИПИ и ДАК в молекулярные комплексы происходит уменьшение числа степени свободы движения молекул системы, то есть уменьшается энтропия. Значение  $\Delta H$  указывает на относительно слабый характер комплекса.

Дополнительные аргументы в пользу образования донорно-акцепторного комплексообразования получены при измерении величины удельной электропроводности ( $\alpha_e$ ) совмещенных растворов ДМАЭМА-ИПИ и ДАК во времени. На кривой изменения электропроводности имеются три четко выраженных участка. Время, в течение которого электропроводность раствора не меняется, отнесено к процессу образования комплекса; резкий подъем значения электропроводности системы - к накоплению продуктов ионного характера, а спад величины электропроводности к уменьшению их концентрации в реакционной среде.

Как видно, полимеризация мономерной четвертичной соли, инициированная комплексами с переносом заряда, включает следующие стадии: образование активного центра, инициирование, рост цепи и обрыв цепи. При образовании активного центра участвуют мономерная соль и инициатор и его скорость можно представить в виде:

$$V_{\text{об.ак}} = [M]^n [I]^m$$

где  $V_{об.ак}$  - скорость образования активного центра, которая складывается из скоростей образования и распада комплекса.

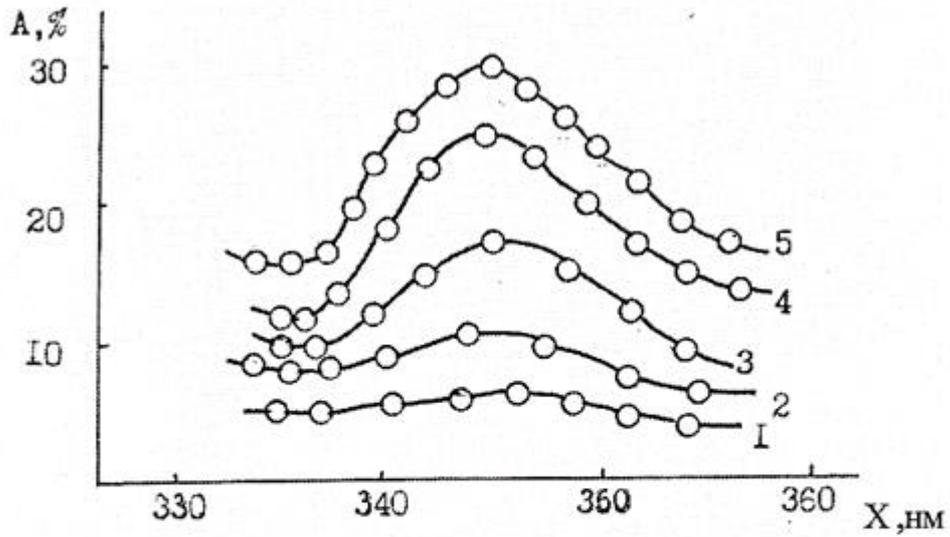


Рис 1.1.16. Электронные спектры системы ДМАЭМА .ИПИ-ДАК при  $[ДМАЭМА-ИПИ] = 0,03; [ДАК] = 0,03$  моль/л сразу после совмещения (1); через 30 мин.(2); 45 мин.(3) 80 мин.(4); 120 мин.(5).

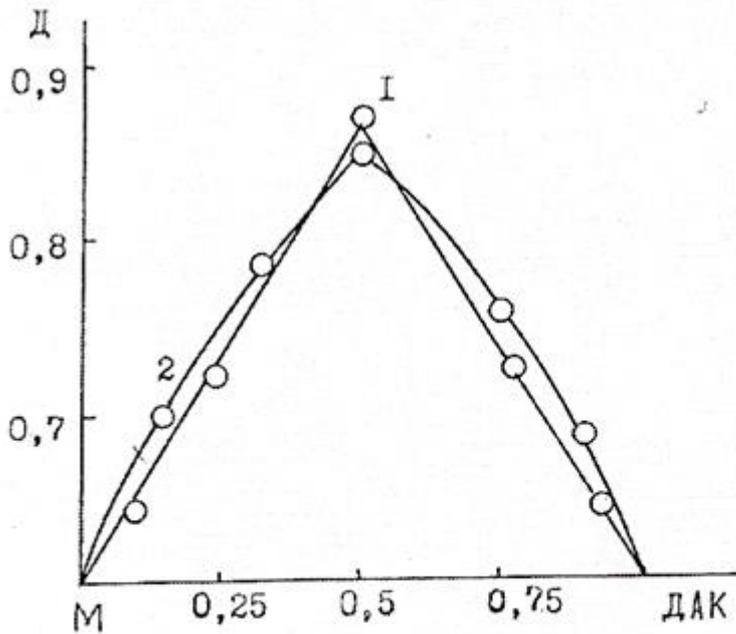


Рис.1.1.17. Зависимость оптической плотности системы "ДМАЭМА·ИПИ-ДАК" (1) и "ДМАЭМА·ИЮК-ДАК" (2) от состава раствора

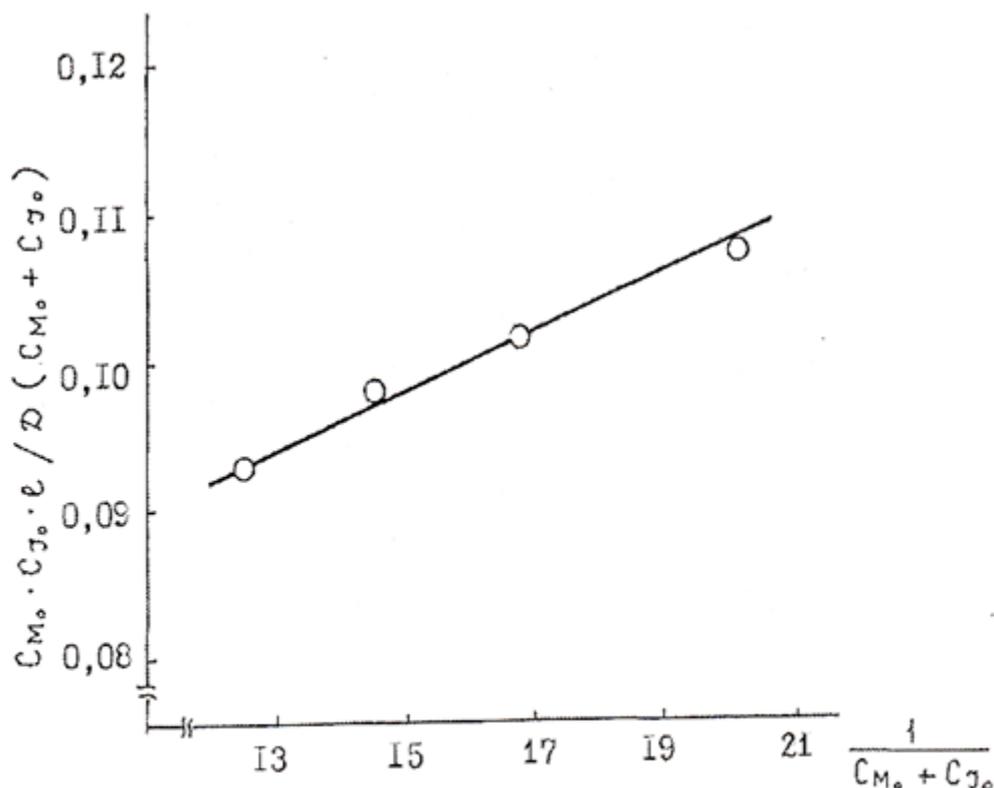


Рис.1.1.18.Графическое определение константы равновесия и молярной экстинкции комплекса ДМАЭМА-ИПИ-ДАК.

Следует отметить, что полимеризация ДМАЭМА-ИПИ в органических растворителях в присутствии ДАК при 298-303К характеризуется периодом индукции, что соответствует периоду образования активных центров. Поэтому по индукционному периоду во времени при различных соотношениях мономерная соль - инициатор определена скорость образования активных центров по формуле:

$$V_{об.ак} = [M] [I] / i_{инд}$$

На основании логарифмической зависимости реакции образования активных центров от логарифма концентрации мономерной соли определено значение "п", а по концентрации инициатора, значение "м", которые составляют п=1, м=1 (рис.1.1.19). Вычисленное значение скорости образования активных центров находятся в интервале (0,48—1,53) · 10<sup>-сек</sup>. Найденная энергия активация реакции распада донорно-акцепторного комплекса при различных температурах равна 42,2 кДж/моль (рис.2.1.20).

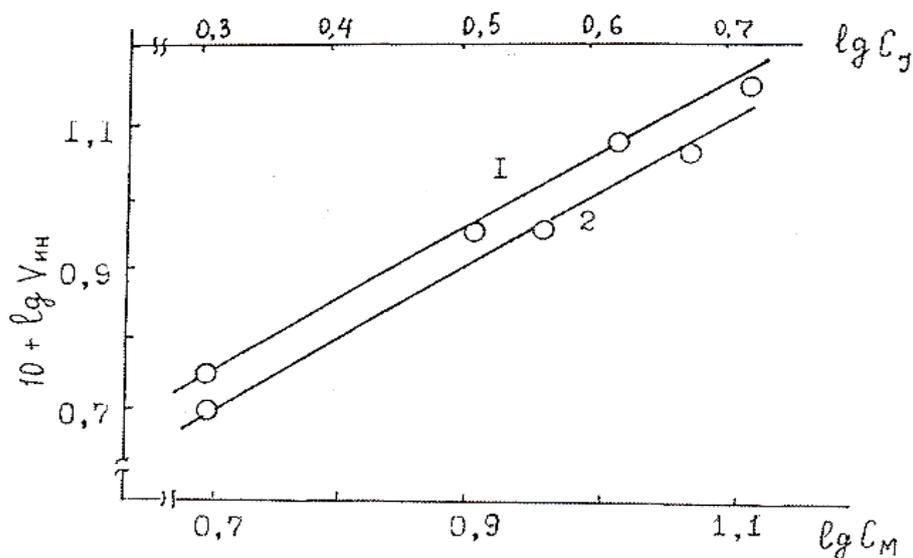
Если  $V_{об.ак.} = V_{ин.}$ , тогда  $E_{ин.} = 42,2$  кДж/моль и  $E_p - 1/2E_0 = E - 1/2E_{ин.}$ ;  $E_p - 1/2E_0 = 41,8 - (1/2) 42,2 = 20,7$  кДж/моль.

Зная значение скорости иницирования, отношение констант скоростей реакции роста и обрыва цепей  $K_p/K_0^{0,5}$  были определены из общего кинетического уравнения скорости радикальной полимеризации (табл.1.1.5):

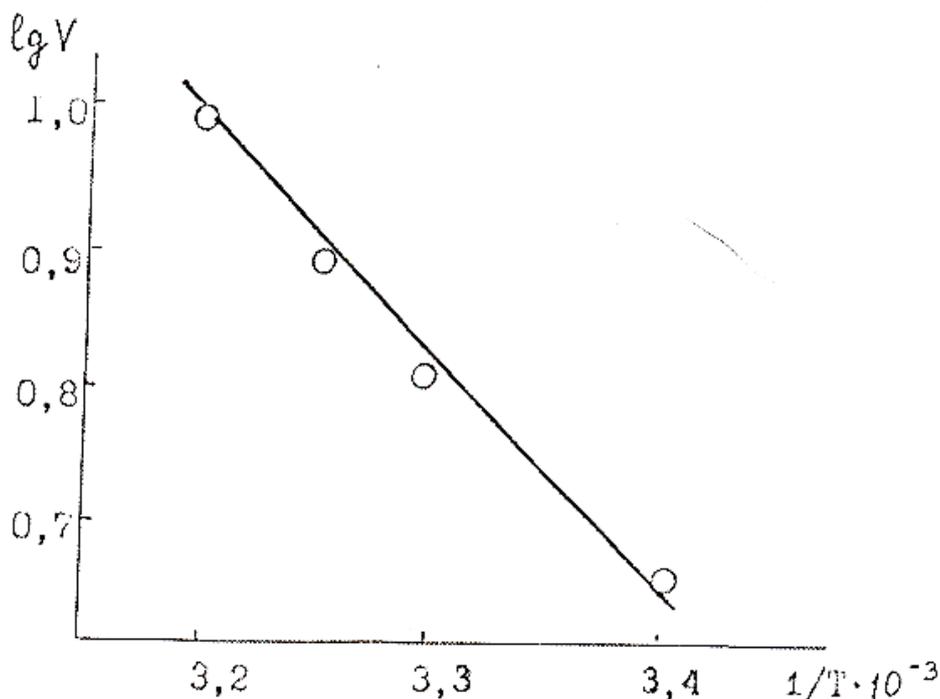
Таблица 1.1.5

**Кинетические параметры полимеризации некоторых мономерных четвертичных солей в присутствии ингибитора ТМПО, T = 313 K**

Концентрация		$V_{п} \cdot 10^5,$ моль/л · с	$V_{ин} \cdot 10^9,$ моль/л · с	$K_p/K_0^{0,5}$
Мономера моль/л	Инициатора, $10^{-3}$ моль/л			
ДМАЭМА·ИПИ				
0,5	5,0	1,11	0,48	1,02
0,75	5,0	2,27	0,80	1,08
1,00	5,0	3,70	1,12	1,10
1,25	5,0	5,00	1,53	1,03



**Рис.1.1.19. Зависимость логарифма скорости реакции образования активных центров от концентрации ДМАЭМА-ИПИ (1) и ДАК (2) при 303К.**



**Рис.1.1.20. Зависимость скорости образования активных центров от температуры. [ДМАЭМА •ИПИ]-1,0 моль/л, [ДАК]= 0,05 моль/л.**

Из представленных данных видно, что значение  $K_p/K^{0.5}$  порядок выше, чем при свободно радикальной полимеризации и может свидетельствовать о незначительной доле реакции обрыва цепи [1,159].

Для описания строения образующегося молекулярного комплекса проведены ПМР-спектроскопические исследования на примере ДМАЭМА-ИПИ-ДАК. В спектре ПМР ДАК имеется один острый синглет при  $\delta=1,62$  м.д. (эквивалентных метальных групп), а для ДМАЭМА-ИПИ следующие сигналы  $\delta$ , м.д.: 6,1 -C=; 5,73 =CH<sub>2</sub>; 4,60 -OCH<sub>2</sub>-; 3,80 -NCH<sub>2</sub>; 3,20 -NCH<sub>2</sub>; 3,05 -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 1,88 (CH<sub>3</sub>)C=CH<sub>2</sub>. Запись спектров ПМР дейтеродиметилсульфатных растворов [ДМАЭМА-ИПИ]:[ДАК]= 0,1:0,01 моль/л сразу после смешивания не показала изменение разности химических сдвигов сигналов, а через несколько минут наблюдается небольшое смещение сигналов в область низких значений поля, что подтверждает образование в системе молекулярного комплекса. Изменение химических сдвигов сигналов ПМР различных групп в системе ДМАЭМА-ИПИ-ДАК:  $\Delta\delta = \delta_{\text{ИС}} - \delta_{\text{СМ}}$ , м.д.: 0,04 (=C); 0,04 (CH<sub>2</sub>=); 0,03 (=C-CH<sub>3</sub>).

Полученные данные показывают наличие не сильного донорно-акцепторного взаимодействия в системе ДМАЭМА-ИПИ-ДАК. Отсутствие сильных изменений химического сдвига образующегося

комплекса по сравнению с исходными компонентами можно объяснить тем, что двойная связь не сильно искажается при взаимодействии.

Для описания геометрического и электронного строения промежуточного молекулярного комплекса между мономерной солью и инициатором проведены квантово-химические исследования на примере ДМАЭМА-ИПИ и ДАК. Вычисления проводились по методу РМЗ с полной оптимизацией всех геометрических параметров ДМАЭМА-ИПИ, ДАК и их молекулярных комплексов.

Из литературы известно, что мономерные четвертичные соли аминокрилатов в растворе существуют в виде фиксированного конформера, т.е. в результате перераспределения электронной плотности (электронного взаимодействия эфирного кислорода с катионом четвертичного азота) образуется внутренний четырехчленный цикл. В связи с этим квантово-химические расчеты ДМАЭМА-ИПИ проведены в моделях циклической и плоской конфигураций (рис.1.1.21 а, б).

ДАК содержит два атома азота, связанные двойной связью. Неподделенные пары двух атомов азота в пространстве расположены достаточно близко и могут взаимодействовать друг с другом, в связи с тем образуются два энергетических уровня, соответствующие молекулярным орбитальным неподделенным электронным парам. Эти молекулярные орбитали являются симметричной и антисимметричной комбинациями невзаимодействующих орбиталей  $p$ -типа атомов азота. Азогруппа в ДАК плоская и может существовать в виде цис- и транс- конфигурациях (рис.1.1.22 а,б).

Результаты расчетов некоторых свойств ДМАЭМА-ИПИ, ДАК таких как, значения зарядов на атомах, длин и порядков связей приведены в таблице 1.1.6. При рассмотрении диаграммы распределения зарядов на атомах ДАК выяснилось, что азоты у нитрильных групп являются более электроно отрицательными, чем азоты в  $-N_1=N_2-$ , следовательно их донорная способность сильнее по сравнению с азотом  $N_1, N_2$  в диазогруппе. Однако, при приближении мономерной соли к ДАК донорно-акцепторная связь не образуется.

Исследование пространственных изменений, происходящих при взаимодействии ДМАЭМА-ИПИ с ДАК показали, что при приближении ДМАЭМА-ИПИ к транс конфигурации ДАК отсутствует перекрывание между парами граничных молекулярных орбит (МО) указанных компонентов. Следовательно, этот путь

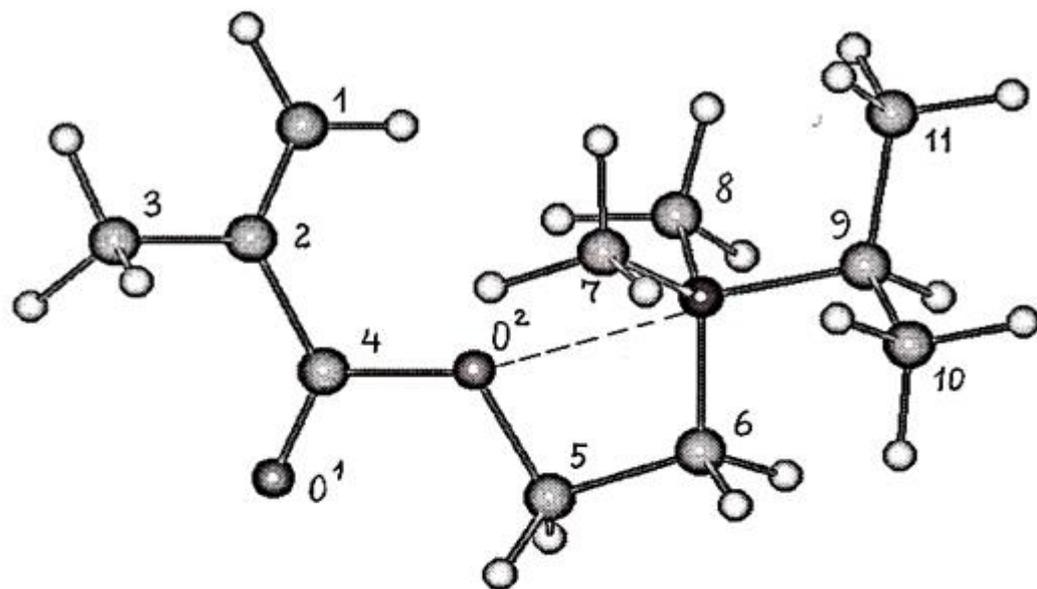
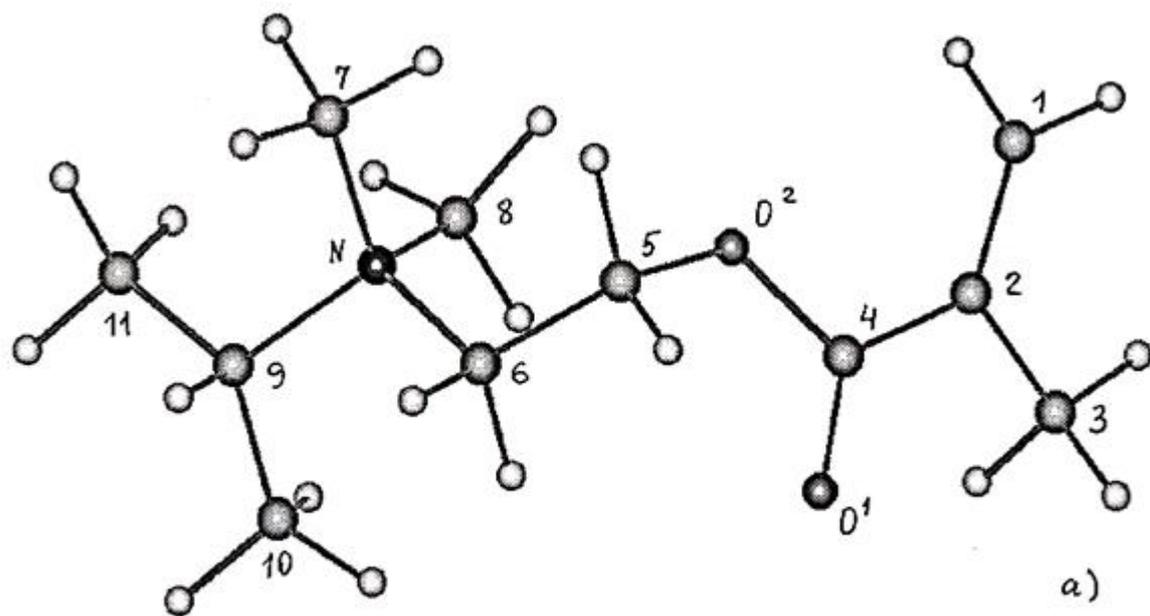
приближения невыгоден из-за того, реакции взаимодействия препятствует наличие пространственных затруднений у партнеров, т.е. силы отталкивания молекул оказываются сильнее их сил притяжения. Наоборот, при приближении ДМАЭМА-ИПИ с цис-конфигурацией ДАК, обеспечивается наилучшее перекрывание граничных МО взаимодействующих фрагментов в пространстве. Это ведет к стабилизации комплекса в виде шести членного циклического строения (рис.1.1.23). Из рисунка видно, что донорно-акцепторная связь образуется при участии  $\text{CH}_2=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  групп мономерной соли ДМАЭМА-ИПИ и неподеленной пары электронов двух атомов ( $-\text{N}_1=\text{N}_2-$ ) азота инициатора. При этом в структуре молекулы ДАК не происходит существенных изменений.

Анализ полученных данных по общей зарядовой плотности показывает, что основные изменения в распределении электронной плотности при комплексообразовании происходит в области атомов  $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_4$  мономера и  $\text{N}_1, \text{N}_2$  инициатора (табл.1.1.7). Сопоставлением приведенных данных можно видеть, что на атоме азота (N) появляется небольшой положительный заряд. Образование комплекса сопровождается передачей  $\sim 0,06$  ед. заряда от атома азота  $\text{N}_1$  молекулы ДАК к молекуле ДМАЭМА-ИПИ, следовательно, донором является инициатор, а акцептором мономерная соль. Передача заряда от молекулы ДАК к молекуле ДМАЭМА-ИПИ хотя и наблюдается но, судя по расчетным данным, величина этого заряда невелика, что свидетельствует о недостаточной прочности возникающих донорно-акцепторных связей.

Таблица 2.1.7

Значение зарядов на некоторых атомах в исходных молекулах и в комплексе ДМАЭМА·ИПИ-ДАК

Компоненты	Значения зарядов на атомах, Эв					
	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_4$	$\text{O}_1$	$\text{N}_1$	$\text{N}_2$
ДАК	-	-	-	-	-0,014	-0,014
ДМАЭМА·ИПИ	-0,098	-0,138	0,416	-0,294	-	-
ДМАЭМА·ИПИ-ДАК	-0,027	-0,195	0,125	-0,183	0,047	0,088



6)  
 Рис.1.1.21. Квантово-химические расчеты геометрического строения  
 ДМАЭМА•ИПИ в виде плоской (а) и циклической (б)  
 конфигураций.

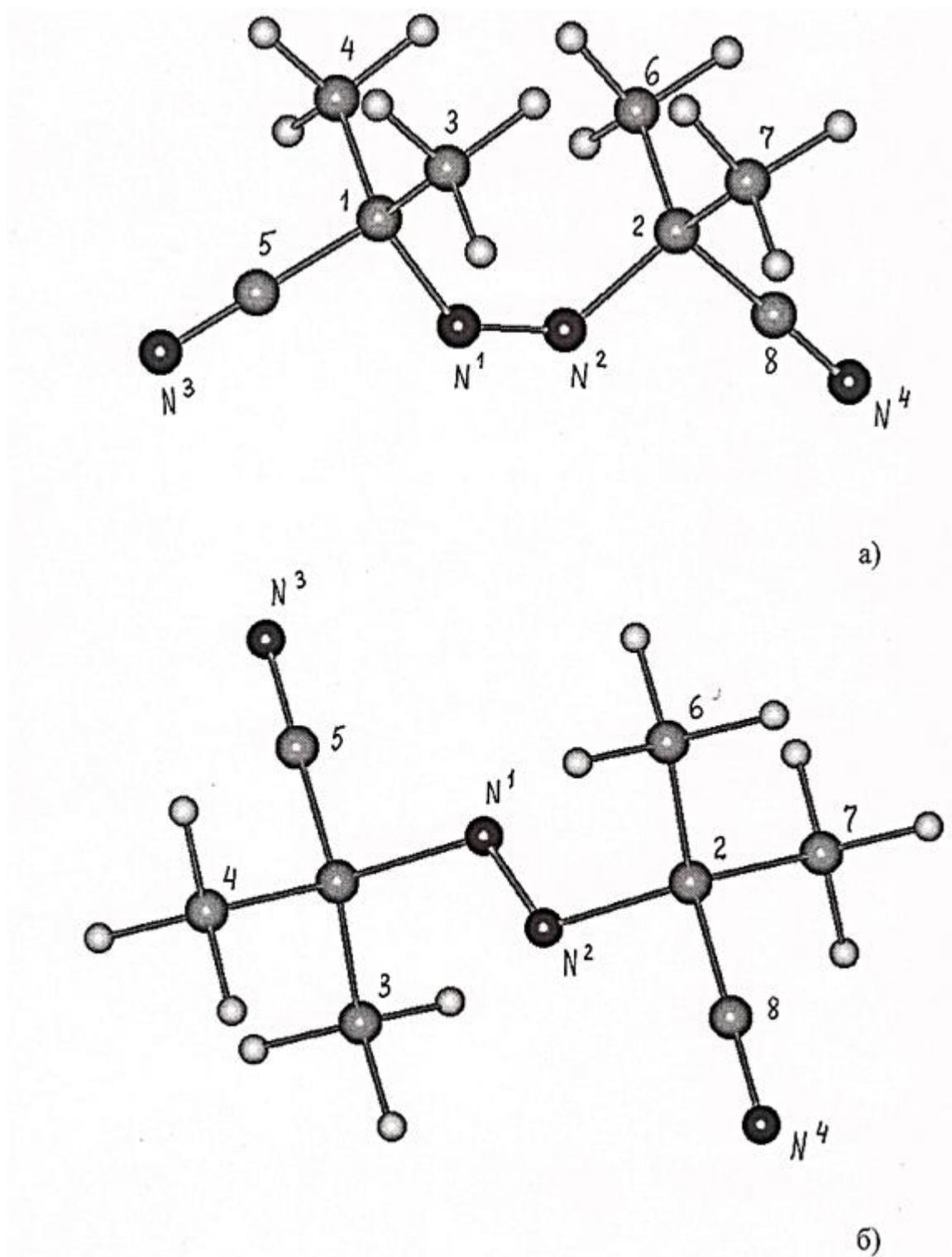
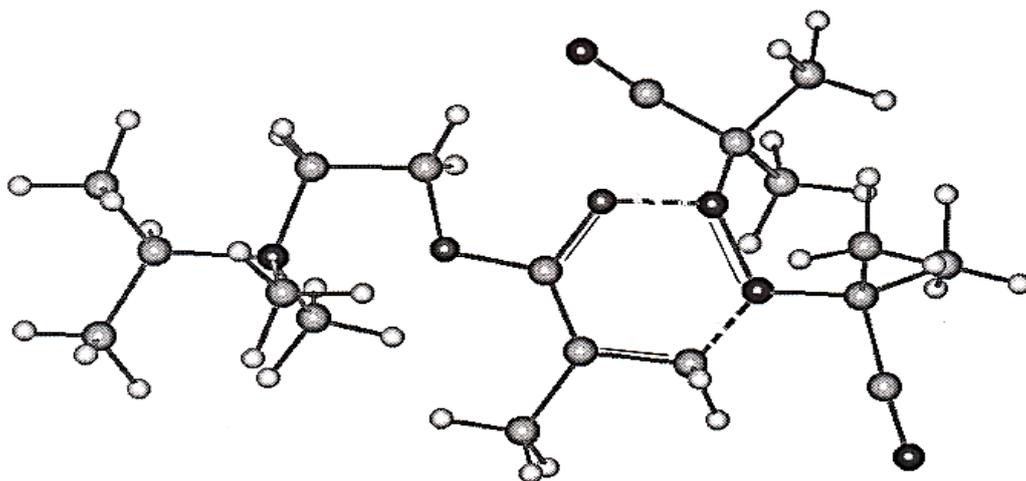


Рис 1.1.22. Квантово-химические расчеты геометрического строения ДАК в виде цис- (а) и транс- (б) конфигураций.

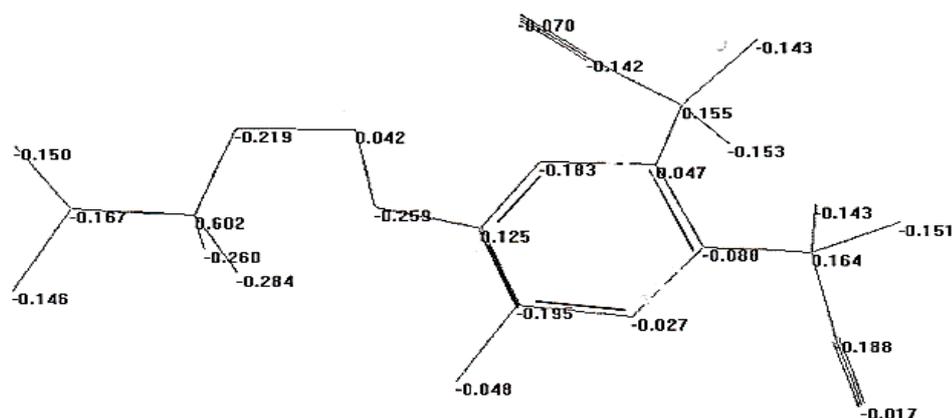
Таблица 1.1.6

Электронные характеристики мономерной четвертичной соли и инициатора ДАК.

Параметр	ДМАЭМА•ИПИ		Параметр	ДАК	
	циклический	плоский		транс-	цис-
Заряды на атомах, ат. ед.					
Q(C <sub>1</sub> )	-0,098	-0,052	Q(C <sub>1</sub> )	0,145	0,112
Q(C <sub>2</sub> )	-0,138	-0,159	Q(C <sub>2</sub> )	0,145	0,112
Q(C <sub>3</sub> )	-0,071	-0	Q(C <sub>3</sub> )	-0,131	-0,146
Q(C <sub>4</sub> )	0,416	0,425	Q(C <sub>4</sub> )	-0,131	-0,146
Q(O <sub>1</sub> )	-0,294	-0,353	Q(C <sub>5</sub> )	-0,155	-0,154
Q(O <sub>2</sub> )	-0,362	-0,302	Q(C <sub>6</sub> )	-0,131	-0,146
Q(C <sub>5</sub> )	0,076	0,077	Q(C <sub>7</sub> )	-0,131	-0,146
Q(C <sub>6</sub> )	-0,222	-0,255	Q(C <sub>8</sub> )	-0,155	-0,154
Q(N <sup>+</sup> )	0,608	0,579	Q(N <sub>1</sub> )	-0,057	-0,014
Q(C <sub>7</sub> )	-0,264	-0,246	Q(N <sub>2</sub> )	-0,057	-0,014
Q(C <sub>8</sub> )	-0,274	-0,246	Q(N <sub>3</sub> )	-0,045	-0,037
Q(C <sub>9</sub> )	-0,168	-0,149	Q(N <sub>4</sub> )	-0,045	-0,037
Q(C <sub>10</sub> )	-0,150	-0,151			
Q(C <sub>11</sub> )	-0,147	-0,149			
Длины связей, А°					
R(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	1,3333	1,3364	R(C <sub>1</sub> C <sub>3</sub> )	1,5333	1,5306
R(C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )	1,4857	1,4875	R(C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> )	1,5333	1,5306
R(C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	1,4872	1,4832	R(C <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	1,4683	1,4715
R(C <sub>4</sub> -O <sub>1</sub> )	1,2045	1,2119	R(C <sub>5</sub> N <sub>3</sub> )	1,1582	1,1574
R(C <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> )	1,4026	1,3888	R(C <sub>1</sub> N <sub>1</sub> )	1,5099	1,5093
R(O <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	1,4221	1,409	R(N <sub>1</sub> N <sub>2</sub> )	1,2195	1,2048
R(C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1,5218	1,5371	R(N <sub>2</sub> C <sub>2</sub> )	1,5099	1,5093
R(C <sub>6</sub> -NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	1,5309	1,536	R(C <sub>2</sub> C <sub>6</sub> )	1,5333	1,5306
R(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -C <sub>7</sub> )	1,5167	1,5176	R(C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> )	1,5333	1,5306
R(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -C <sub>8</sub> )	1,5171	1,514	R(C <sub>2</sub> C <sub>8</sub> )	1,4683	1,4715
R(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -C <sub>9</sub> )	1,5951	1,567	R(C <sub>8</sub> N <sub>4</sub> )	1,1582	1,1574
R(C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1,5246	1,5244			
R(C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> )	1,5235	1,5236			
Порядок связей, ат. ед.					
q(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	1,9245	1,9049	q(C <sub>1</sub> C <sub>3</sub> )	0,96764	0,96657
q(C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )	0,99	0,9915	q(C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> )	0,96764	0,96657
q(C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	0,93645	0,95533	q(C <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	0,95282	0,95454
q(C <sub>4</sub> -O <sub>1</sub> )	1,9158	1,8536	q(C <sub>5</sub> N <sub>3</sub> )	2,9215	2,9221
q(C <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> )	0,90874	0,94389	q(N <sub>1</sub> N <sub>2</sub> )	1,9952	2,0455
q(O <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	0,94661	0,97939	q(N <sub>2</sub> C <sub>2</sub> )	0,93782	0,9057
q(C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0,9732	0,96211	q(C <sub>2</sub> C <sub>6</sub> )	0,96764	0,96657
q(C <sub>6</sub> -NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	0,95861	0,94987	q(C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> )	0,96764	0,96657
q(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -C <sub>7</sub> )	0,97127	0,97264	q(C <sub>2</sub> C <sub>8</sub> )	0,95282	0,95454
q(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -C <sub>8</sub> )	0,97265	0,97487	q(C <sub>8</sub> N <sub>4</sub> )	2,9215	2,9921
q(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -C <sub>9</sub> )	0,92093	0,920714			
q(C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0,99071	0,98926			
q(C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> )	0,99082	0,99003			



а)

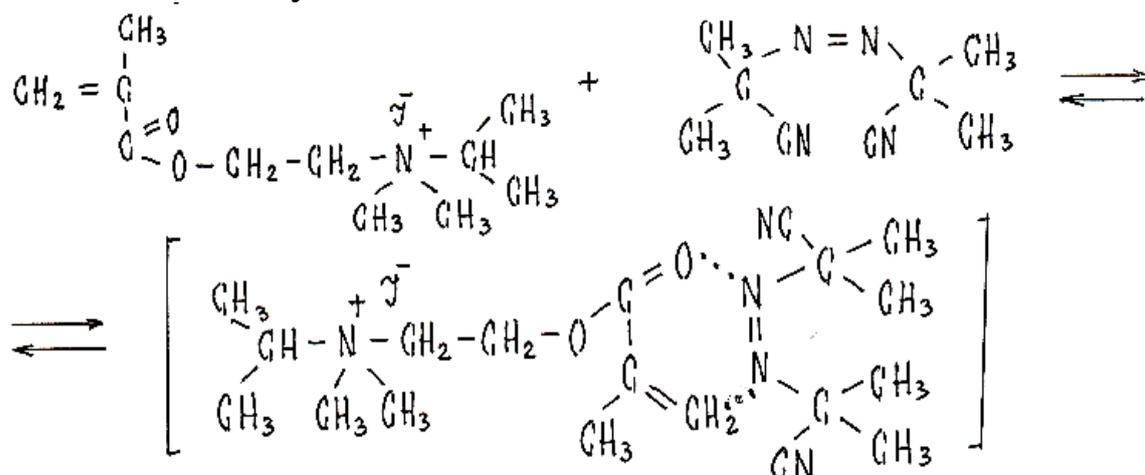


б)

**Рис1.1.23. Квантово-химические расчеты геометрического (а) и электронного (б) строения донорно-акцепторного комплекса между ДМАЭМА-ИПИ и ДАК**

Установлено, что при комплексообразования наблюдается небольшое увеличение длин межатомных связей по сравнению с длинами связей в исходных молекулах мономерной соли и инициаторов. Увеличение длины связей может быть вызвана существенным перераспределением зарядов на атомах образующегося комплекса в связи с переносом заряда с донора на акцептор, а также нарушением дополнительного  $\pi$ -взаимодействия, которое имеет место в исходной молекуле ДМАЭМА-ИПИ. На основании полученных в данной работе экспериментальных исследований и с учетом квантово-химических расчетов образование

донорно-акцепторного комплекса между ДМАЭМА-ИПИ и ДАК можно описать следующей схемой:



Для изучения строения и реакционной способности образующихся свободных радикалов после распада указанного комплексного соединения применен метод спиновых ловушек. В качестве спиновой ловушки использовано N,N-диметил-п-нитрозоанилин (ДМНА). Спектры ЭПР аддуктов "ДАК-ДМНА" (1), "ДМАЭМА-ИПИ-ДАК-ДМНАМ" (2) в целом по характеру идентичны со спиновой ловушкой ДМНА, т.е. форма сигнала всех указанных систем представляет собой триплет. Сравнение спектров ЭПР наблюдаемых систем во времени показывает, что интенсивность сигналов в системе (1) сначала резко возрастает и через 20-30 минут проходит через максимум и уменьшается (рис.1.1.24). Как видно из рисунка интенсивность сигналов системы (1) более резкая и высота максимума по сравнению с (2) в два раза больше. Это явление объясняется тем, что реакция в системе N,N- диметил-п-нитрозоанилина с инициатором начинается сразу, а в (2) требуется промежуток времени для диссоциации образующегося комплекса ДАК с мономерной четвертичной солью N,N-диметиламиноэтилметакрилата с изопропил йодистым на короткоживущие радикалы, взаимодействующие со спиновой ловушкой. Отсюда и меньшая высота максимума на кривой 2 рис.1.1.24, поскольку определенная часть радикалов уже успела рекомбинироваться.

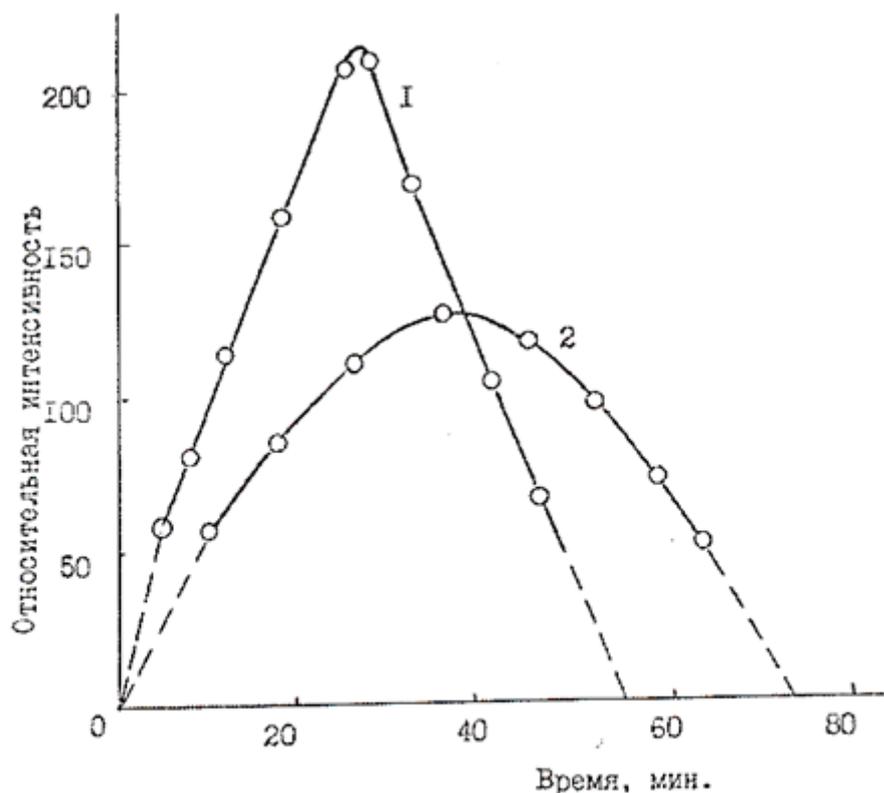
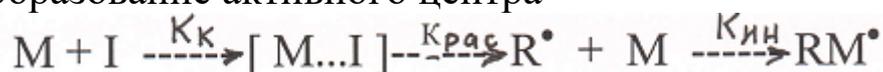


Рис.1.1.24. Зависимость изменения относительной интенсивности ЭПР-спектров систем "ДАК-ДМНА" (1) и (2) "ДМАЭМА.ИПИ-ДАК-ДМНА" от времени.

Изучение формы сигналов системы во времени показывает, что триплетная форма сигналов трехкомпонентной системы (2) меняется с расширением. Эти данные позволяют предполагать, что при распаде комплекса мономерной четвертичной соли ДМАЭМА-ИПИ-ДАК образуются как мономерные, так и диметилцианметильные радикалы. Образующиеся свободные радикалы являются первичными активирующими центрами, что вызывают полимеризацию мономерной четвертичной соли при умеренных температурах.

На основании полученных результатов и литературных источников предполагаемая кинетическая схема комплексно-радикальной полимеризации синтезированных мономерных четвертичных солей аминоклакрилатов в присутствии инициатора в среде органических растворителей при умеренных температурах может быть записана в следующем виде:

I- стадия: образование активного центра



где: M - мономерная четвертичная соль; I - инициатор;

[M...I] - молекулярный комплекс,

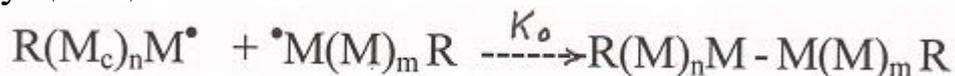
R- - активный центр, радикальной природы.

K<sub>рас</sub> - константа распада комплекса.

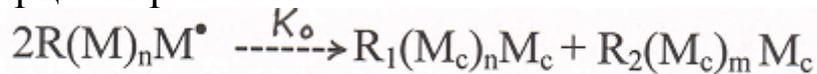
II- стадия: реакция роста цепи - взаимодействие активного центра с молекулами мономера



III— стадия: реакция обрыва цепи протекает путем рекомбинации двух растущих цепей



или диспропорционирования



В соответствии с приведенной выше схемой запишем выражение для скорости реакции инициирования:

$$V_{ин} = K_{ин} [M] [I] \quad (1)$$

где K<sub>ин</sub> - константа реакции инициирования.

Уравнение реакции роста цепи:

$$V_p = K_p [M_c] [R^{\bullet}] \quad (2)$$

где K<sub>p</sub> - константа скорости роста.

При соударении двух растущих макрорадикалов скорость реакции обрыва цепи пропорциональна квадрату их концентрации

$$V_o = K_o [R^{\bullet}]^2$$

где [R<sup>•</sup>] - стационарная концентрация свободных радикалов.

При условии стационарного состояния скорость возникновения радикалов равна скорости их гибели:

$$V_{ин} = V_o = K_{ин} [M_c] [i] = K_o [R^{\bullet}]^2 \quad (4)$$

Концентрация свободных радикалов из (4) имеет вид:

$$[R^{\bullet}] = \left[ \frac{K_{ин}}{K_o} \right]^{0,5} [M_c]^{0,5} [I]^{0,5} \quad (5)$$

Постановка значения  $[R\cdot]$  в уравнение для скорости радикальной полимеризации дает следующее:

$$V_{\Pi} = K_p [M_c] [R\cdot]$$

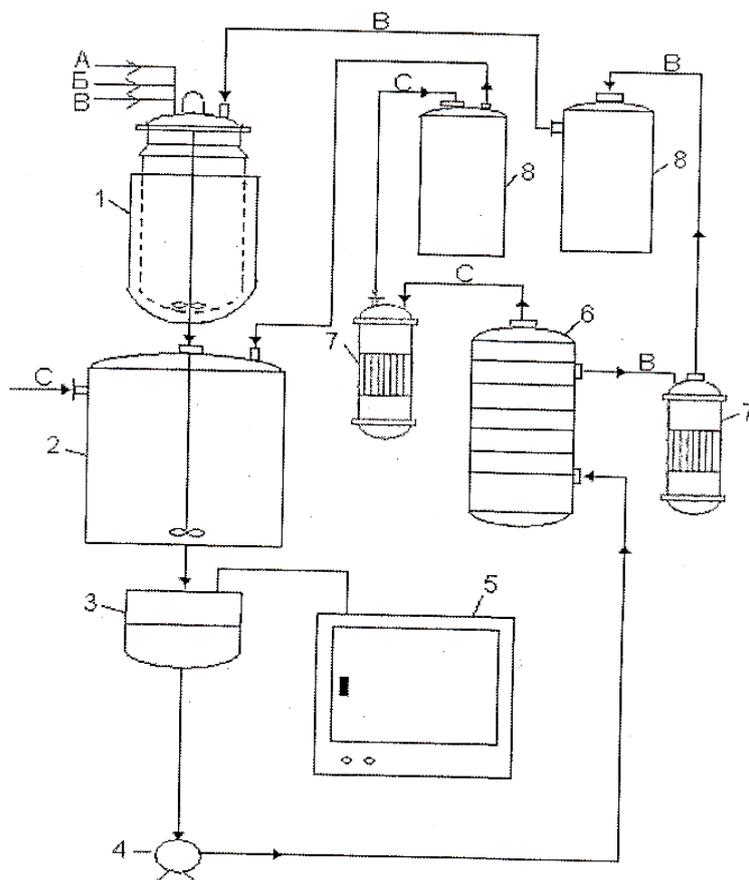
тогда

$$V_{\Pi} = \frac{K_p}{[K_0]^{0,5}} [K_{ин}]^{0,5} [M_c]^{1,5} [I]^{0,5} \quad (6)$$

Как видно, полученное расчетным путем кинетическое уравнение указанной полимеризации совпадает с экспериментальными результатами.

С учетом полученных результатов, разработанная технология получения полимерных четвертичных аммониевых солей N,N-диметил-аминоэтилметакрилата с галогенсодержащими соединениями методом комплексно-радикальной полимеризации приведена на рис.1.1 .25.

Мономерная четвертичная соль, инициатор и растворитель загружаются в реактор со смесителем 1, где перемешивают в течение 1 часа, при остаточном давлении 8-10 мм.рт.ст. и выдерживают при температуре 293К 6 часов. После этого реакционный раствор поступает в емкость с мешалкой 2, где осаждается ацетоном. Раствор в емкости выдерживают в течение 1 часа для полного осаждения. После осаждения раствор направляется в нутч-фильтр 3 на фильтрацию. Отделенный от раствора полимер отправляется на сушку в вакуум-сушильный шкаф 5, где при остаточном давлении 10-15 мм.рт.ст. высушивается до постоянной массы в течение 6 часов. Сухой полимер отправляется на стол упаковки. А отделенный от полимера раствор с помощью насоса 4 поступает в вакуум-перегонный аппарат 6, где растворитель отделяется от ацетона и подается в приемник 7. Очищенные реагенты могут повторно использоваться по назначению в технологическом процессе.



**Рис.1.1.25. Технологическая схема получения полимерных четвертичных солей на основе *N,N*-диметиламиноэтилметакрилата с галогенсодержащими соединениями методом комплексно-радикальной полимеризации.**

**1-реактор с смесителем; 2-емкость; 3-нутч-фильтр; 4-насос; 5-вакуум-сушильный шкаф; 6-вакуум перегонный аппарат; 7-холодильник; 8-приемник. А - мономерная четвертичная соль, В-инициатор, В-растворитель, С- ацетон.**

Для сравнения кинетических особенностей комплексно-радикальной и свободно радикальной полимеризации изучена полимеризация ДМАЭМА-ИПИ и при 333К. Исследование влияния концентрации мономерной четвертичной соли ДМАЭМА-ИПИ и инициатора ДАК показывают, что порядок реакции по концентрации инициатора имеет 0,5, а по концентрации мономерной четвертичной соли первый порядок, суммарная энергия активации реакции равна 95,4 кДж/моль, что в два раза больше, чем при комплексном иницировании реакции. Эти данные показывают, что полимеризация ДМАЭМА-ИПИ при 333К подчиняется к обычным закономерностям свободно-радикальной полимеризации.

Таким образом, впервые показана возможность осуществления регулируемой комплексно-радикальной полимеризации ряда синтезированных мономерных четвертичных аммониевых солей при температурах 293-313К. Исследовано влияние различных факторов на процесс полимеризации: природы растворителей, концентрации мономера и инициатора и температуры. Определены порядки реакции по мономерной соли, инициатору, суммарная энергия активации процесса полимеризации, отношение констант скоростей реакции роста и обрыва цепей. Методами ИК, УФ, ЯМР спектроскопии показано образование в условиях реакции полимеризации донорно-акцепторного комплекса между мономерной четвертичной солью и инициатором. Определен состав комплекса, вычислены константа равновесия, коэффициент экстинкции и термодинамические параметры реакции комплексообразования. Квантово-химическим методом определена молекулярная и энергетическая диаграмма комплексного соединения. Предложена схема реакции образования и распада донорно-акцепторного комплекса.

## **1.2. Сополимеризации аммониевых мономеров N,N-диметил-диэтиламиноэтилметакрилата с N-винилпирролидоном, акрилонитрилом**

Вследствие широкого диапазона и весьма необычного сочетания практически ценных свойств N-винилпирролидон привлекает внимание многих исследователей.

Сополимеризация аммониевых мономеров на основе йодистого изопропила и моноiodуксусной кислоты N,N-диметиламиноэтилметакрилата с N-винилпирролидоном проводилась в среде органических растворителей при температурах 293-313К, в присутствии инициатора ДАК. Для проведения реакции в гомогенной среде с максимальной скоростью для обеих солей в качестве растворителя использовали диметилсульфоксид.

Химический состав и структура полученных сополимеров исследовались методами элементного анализа и ИК спектроскопией. В ИК спектрах сополимеров обнаружены полосы поглощения в области  $3400-3500\text{ см}^{-1}$ , характерные для четвертичной аммониевой группы ( $\text{N}^+ \text{J}^-$ ), при  $1730$  и  $1040\text{ см}^{-1}$  относящиеся к валентным колебаниям сложноэфирной группы и полоса поглощения в области

1660 см<sup>-1</sup>, отвечающие валентным колебаниям карбонила пирролидонового цикла. Полосы поглощения валентных колебаний двойной связи отсутствуют и это показывают о том, что реакция происходит с раскрытием двойной связи мономеров.

Для определения влияния состава исходной смеси мономеров на состав образующихся сополимеров реакцию проводили при различных мольных соотношениях сополимеров (табл.1.2.1). Исследования показали, что с увеличением содержания мономерной соли в исходной смеси увеличивается скорость сополимеризации и степень превращения сополимеров.

Диаграмма состава сополимеров показала наличие азеотропной точки для ДМАЭМА-ИПИ-ВП и ДМАЭМА-ЙУК-ВП, ниже которой образующийся сополимер обогащается первым компонентом и выше которой он обогащается вторым компонентом (рис. 1.2.1.)

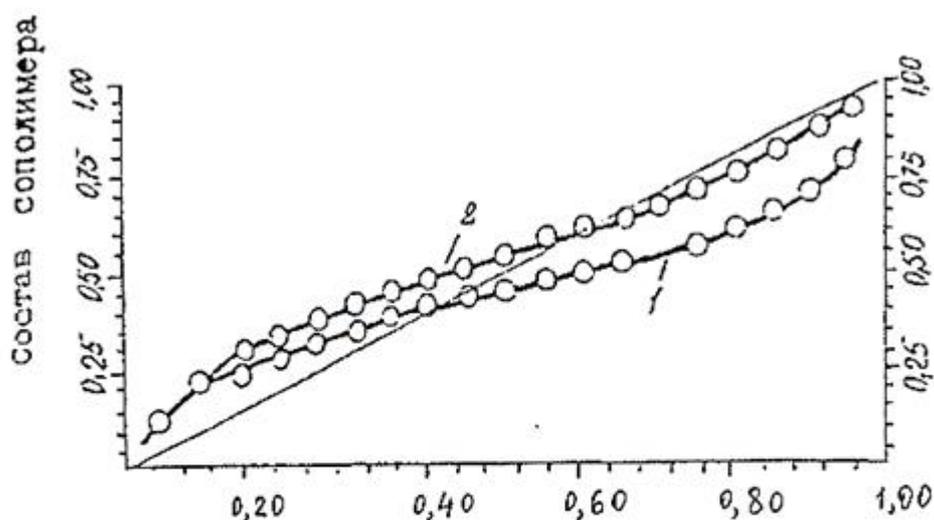
Таблица 1.2.1

**Влияние исходного соотношения мономеров на состав сополимеров**

(T=303 K ; ДАК = 0,004 моль/с ; M<sub>2</sub>= N-винилпирролидон; ДМСО; t=1,5ч )

Исходное соотношение		Содержан йода, %	Выход, %	Состав сополимера	
M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>			моль. доли	
I	2	3	4	5	6
Сополимер ДМАЭМА-ИПИ-ВП					
0,10	0,90	15,0	3,1	0,19	0,82
0,25	0,75	23,6	4,3	0,34	0,66
0,50	0,50	28,8	6,4	0,49	0,51
0,75	0,25	31,1	8,7	0,58	0,42
0,90	0,10	34,2	10,1	0,72	0,28
Сополимер ДМАЭМА-ЙУК-ВП					
0,10	0,90	11,2	4,2	0,17	0,13
0,30	0,70	17,5	5,8	0,43	0,57
0,50	0,50	19,3	7,2	0,58	0,42
0,70	0,30	20,1	8,9	0,66	0,34
0,90	0,10	21,4	10,2	0,80	0,20

Значение константы сополимеризации, вероятности распределения звеньев мономеров в цепи вычислены по методу конечной модели (табл.1.2.2). Значения факторов активности  $Q$  и полярности  $e$  вычислены с использованием уравнения Алфрея и Прайса [174]. Из таблицы 2.2.2 видно, что константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  для ДМАЭМА-ИПИ-ВП и ДМАЭМА-ЙУК-ВП меньше единицы, это свидетельствует о том, что образующийся радикал легче реагирует с "чужим" мономером, чем своим. Видно, что значения констант сополимеризации и параметров  $Q$  и  $e$  разные для обеих систем, что указывает на влияние природы алкильных заместителей у азота на реакционную способность мономерных солей. Различие в полярности ДМАЭМА-ИПИ, ДМАЭМА-ЙУК и ВП обуславливает возможности чередования звенья компонентов в процессе сополимеризации.



Начальный мономерный состав мол.доли  
 Рис. 1. 2.1. Зависимость состава сополимера ДМАЭМА-ИПИ (1) и ДМАЭМА-ЙУК (2) с N-винилпирролидоном от исходного мономерного состава

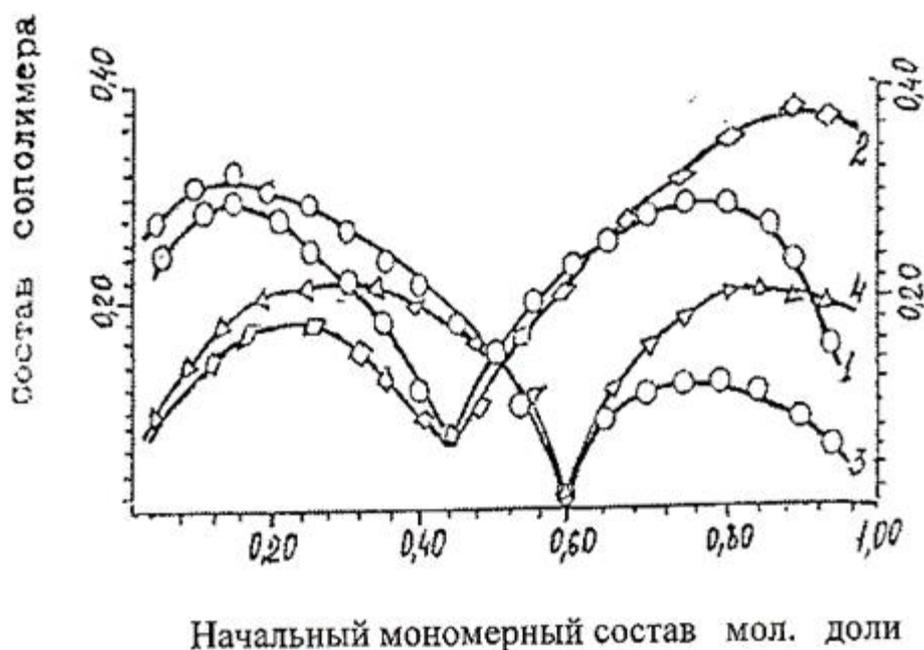


Рис. 1.2. 2. Зависимость дисперсии сополимеров ДМАЭМА.ИПИ и ДМАЭМА.ЙУК (3,4) с N-винилпирролидоном от исходного мономерного состава

Таблица 1.2.2.

**Параметры сополимеризации ДМАЭМА-ИПИ и ДМАЭМА-ЙУК с ВП.**

Состав	$r_1$	$r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	$r_1/r_2$	$Q_2$	$e_2$
ДМАЭМА-ИПИ-ВП	0,56	0,34	1,7	2,9	0,19	0,32	0,15
ДМАЭМА-ЙУК-ВП	0,16	0,35	6,2	2,8	0,056	0,13	0,56

Графики зависимости дисперсии состава сополимеров от начального мономерного состава показывают, что в азеотропной точке дисперсия приближается к минимуму (рис.1.2.2). Вероятность образования диадных последовательностей типа  $-m_1-m_2$  или  $-m_2-m_1$  происходит в достаточно широком диапазоне (0,35-0,75 моль.доли) состава мономеров (рис.1.2.3, 1.2.4.), вероятности звеньев  $-m_1-$

$m_1$  или  $m_2$  очень значительны и превышает значение 0,5 для системы ДМАЭМА-ИПИ-ВП, а для ДМАЭМА-ЙУК-ВП 0,6 при большом содержании одного из мономеров. График зависимости вероятности образования триадных последовательностей от соотношения сомономерного состава также показывает, что ось симметричности соответствует азеотропному составу (рис. 1.2.5, 1.2.6). Графики зависимости дисперсии состава сополимеров от начального мономерного состава показывают, что в азеотропной точке дисперсия приближается к минимуму (рис. 1.2.2). Вероятность образования диадных последовательностей типа  $m_1$ - $m_2$  или  $m_2$ - $m_1$  происходит в достаточно широком диапазоне (0,35-0,75 моль.доли) состава мономеров (рис. 1.2.3, 1.2.4.), вероятности звеньев  $m_1$  или  $m_2$  очень значительны и превышает значение 0,5 для системы ДМАЭМА-ИПИ-ВП, а для ДМАЭМА-ЙУК-ВП 0,6 при большом содержании одного из мономеров. График зависимости вероятности образования триадных последовательностей от соотношения сомономерного состава также показывает, что ось симметричности соответствует азеотропному составу (рис. 1.2.5, 1.2.6).

Кинетические исследования зависимости скорости сополимеризации от суммарной концентрации мономера, инициатора и температуры показывают, что порядок реакции в системе ДМАЭМА-ИПИ-ВП, равен 0,5 и указывают на бимолекулярный обрыв цепи, (рис. 1.2.7., 1.2.8). Значение суммарной энергии активности, рассчитанное на основании данных температурной зависимости начальной скорости сополимеризации для ДМАЭМА-ИПИ составляет 51,6 кДж/моль (рис. 1.2.9). Следует отметить, что сополимеризация синтезированных мономерных солей N-винилпирролидоном полностью ингибируется в присутствии ТМПО и кислорода воздуха, что подтверждает радикальный механизм процесса.



рис. 1.2.3 Зависимость образования различных диад в сополимере ДМАЭМА-Сти с ВП от начального мономерного состава:  
 1 -  $m_1 - m_1$ ; 2 -  $m_1 - m_2 - m_2 - m_1$ ; 3 -  $m_2 - m_2$   
 мономерные звенья

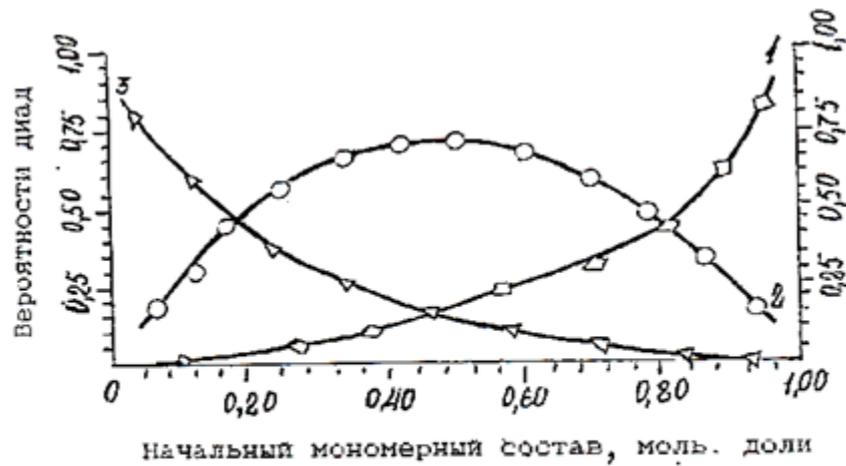


рис. 1.2.4. Зависимость образования различных диад в сополимере ДМАЭМА-ИВК с ВП от начального мономерного состава:  
 1 -  $m_1 - m_1$ ; 2 -  $m_1 - m_2 - m_2 - m_1$ ; 3 -  $m_2 - m_2$   
 мономерные звенья.



Рис. 1.2.5 Зависимость образования различных триад в сополимере ДМАЭМА·2ИП с ВП от начального мономерного состава:  
 1 -  $m_1 - m_1 - m_1$ ; 2 -  $m_2 - m_1 - m_1 + m_1 - m_1 - m_2$ ;  
 3 -  $m_1 - m_2 - m_1$ ; 4 -  $m_2 - m_2 - m_1 + m_1 - m_2 - m_2$ ;  
 5 -  $m_2 - m_1 - m_2$ ; 6 -  $m_2 - m_2 - m_2$ ; мономерные звенья.

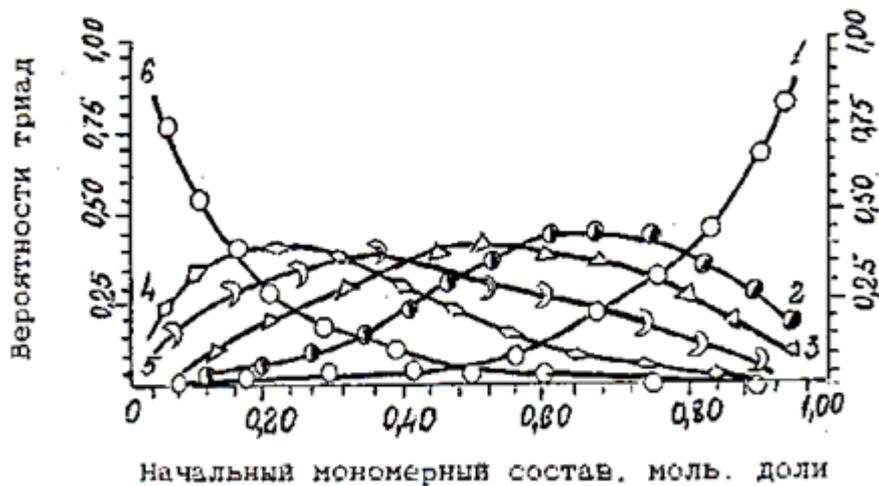


Рис. 1.2.6. Зависимость образования различных триад в сополимере ДМАЭМА·ИУК с ВП от начального мономерного состава:  
 1 -  $m_1 - m_1 - m_1$ ; 2 -  $m_2 - m_1 - m_1 + m_1 - m_1 - m_2$ ;  
 3 -  $m_1 - m_2 - m_1$ ; 4 -  $m_2 - m_2 - m_1 + m_1 - m_2 - m_2$ ;  
 5 -  $m_2 - m_1 - m_2$ ; 6 -  $m_2 - m_2 - m_2$ ; мономерные звенья.

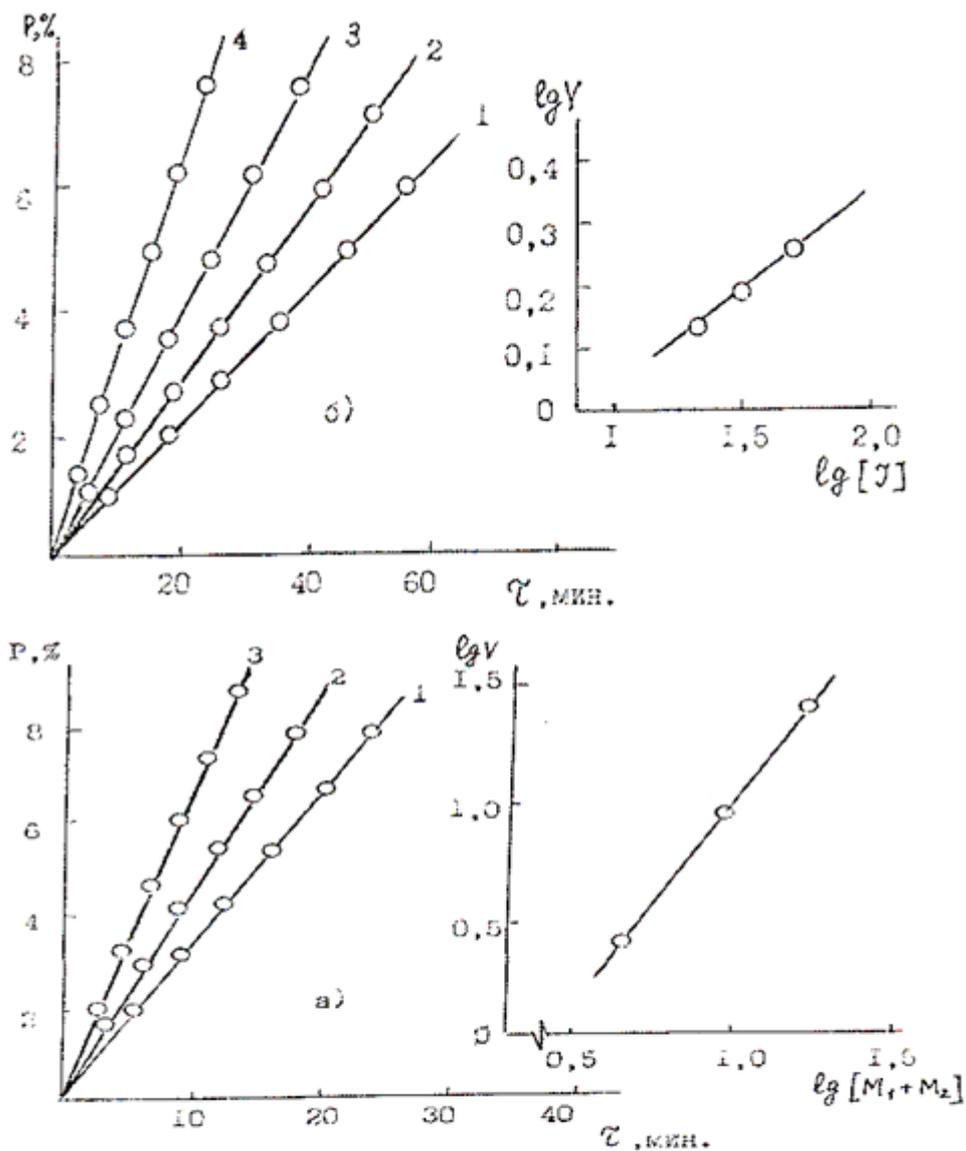


Рис. 127. Зависимость скорости реакции полимеризации от концентрации мономерной смеси (а) и инициатора (б),  $T=313\text{K}$ . а —  $[\text{ДМАЭМАЙУК}] = [\text{ВП}]$ , моль/л: 1-0,5; 2-1,0; 3-1,5;  $[\text{ДАК}] = 0,005$  моль/л. б —  $[\text{ДАК}]$  моль/л: 1-0,001; 2-0,0025; 3-0,0035; 4-0,005;  $[\text{ДМАЭМАЙУК}] = 0,5$  моль/л

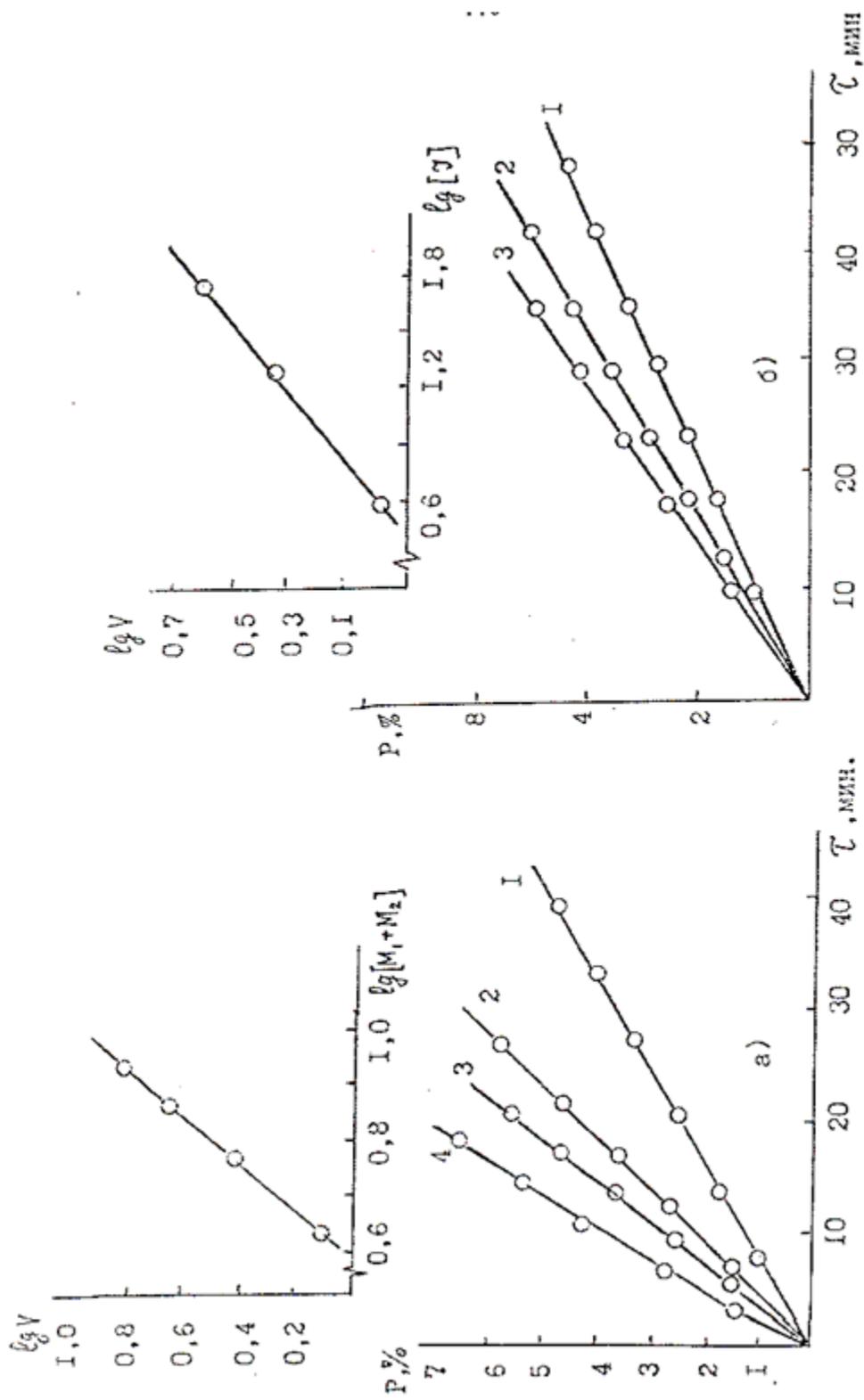


Рис. 12.8. Зависимость скорости реакции сополимеризации от концентрации мономерной смеси (а) и инициатора (б). а-[ДМАЭМА.ИПИ]= [ИП]=моль/л: 1-0,5; 2-1,0; 3-1,5; 4-2,0; [ДАК]= 0,005моль б-[ДАК]=0,001 (1), 0,003 (2), 0,005, [ДМАЭМА.ИПИ]= 1 моль/л. Т=313К в ДМСО.

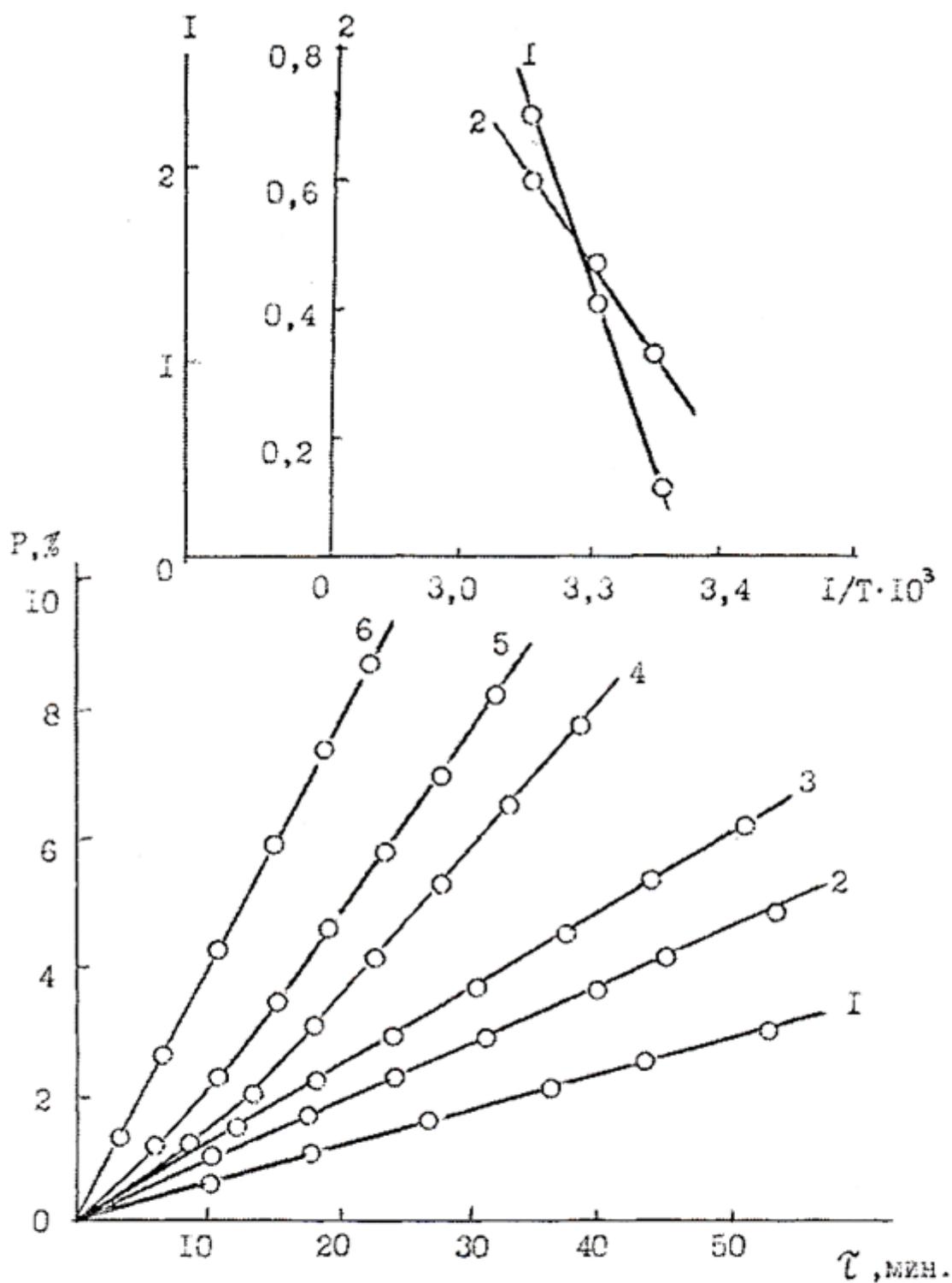


Рис.1.2.9. Зависимость скорости реакции сополимеризации ДМАЗМА-ИПИС ВП (1,2,3) и ДМЭМА-ЙУК с ВП (4,5,6) от температуры: 1,4 - 303К, 2,5 - 308К, 3,6 - 313К. [ДМАЭМА-ИПИ]=[ВП]= 1,0 моль/л, ДАК - 0,005 моль/л. [ДМАЭМА-ЙУК]=[ВП]- 0,5 моль/л, ДАК = 0,004 моль/л

Проблемы повышения гидрофильности, улучшение окрашиваемости полиакрилонитрильных волокон до настоящего времени остается актуальной [175-177]. В связи с этим изучалась сополимеризация акрилонитрила с йодистыми четвертичными солями диалкиламиноэтилакрилатов [178,179]. Выбор четвертичных солей объясняется тем, что наличие четвертичного азота в структуре сополимера должен способствовать повышению гидрофильности и улучшать окрашиваемость полученных продуктов.

Сополимеризация мономерных четвертичных солей ДМАЭМА-ИЭ, ДЭАЭМА-ИЭ с акрилонитрилом исследовалась dilatометрическим и гравиметрическим методами при относительно низких температурах (303-313 К) в присутствии ДАК в среде этилового спирта, диметилформамида и диметилсульфоксида. В этих условиях в этиловом спирте процесс протекает гетерогенно, а в других гомогенно. При гравиметрическом методе в одной серии опытов реакция проводилась с малыми степенями превращения - для расчета констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ , а в другой серии опытов - до глубокой степени конверсии, с целью изучения свойств синтезированных сополимеров. Для определения влияния соотношения исходных мономеров на состав образующихся сополимеров совместную полимеризацию мономерных четвертичных солей ДМАЭМА-ИЭ, ДЭАЭМА-ИЭ с акрилонитрилом проводили в широком диапазоне соотношений мономеров (табл.1.2.3).

Как показывает табл.1.2.3, как в случае сополимеризации N,N-диметиламиноэтилметакрилата и йодистого этила с акрилонитрилом, так и в случае сополимеризации N,N-диэтиламиноэтилметакрилата и йодистого этила с акрилонитрилом соотношения звеньев мономеров в сополимерах не соответствуют их соотношению в исходной смеси. Это смещение соотношения определяется различной реакционной способностью мономеров в процессе сополимеризации.

Таблица 1.2.3

**Зависимость состава сополимеров ДМАЭМА-ИЭ, ДЭАЭМА-ИЭ с акрилонитрилом ( $M_2$ ) от соотношения мономеров в исходной смеси. ДАК =  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $T=303$  К, ДМСО**

Исходное соотношение моль, доли		Содержание йода, %	Выход, %	Состав полимера моль, доли	
$M_1$	$M_2$			$m_1$	$m_2$
1	2	3	4	5	6
Сополимер ДМАЭМА-ИЭ - АН					
0,10	0,90	2,8	21,65	0,16	0,84
0,30	0,70	4,3	25,38	0,28	0,72
0,50	0,50	6,0	27,20	0,34	0,66
0,70	0,30	7,5	30,46	0,51	0,49
0,90	0,10	9,0	32,98	0,73	0,27
Сополимер ДЭАЭМА-ИЭ - АН					
0,10	0,90	2,2	23,76	0,22	0,78
0,30	0,70	4,0	27,92	0,33	0,68
0,50	0,50	5,5	30,50	0,41	0,59
0,70	0,30	7,8	32,90	0,54	0,46
0,90	0,10	10,0	34,70	0,69	0,31

На основании полученных экспериментальных данных и результатов таблицы построен график зависимости состава полимеров от исходного соотношения мономеров (рис.1.2.10). Определены константы относительных активностей для системы йодистый этил N,N-диметиламиноэтилметакрилата-акрилонитрил и йодистый этил N,N-диэтиламиноэтилметакрилата-акрилонитрил [180,181]. Они определялись на основе экспериментальных данных по сополимеризации указанных систем графическим решением дифференциального уравнения Файнмана-Росса (табл.1.2.4).

Таблица 1.2.4

**Значения констант сополимеризации, факторы активности (Q) и полярности (e) при сополимеризации мономерных четвертичных солей N,N-диметил-, диэтиламиноэтилметакрилата и йодистого этила с акрилонитрилом**

СИСТЕМА	$r_1$	$r_2$	$1/r_{11}$	$1/r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$Q_2$	$E_2$
ДМАЭМА-ИЭ-АН	0,20	0,80	1,25	0,16	6,20	1,05	2,55
ДЭАЭМА-ИЭ-АН	0,18	0,50	2,00	0,09	11,10	0,70	2,75

Согласно проведенным расчетам, константы сополимеризации и в двух случаях меньше единицы, что свидетельствует об образовании азеотропного состава. Это подтверждается и диаграммой состава сополимеров, которая соответствует случаю, когда  $r_1 < 1$  и  $r_2 < 1$  (рис.2.3.10). Образование азеотропного сополимера происходит для системы йодистый этил N,N-диметиламиноэтилметакрилата - акрилонитрил при содержании звеньев аммониевой соли 0,25 мол.доли в исходной смеси мономеров, а для системы йодистый этил N,N-диэтиламиноэтилметакрилат - акрилонитрил при содержании звеньев аммониевой соли 0,32 мол. доли. Результаты табл.1.3.4 также показывают, что величина произведения констант сополимеризации  $r_1 \cdot r_2 < 1$ , что оба типа образующихся полимерных радикалов значительно быстрее реагируют с чужим мономером, чем собственным. При этом в сополимере наблюдается склонность к эффекту чередования звеньев, причем для системы йодэтилат N,N-диэтиламиноэтилметакрилата-акрилонитрил эта тенденция выражена сильнее. Но при этом для обеих систем справедливо  $1/r_1 > 1/r_2$ , что показывает большую активность радикала четвертичных солей по отношению к акрилонитрилу и меньшую активность его в отношении собственного мономера.

На основании полученных значений констант сополимеризации по схеме Q-eАлфрея-Прайса вычислены факторы удельной активности  $Q_2$  и полярности продукта присоединения радикала  $e_2$  при известных факторах активности акрилонитрила  $Q_1=0,60$ ,  $e_1=1,20$  взятым из литературы [181]. Найденные значения  $Q$  и  $e$  для обеих мономерных четвертичных аммониевых солей намного больше, чем у акрилонитрила.

На основании найденных констант сополимеризации по формулам Уолла и Медведева определена предполагаемая структура сополимера, т.е. возможная вероятность образования различных последовательностей:  $-m_1-m_1$ ,  $-m_2-m_2$ ,  $-m_2-m_1$ ,  $-m_1-m_2$  в макромолекуле сополимера и суммарная длина звеньев (табл. 1.3.5) [174].

Из таблицы 1.2.5 видно, что при небольшом содержании акрилонитрила в исходной смеси вероятность образования звеньев  $-m_1-m_1$  больше, увеличении содержания акрилонитрила в исходной смеси в сополимере резко возрастает вероятность последовательностей  $-m_2-m_2$  в цепи и при 0,5 мол. доли акрилонитрила она почти в 5 раз превышает образование последовательностей  $-m_1-m_1$ . Азеотропные сополимеры в основной цепи содержат звенья  $-m_1-m_2$  и  $-m_2-m_1$ .

Для сравнения экспериментальных результатов с теоретическими данными использованы методы концевой и предконцевой модули (рис.1.2.11, 1.2.12). Сравнение двух диаграмм показывает, что диаграмма состава сополимеров найденная методом концевой модули, соответствует диаграмме, найденной экспериментальным путем, где также наблюдается образование азеотропного состава для обеих систем: ДМАЭМА-ЙЭ-АН 0,25:0,75 мольные доли и ДЭАЭМА-ЙЭ-АН -0,40:0,60 мольных долей. Вычисленные значения реакционной активности сомономеров по концевой модели очень близки к значениям  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ , найденные опытным путем (табл. 1.2.6).

Таким образом, можно сказать, что для определения возможных вариантов различных последовательностей звеньев в цепи сополимера для сополимеризации четвертичных солей йодистого этила N,N-диметил- и N,N-диэтиламиноэтилметакрилата с акрилонитрилом наиболее подходящей является "концевая модель". В связи с этим для сополимеризации этих систем построены графики зависимости дисперсии состава сополимера, вероятности образования диадных и триадных распределений звеньев в макромолекуле (рис.1.2.13-1.2.16).

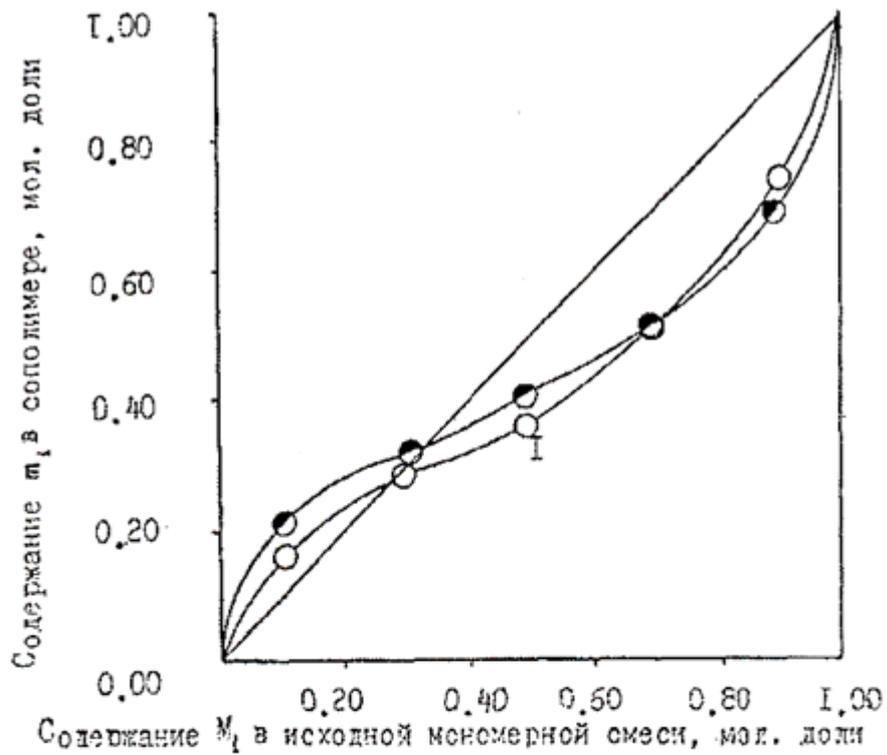


Рис. 1.2.10. Зависимость состава сополимеров йод этилат  $N,N$ -диметиламиноэтилметакрилата (1) и йод этилат  $N,N$ -диэтиламиноэтилметакрилата (2) с акрилонитрилом от исходного мономерного состава.

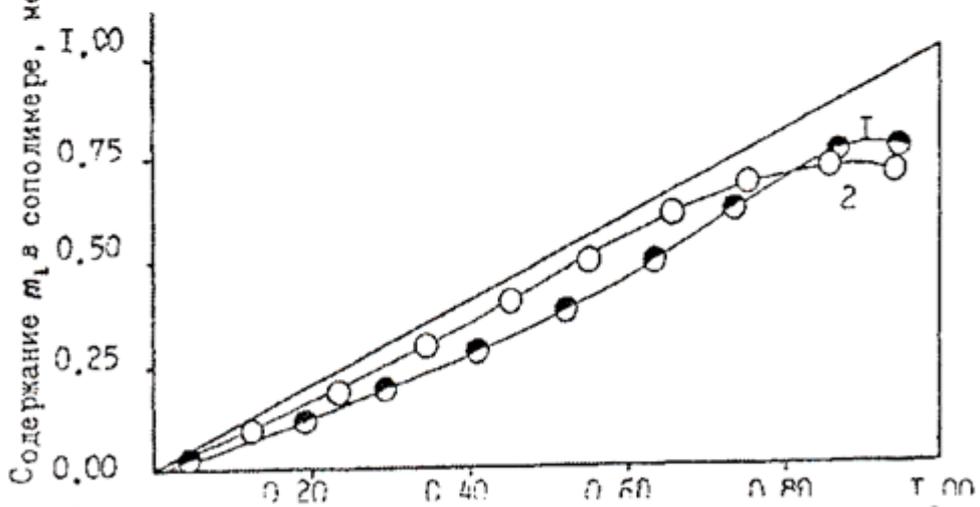
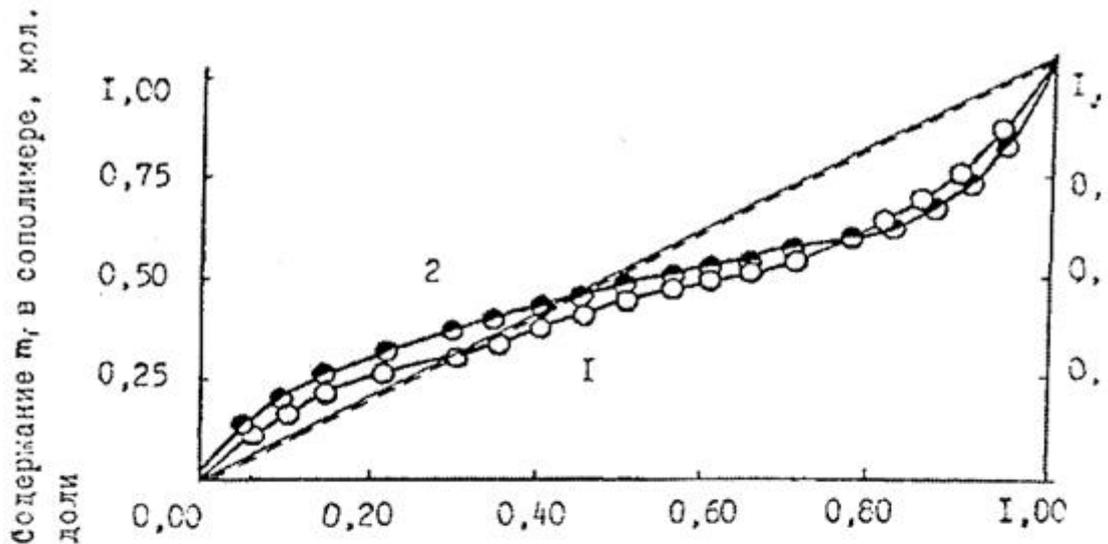


Рис. 1.2.11. Зависимость состава сополимера йод-этилат  $N,N$ -диметиламиноэтилметакрилата (1) и йод этилат  $N,N$ -диэтиламиноэтилметакрилата (2) с акрилонитрилом от исходного мономерного состава



Содержание  $M_1$  в исходной мономерной смеси, мольные доли

Рис. I.2.12. Зависимость состава сополимеров йод этилат N,N-диметиламинэтилметакрилата ( I ) и йод этилат N,N-диэтиламинэтилметакрилата ( 2 ) с акрилонитрилом от исходного мономерного состава

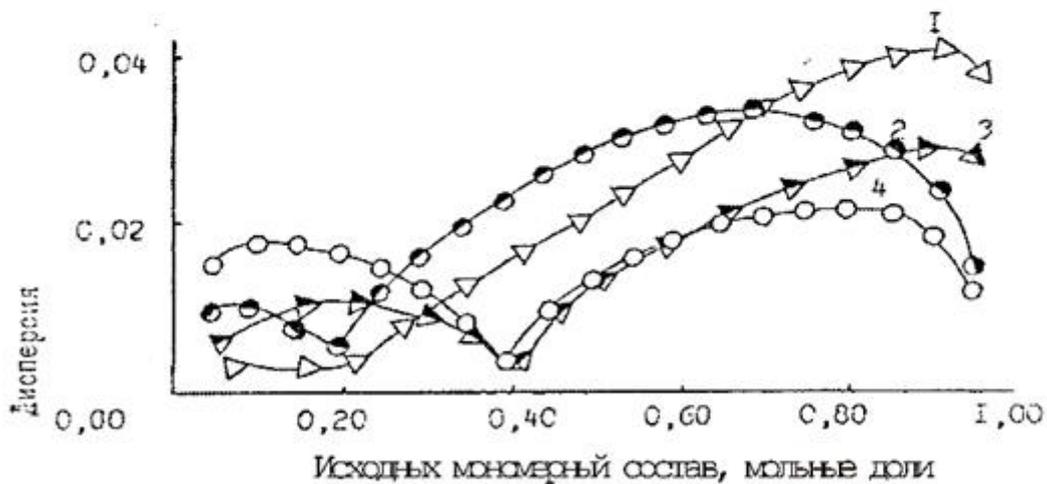


Рис. I.2.13. Зависимость дисперсии сополимеров йод этилат N,N-диметиламинэтилметакрилата с акрилонитрилом ( 1, 2 ) и йод этилат N,N-диэтиламинэтилметакрилата с акрилонитрилом ( 3, 4 ) от исходного мономерного состава: 1- йодэтилат N,N-диметиламинэтилметакрилата; 3 - йод этилат N,N-диэтиламинэтилметакрилата; 2, 4 - акрилонитрил.

График зависимости дисперсии в системах ДМАЭМА-ИЭ-АН, ДЭАЭМА-ИЭ-АН от исходного состава мономеров показывает схожую форму и имеет минимум ближе к азеотропной точке (рис.1.2.13).

Ход кривых диадных распределений мономеров в цепи сополимера, показывает, что с увеличением содержания мономерных четвертичных солей йодэтилатов  $N,N$ -диметил, диэтиламиноэтилметакрилата в системе вероятности образования их гомодиад  $-m_1-m_1$  (рис.1.2.14, кр. 1,4) возрастает, гомодиад акрилонитрила  $-m_2-m_2$  уменьшается (рис.1.2.14, кр. 2,5), а гетеродиад  $-m_1m_2$  проходит через максимум (рис.1.2.14, кр.3,6). Кривые образования триадных распределений в молекуле сополимера также подтверждают, что при большом содержании одного из компонентов в исходной смеси рост цепи происходит с образованием гомотриад  $-m_1-m_1-m_1$  или  $-m_2-m_2-m_2$  доли чередующихся триад имеют экстремальную зависимость с максимум (рис.1.2.15, 1.2.16). Эти данные указывают на относительную гомогенность сополимеров по составу и равномерное распределение звеньев сомономеров по цепям сополимеров.

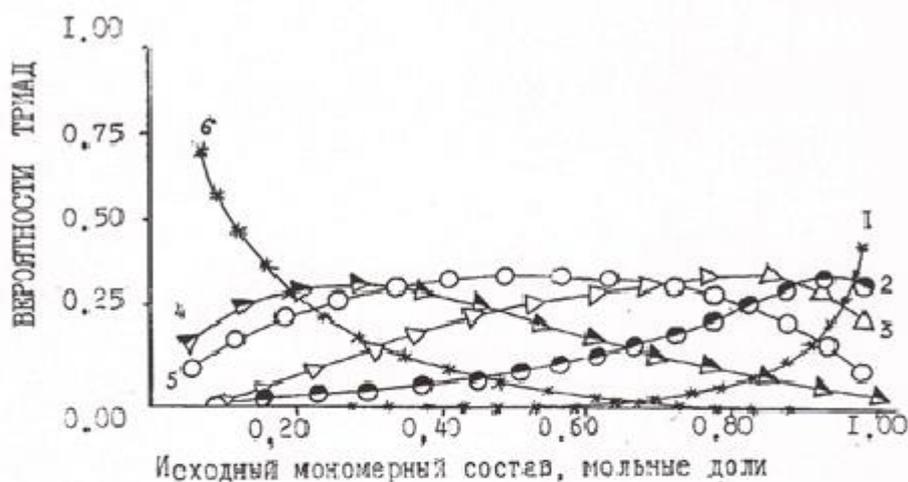


Рис 1.2.15 Зависимость вероятности триадных распределений в сополимере йод этилат  $N,N$ -диэтиламиноэтилметакрилата с акрилонитрилом от состава исходной мономерной смеси : 1-  $m_1m_1m_1$ ; 2-  $m_2m_1m_1 + m_1m_1m_2$ ; 3-  $m_1m_2m_1$ ; 4-  $m_2m_2m_1 + m_1m_2m_2$ ; 5-  $m_2m_1m_2$ ; 6-  $m_2m_2m_2$ .

**Зависимость внутримолекулярного распределения звеньев мономеров в макромолекулахсополимера от исходного состава**

Состав исходной смеси, мол. Доли		Состав сополимера, мол. доли		Внутримолекулярное распределение			в звеньях, мол. доли	
M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	M <sub>1</sub> M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub> -M <sub>2</sub>	M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub>	Lm <sub>1</sub>	Бm <sub>2</sub>
Для ДМАЭМА'ИЭ-АН								
0,10	0,90	0,16	0,84	0,03	0,987	0,123	1,02	8,32
0,30	0,70	0,28	0,72	0,022	0,472	0,253	1,07	2,88
0,50	0,50	0,34	0,66	0,066	0,266	0,333	1Д9	1,80
0,70	0,30	0,51	0,49	0,167	0,123	0,355	1,39	1,35
0,90	0,10	0,73	0,27	0,461	0,022	0,257	2,56	1,08
Для ДЭАЭМА'ИЭ-АН								
0,10	0,90	0,22	0,78	0,003	0,694	0,138	1,01	4,88
0,30	0,70	0,32	0,68	0,036	0,284	0,340	1,05	2,00
0,50	0,50	0,41	0,59	0,067	0,186	0,373	1,12	1,43
0,70	0,30	0,54	0,46	0,156	0,082	0,380	1,28	1,18
0,90	0,10	0,69	0,31	0,440	0,015	0,241	2,08	1,04
Азеотропный сополимер ДМАЭМА'ИЭ-АН								
0,25	0,75	0,25	0,75	0,0147	0,539	0,223	1,65	2,96
Азеотропный сополимер ДЭАЭМАИЭ-АН								
0,32	0,68	0,32	0,68	0,0263	0,337	0,318	1,83	2,06

Состав и структура сополимеров определены по данным элементного анализа, потенциометрического титрования и ИК-спектроскопией. В ИК- спектрах синтезированных сополимеров наблюдается появление полосы четвертичного азота при 2800-2900 см<sup>-1</sup> и характерные полосы поглощения нитрильных групп (C=N) в области 2250-2260 см<sup>-1</sup>, полоса поглощения в области 1100-1300 см<sup>-1</sup>, относящаяся к валентным колебаниям сложноэфирной группы (C-O-C). Отсутствие в спектрах полос поглощения двойных связей C=C при 1600-1670 см<sup>-1</sup> указывает, что реакция протекает за счет раскрытия двойных связей четвертичных солей и акрилонитрила.

Кинетические исследования радикальной сополимеризации указанных мономерных четвертичных солей с акрилонитрилом, проводились dilatометрическим методом. Изучено влияние природы растворителя на начальные скорости сополимеризации этил йодистых солей N,N-диметил- N,N -диэтиламиноэтилметакрилата с акрилонитрилом и выбран следующий ряд растворителей: этанол,

диметилсульфоксид-диметилформамид (рис.1.2.17). Как видно из рисунка, начальная скорость сополимеризации мономерных четвертичных солей этил йодистых N,N-диметил, N,N- диэтиламиноэтилметакрилата с акрилонитрилом возрастает с увеличением полярности растворителей (ДМСО>ДМФ>этанол).

При исследовании влияния температуры на процесс полимеризации установлено, что скорость реакции растет с повышением температуры (рис.1.2.18) и ее зависимость от обратного значения температур (в интервале температур 293-313 К) подчиняется уравнению Аррениуса. Вычисленные при этом значения энергии активации составляют 51,30 кДж/моль для системы ДМАЭМА-ЙЭ-АН, 47,77 кДж/моль для системы ДЭАЭМА-ЙЭ-АН

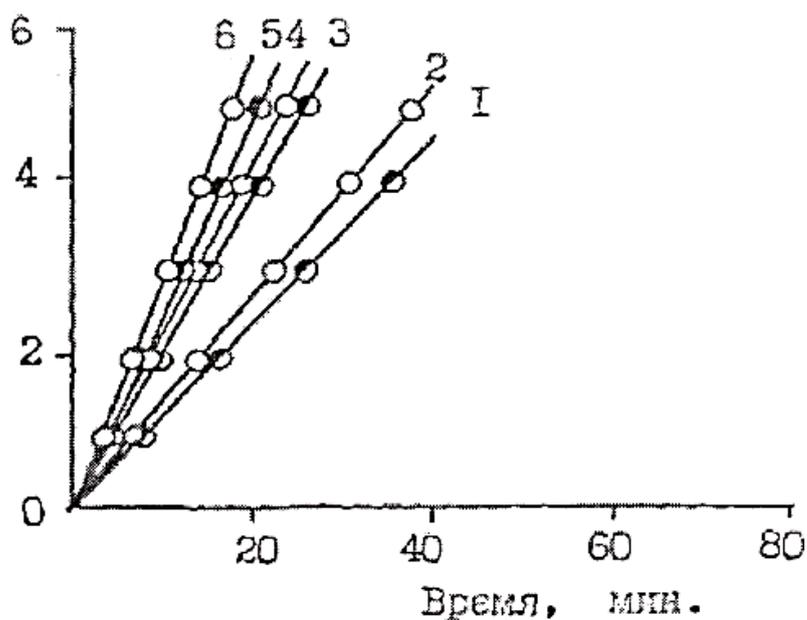


Рис.1.2.17. Зависимость степени превращения сополимера от времени сополимеризации при 313 К при различных растворителях: 1,2 -этиловый спирт; 3,4-ДМФ; 5,6 - ДМСО. ИодэтилатN,N-диметиламиноэтилметакрилата-акрилонитрил (2,4,6)=0,5 моль/л; йодэтилатN,N-диэтиламиноэтилмет-акрилат-акрилонитрил (1,3,5)= 0,5 моль/л; (ДАК) =  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

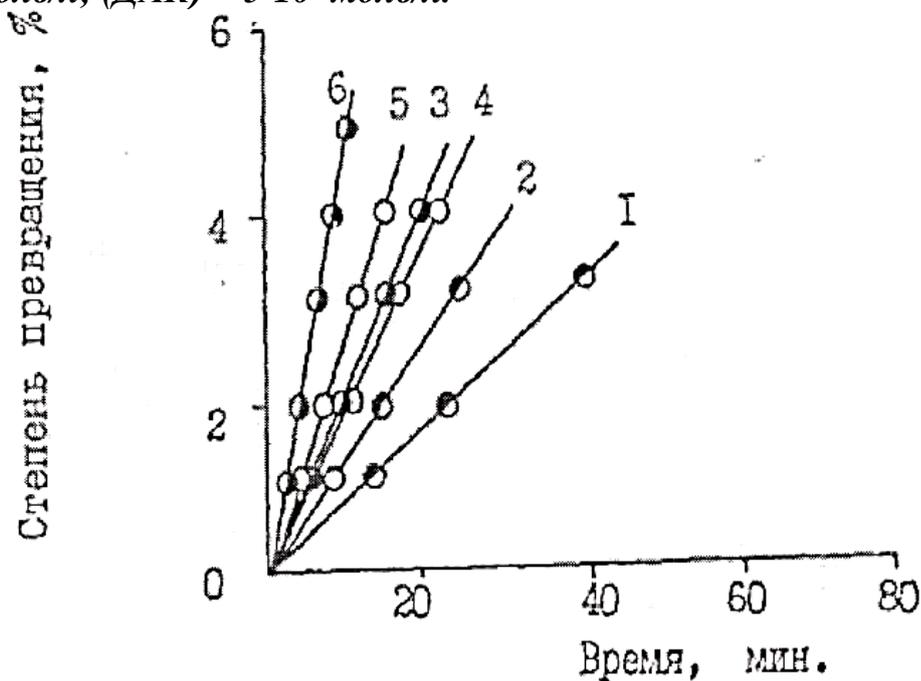


Рис.1.2.18. Зависимость степени превращения сополимера от времени при различных температурах, К: 1,4293; 2,5-303; 3,6-313. ИодэтилатN,N-диметил-аминоэтилметакрилата -акрилонитрил (4,5,6)- 1,0 моль/л; йодэтилат> N,N -диэтиламиноэтилметак-рилата -акрилонитрил (1,2,3) = 0, 5моль/л, (ДАК)=  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л; среда = ДМСО.

Для установления основных кинетических закономерностей реакции сополимеризации изучалась кинетика сополимеризации мономерных четвертичных солей этил йодистых N,N-диметил-,N,N-диэтиламиноэтил- метакрилата с акрилонитрилом в различном интервале концентраций мономеров (0,25-1,0 моль/л) и ДАК ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Для определения порядка реакции сополимеризации по суммарной концентрации мономерной смеси и инициатору осуществили серию опытов по сополимеризации указанных мономерных четвертичных солей при различных их исходных концентрациях (рис.1.2.19, 1.2.20). Порядок реакции сополимеризации по суммарной концентрации мономерной смеси ДМАЭМА-ЙЭ-АН равен 1,6, а по инициатору соблюдается половинный порядок, что указывает на бимолекулярный обрыв цепи.

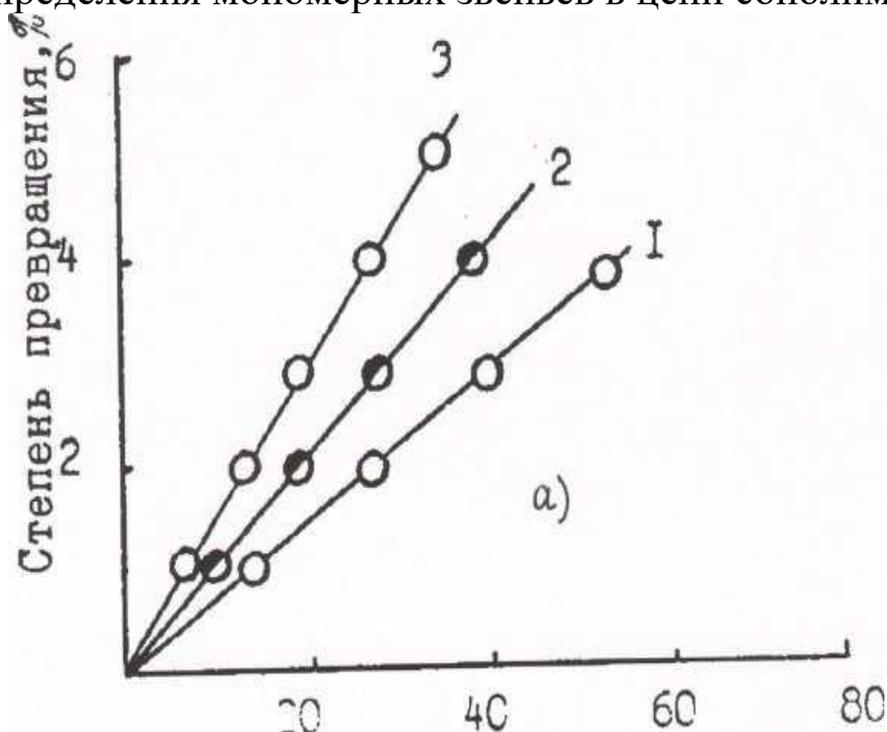
Полученные результаты свидетельствуют о соблюдении основных закономерностей радикальной сополимеризации. Значение порядка реакции по концентрации мономеров  $>1$  показывает, что мономеры могут участвовать и в актах инициирования. Высокое значение порядка по мономерам и низкую величину энергии активации для указанных систем можно объяснить участием молекулярных комплексов “мономер-инициатор” в реакциях инициирования, исходя из того, что исследуемые мономеры в отсутствие инициатора не полимеризуются в условиях проводимой сополимеризации.

С целью проверки этого предположения исследована зависимость скорости сополимеризации ДМАЭМА-ЙЭ, ДЭАЭМА-ЙЭ с АН от состава исходной мономерной смеси при различных суммарных концентрациях мономера (рис.1.2.18). Как следует из рисунка, при изменении концентрации мономеров от 1,0 до 2,0 моль/л положение максимумов скорости сополимеризации наблюдается при одном и том же составе исходной мономерной смеси (0,55 мол. доли ДЭАЭМА-ЙЭ). Такой экстремальный характер зависимости скорости сополимеризации от соотношения и суммарной концентрации исходных мономеров наблюдали и в ряде работ. Учитывая характер кривых и литературных сведений, реакции роста цепи могут идти по методу комплексного инициирования и по механизму последовательного присоединения мономеров.

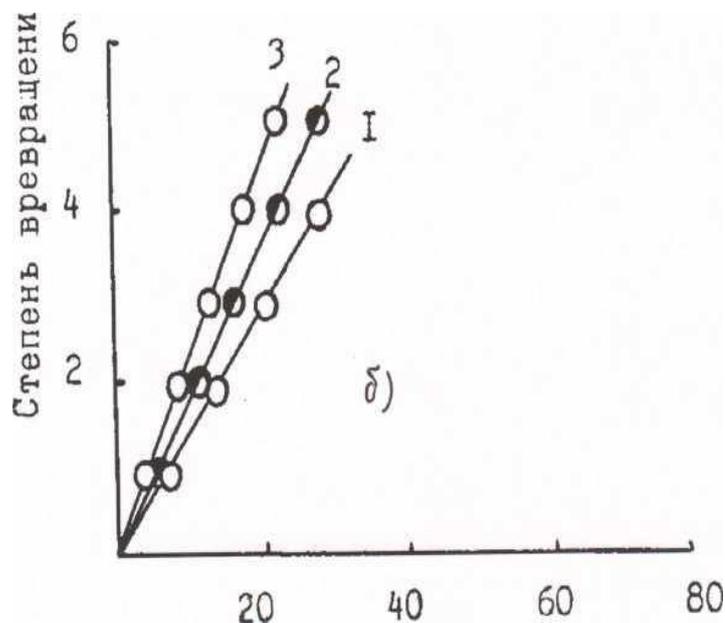
Синтезированные сополимеры растворимы в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, воде, нерастворимы в ацетоне, бензоле, диоксане, диэтиловом эфире. Растворимость

сополимеров в воде снижается с увеличением в них количества звеньев акрилонитрила (более 0,70 мол. долей акрилонитрила, сополимеры в воде не растворимы).

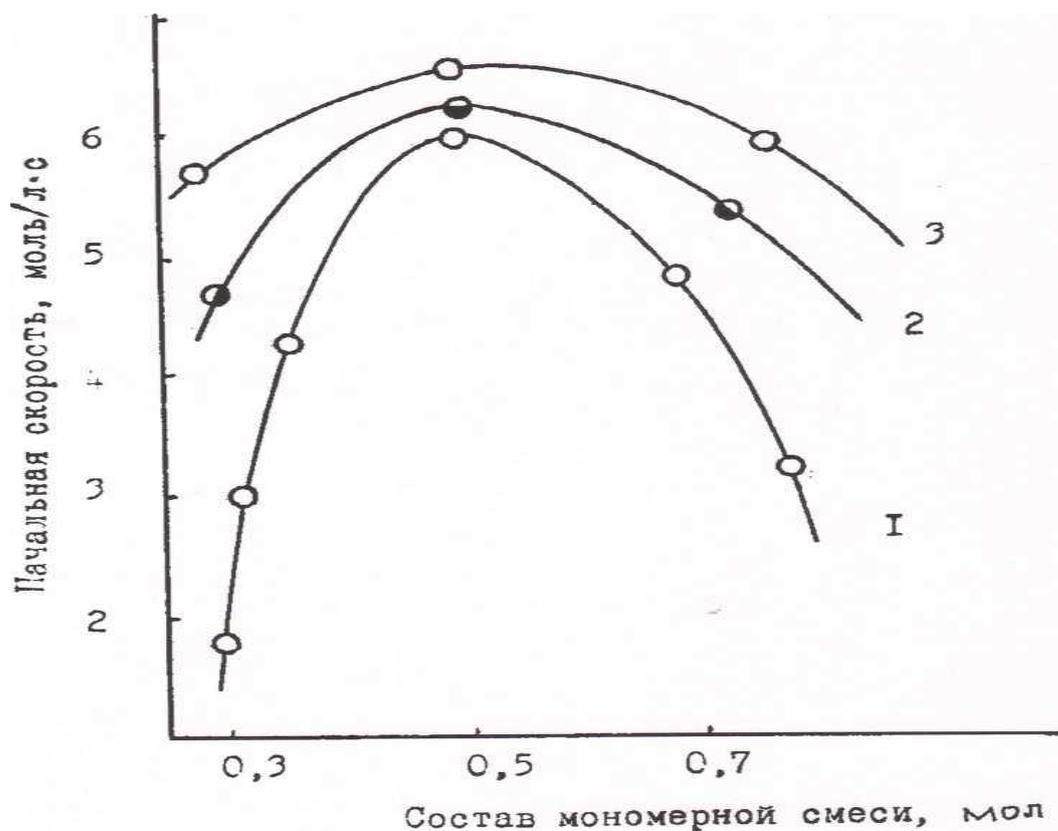
Таким образом, исследовалась сополимеризация йодсодержащих мономерных четвертичных солей N,N -диметил-, N,N-диэтиламиноэтил- метакрилата с N-винилпирролидоном, акрилонитрилом в присутствии инициатора ДАК. Найдены значения констант сополимеризации, факторы активности и полярности сополимеров. Определены теоретические и экспериментальные значения распределения мономерных звеньев в цепи сополимера.



**Рис.1.2.19. Зависимость степени превращения сополимера от концентрации ДАК в диметилсульфоксиде: 1-2,5; 2 - 3,7; 3-5 - 10 моль/л; йод этилат N,N- диметиламиноэтилметакрилата, 5 моль/л; T= 3D К.**



**Рис.1.2.20. Зависимость степени превращения сополимера йод этилат  $N,N$ -диметиламиноэтилметакрилата от продолжительности реакции при различных суммарных концентрациях мономеров в диметилсульфоксиде: 1 - 0,25; 2 - 0,5; 3 - 1,0 моль/л; (ДАК) =  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $T = 313$  К.**

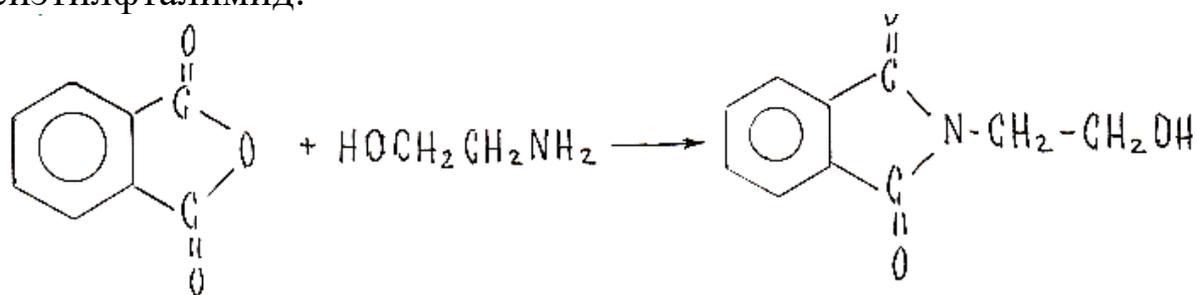


**Рис.1.2.21. Зависимость начальной скорости реакции сополимеризации от состава мономерной смеси йод этилат  $N,N$ -диэтиламиноэтилметакрилата с акрилонитрилом при суммарной концентрации мономеров, моль/л : 1,0(1); 1,5(2); 2,0(3).**

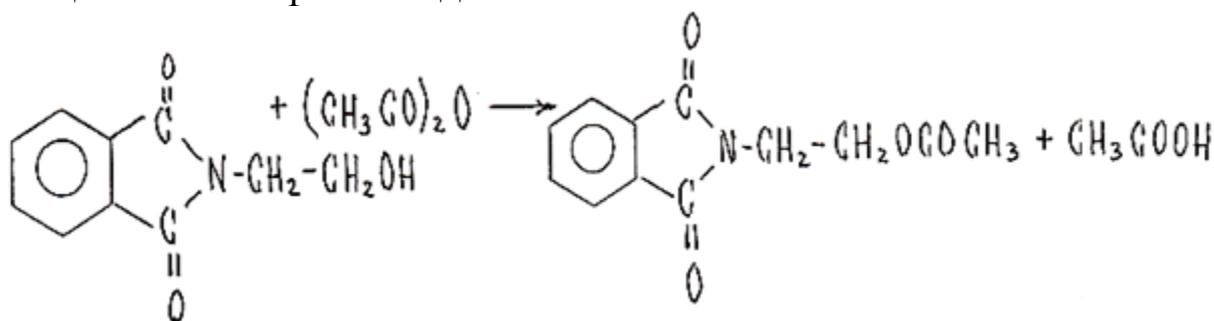
## 2. ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ГОМОПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛФТАЛИМИДА

### 2.1. Изучение процесса полимеризации N-винилфталимида

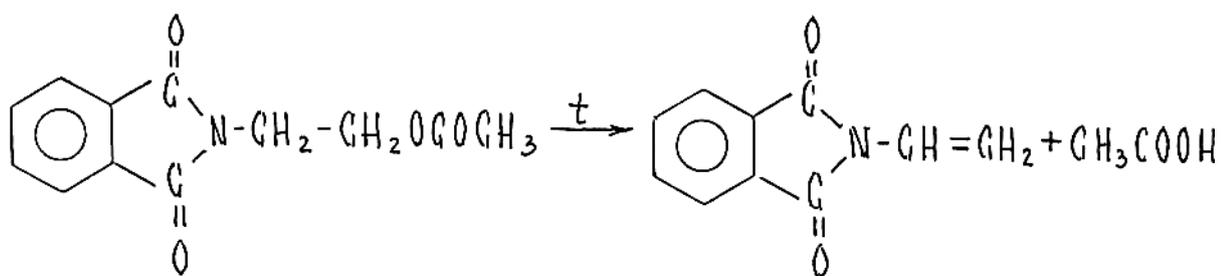
Исследование закономерностей процессов полимеризации, протекающих в специфических условиях, имеет теоретическую значимость и позволяет определить оптимальные режимы синтеза полимеров с улучшенными характеристиками. В частности, спецификой является комплексно-радикальная полимеризация в присутствии различных комплексообразователей [4]. Комплексообразователями для мономеров, содержащих гетероатом, могут быть и инициаторы радикальной полимеризации при низких температурах, исключающих их термический распад. При этом промежуточной стадией является образование донорноакцепторного комплекса мономера с инициатором, а кинетика полимеризации имеет отличительные признаки. Синтезирован N-винилфталимид по методике [187]. На первой стадии реакции фталевый ангидрид взаимодействует с моноэтаноломином и образуется (3-оксиэтилфталимид:



На второй стадии (1), реагируя с уксусным ангидридом, образует 3-ацетоксиэтилфталимид:



В третьей стадии (3-ацетоксиэтилфталимид при температуре 873К отщепляет уксусную кислоту и превращается в N-винилфталимид:

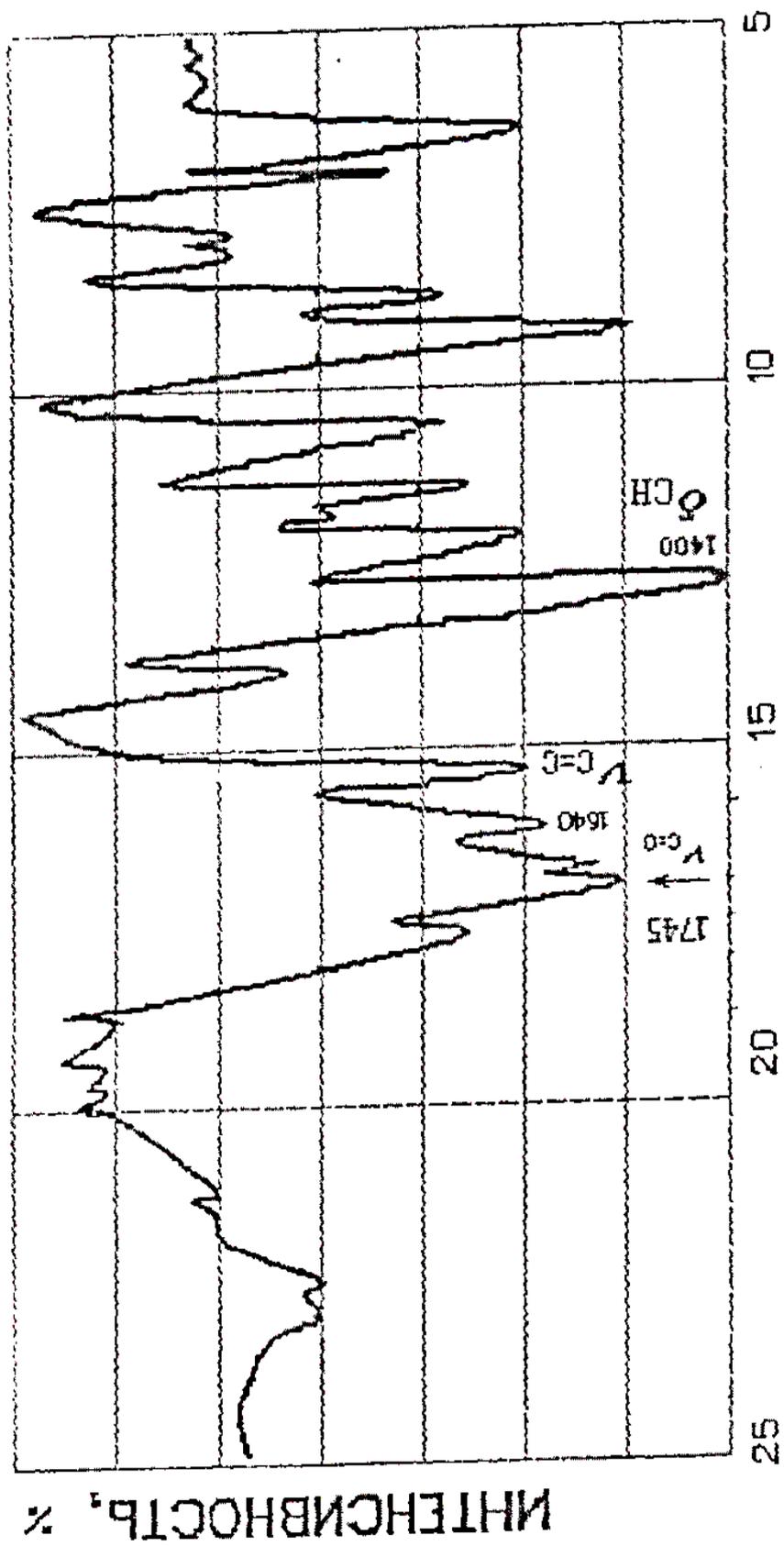


После двукратной перекристаллизации из этилового спирта N-винил

фталимид имеет  $T_{пл} = 359\text{K}$  с выходом 90-95%. Строение и состав N-винилфталимида подтверждали ИК, ЯМР спектроскопическими методами и анализом элементного состава  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ . Найдено %: С - 68,6; Н - 3,85; N- 7,9; O - 19,65. Вычислено %: С - 69,36; Н - 4,05; N- 8,09; O - 18,50.

В ИК спектре N-винилфталимида наблюдается сильное поглощение при  $1730\text{-}1800\text{ см}^{-1}$  относящееся к валентным колебаниям карбонильной группы имидного кольца, полоса при  $1640\text{ см}^{-1}$  соответствует характеристической частоте поглощения двойной  $\text{C}=\text{C}$  связи,  $1300\text{-}1450\text{ см}^{-1}$ - деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$  связи при- $\text{CH}_2$  группе, характеристические колебания конденсированной системы фталимида наблюдаются в области  $1560$  и  $870\text{-}754\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения в области  $820\text{-}730\text{ см}^{-1}$  соответствуют строению ароматического кольца (рис.2.1.1).

В ЯМР спектре N-винилфталимида обнаружены резонансные сигналы: сигнал в области  $7,6\text{-}7,75$  м.д. относятся к  $\text{H}_1\text{-H}_4$  протонам бензольного кольца, сигнал в области  $7,4\text{-}7,5$  м.д. относится к протонам  $\text{C}_2\text{H}_3$  бензольного ядра, квартет в области  $6,675\text{-}7,0$  м.д. относится к протону  $\text{CH}$  при винильной группе. Сигналы в области  $4,75\text{-}5,0$  и  $6,0\text{-}6,25$  м.д. относятся к протону метиленовой группы  $-\text{CH}_2$  при винильной группе. Из-за отсутствия свободного вращения между  $\text{C}=\text{C}$  связью метиленовые протоны становятся неэквивалентными. Поэтому эти протоны дают сигналы в разных областях спектра (рис. 2.1.2).



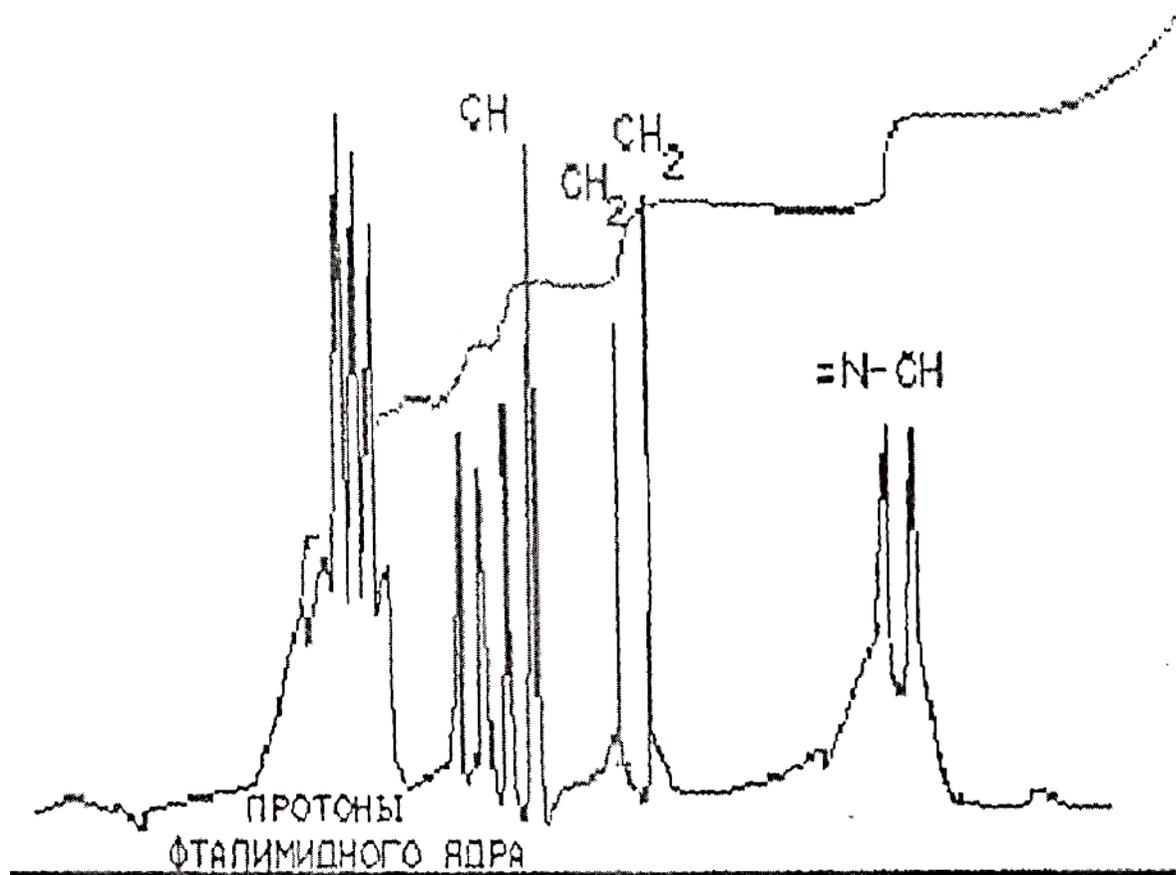


Рис.2.1.2. Химические сдвиги протонов N-винилфталимида в спектре протонного магнитного

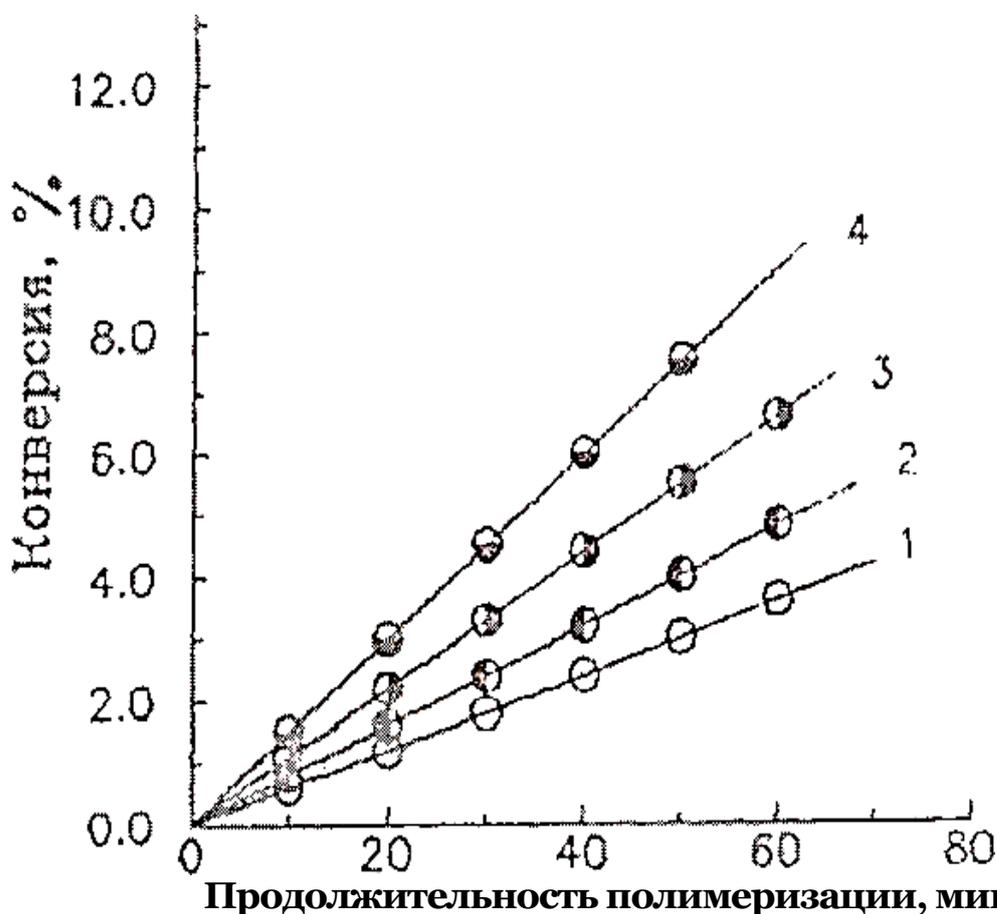
Таким образом, данные элементного анализа и ИК, ЯМР спектроскопические методы исследования показывают образование N-винилфталимида с высокой степенью чистоты.

Экспериментально установлено, что N-винилфталимидполимеризуется при 293-303К в присутствии таких радикальных инициаторов, как пероксид бензоила, динитрилазобисизомасляной кислоты в среде диоксана, дихлорэтана, бензола.

Для установления оптимальных условий полимеризации N-винилфталимида при пониженных температурах исследовано влияние на процесс полимеризации различных факторов: природы растворителей, концентрации реагирующих веществ, температуры. Дилатометрическое изучение проводилось в условиях малых конверсии до 10-12%.

Зависимость полимеризации от природы растворителя показала, что процесс протекает гомогенно с более высокой скоростью в дихлорэтано и диоксане, а в остальных растворителях наблюдается гетерогенный процесс. В связи с этим для исследования кинетических закономерностей полимеризации N-винилфталимида в качестве растворителя выбран диоксан, исходя из следующих соображений: процесс в нем протекает гомогенно, он наименее влияет на элементарные стадии полимеризации, скорость превращения при этом достаточная, но и не слишком высокая, что способствует повышению степени точности определения.

Влияние природы инициатора на процесс полимеризации показывает, что наибольшая скорость реакции выход полимера достигается в присутствии инициатора ДАК. Поэтому кинетические закономерности полимеризации N-винилфталимида при указанных температурах исследовались с применением ДАК. Для определения порядка реакции по мономеру поставили серию опытов по полимеризации N-винилфталимида при различных его концентрациях и постоянной концентрации ДАК. С увеличением концентрации мономера скорость полимеризации возрастает (рис.2.1.3).



**Рис.2.1.3. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора при 313К, N-винилфталимид – 1,0моль/л; ДАК, моль/л: 1-0,01; 2-0,02; 3-0,03; 4-0,04; среда-диоксан.**

Из логарифмической зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера определен порядок реакции по мономеру, который равен 1,4. Результаты изучения влияния природы растворителя и инициатора на процесс полимеризации представлены в таблице 2.1.1.

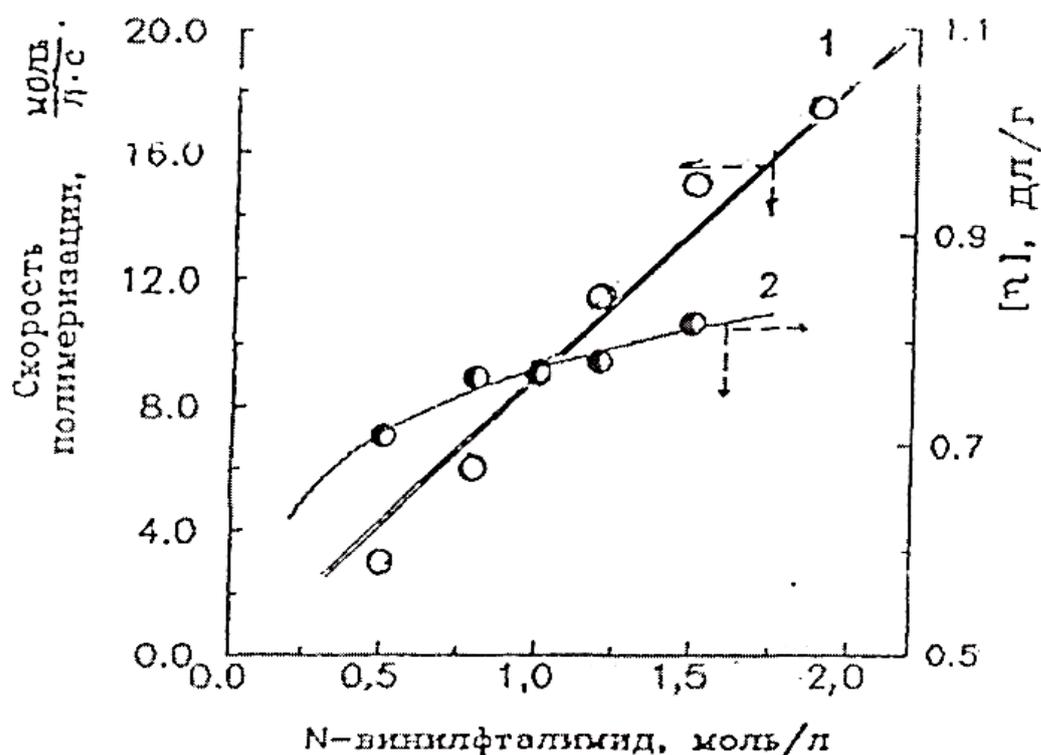
При полимеризации с переменной концентрацией ДАК и постоянной концентрации мономера порядок реакции по инициатору равен 0,5, что указывает о бимолекулярном обрыве цепей (рис.2.1.4).

Установлено, что скорость реакции полимеризации возрастает с увеличением в системе как концентрации мономера, так и инициатора (рис.2.1.5, 2.1.6). При этом характеристическая вязкость растворов полимеров растет с увеличением концентрации N-винилфталимида (рис.2.1.7) и падает с увеличением концентрации инициатора (рис.2.1.8)

Таблица 2.1.1.

**Влияние природы растворителя и инициатора на полимеризацию N-винилфталимида. Продолжительность полимеризации 4 ч, T = 303 К, инициаторы 1%**

Растворитель	Инициатор	Выход полимера, в %
Бензол	ПБ	62,08
	ДАК	71,40
Диоксан	ПБ	70,85
	ДАК	80,54
Дихлорэтан	ПБ	67,50
	ДАК	88,32
Ацетон	ПБ	48,96
	ДАК	65,80



**Рис.2.1.5. Зависимость скорости полимеризации (1) и характеристической вязкости полимеров (2) от концентрации N-винилфталимида при 813К. Среда - диоксан.**

Скорость полимеризации N-винилфталимида увеличивается с повышением температуры и ее зависимость от обратного значения

температуры в интервале 298-313К подчиняется уравнению Аррениуса (рис.2.1.9). Найденная общая энергия активации указанной реакции полимеризации равна 51,3 кДж/моль.

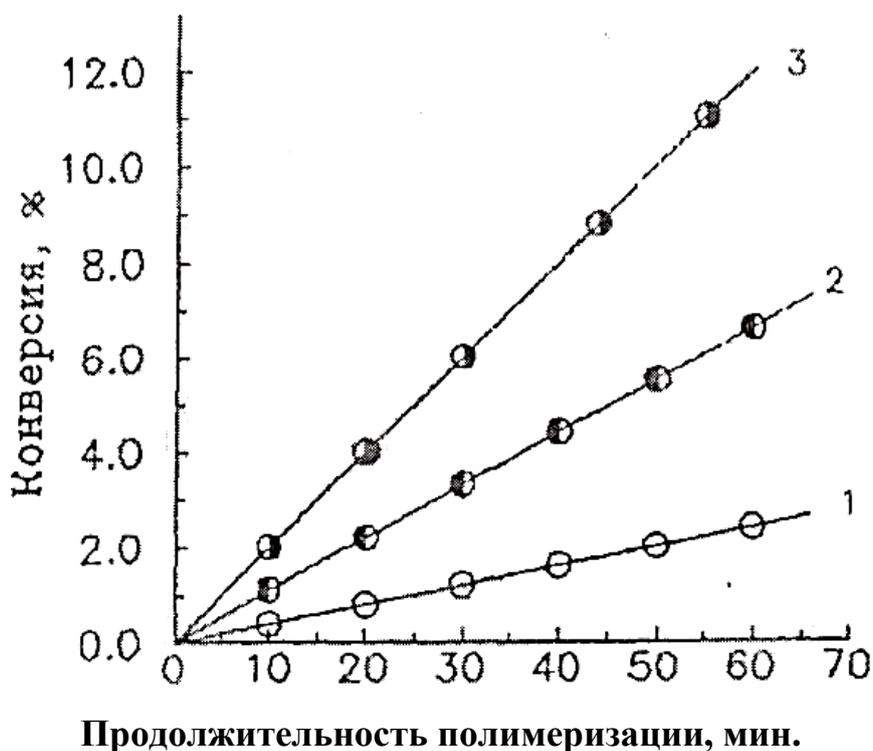
Следует отметить, что повышение температуры приводит к увеличению скорости реакции полимеризации N-винилфталимида и уменьшению характеристической вязкости полимера (рис. 2.1.10). Согласно результатам кинетических исследований, общая скорость реакции полимеризации N-винилфталимида при пониженных температурах описывается уравнением:

$$V = k[VFI]^{1,4} \cdot [ДАК]^{0,5}$$

Это уравнение согласуется с известным уравнением, принятым для радикальных процессов, за исключением порядка реакции по мономеру, завышенное значение которого в отличие от теоретического, равного единице, указывает на участие N-винилфталимида, кроме реакции роста цепи, и в актах инициирования.

Таким образом, завышенный порядок по мономеру и невысокая энергия активации реакции свидетельствует о донорно-акцепторном механизме инициирования процесса полимеризации N-винилфталимида при умеренных температурах. Это предположение подтверждается фактом отсутствия полимеризации в указанных условиях, если в системе нет инициатора.

Для изучения строения донорно-акцепторного комплекса применялись методы ИК и УФ спектроскопии. Эксперименты проводились на примере N-винилфталимида с ДАК. В ИК спектре поглощения N-винилфталимида наблюдаются характерные полосы, относящиеся к валентным колебаниям - C-C- ( $1640 \text{ см}^{-1}$ ) и -N-C=O ( $1730 \text{ см}^{-1}$ ) связи. При смешении растворов N-винилфталимида с ДАК через несколько минут в ИК спектрах изменяется положение частоты связи C=C и отсюда следует, что комплексообразование протекает за счет неподеленных электронных пар атома кислорода или атома азота мономера



**Рис.2.1.7. Зависимость степени превращения полимера от продолжительности полимеризации в диоксане при различной температуре: 1-298К; 2 - 303К; 3 - 313К. [N-винилфталимид]-2,0 моль/л; [ДАК]-0,02 моль/л**

Если ИК спектры отражают взаимодействие донора и акцептора в невозбужденном состоянии, то УФ спектрометрия отражает возбужденное состояние комплекса.

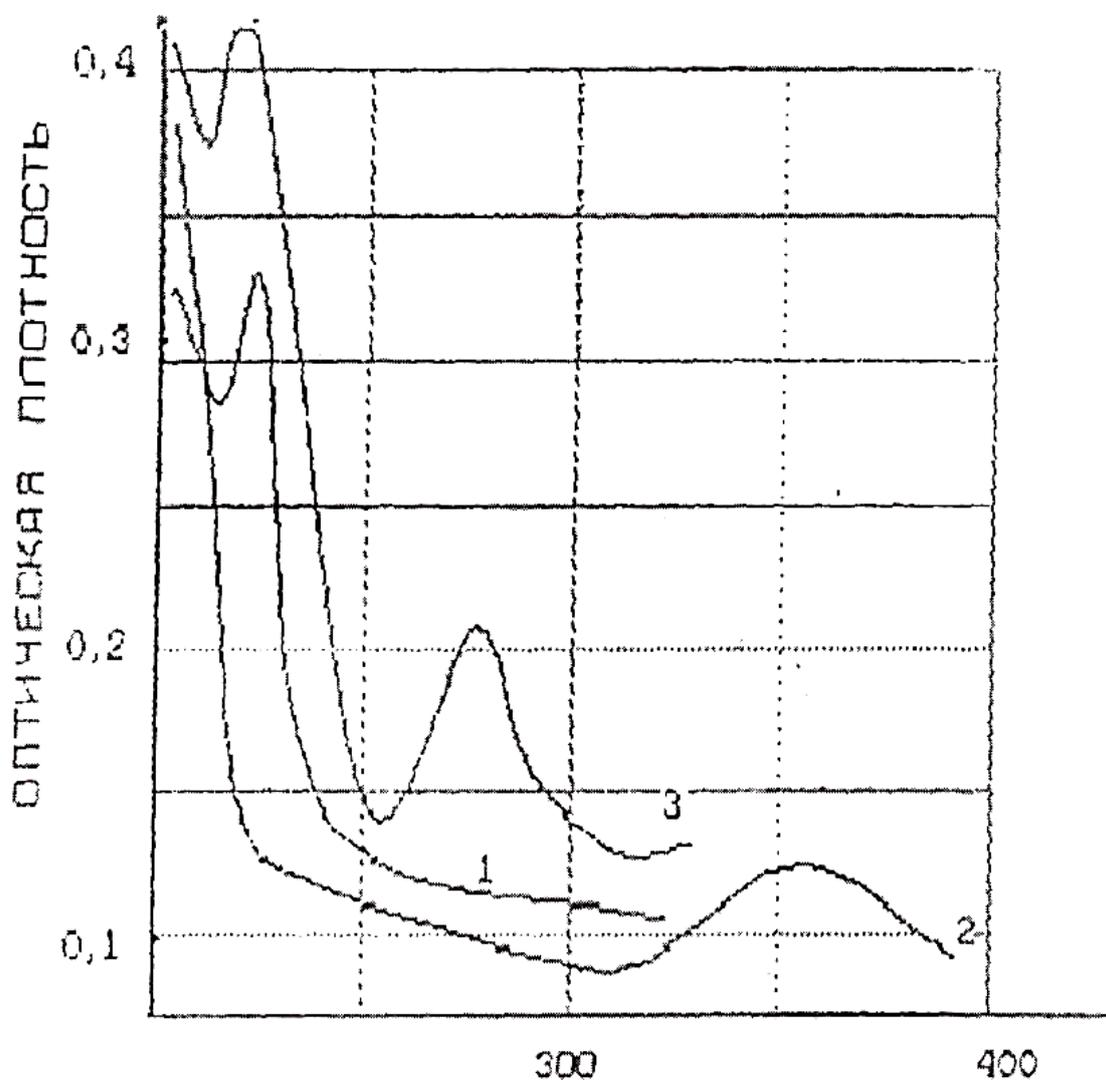
Для установления этого явления были сняты УФ спектры для системы N-винилфталимид и ДАК в растворах (рис.2.1.11). Как показывает рис.2.1.11, в электронном спектре эквимольной смеси N-винилфталимида с динитрилазобисизомасляной кислоты имеется новая полоса поглощения в области 285 нм, отсутствующая в спектре исходных соединений, что указывает на образование в изучаемой системе молекулярного комплексного соединения.

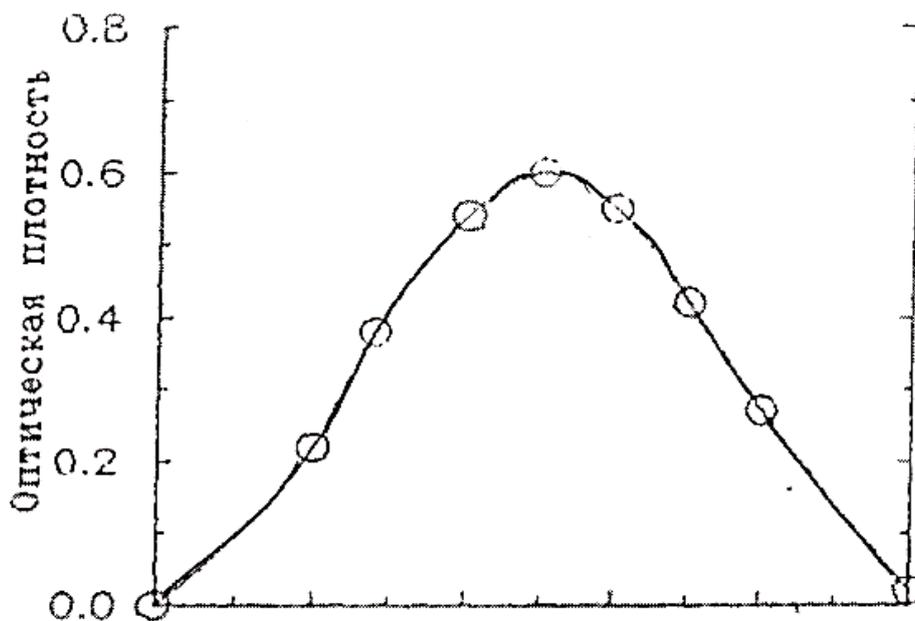
Состав комплексного соединения определяли по известным методам молярных соотношений и изомольных серий. Полученные результаты показывают, что оптическая плотность полосы при  $\lambda=285$  нм проходит через максимум при эквимолекулярном соотношении компонентов (рис.2.1.12). Состав молекулярного комплекса N-винилфталимид-ДАК соответствует соотношению 1:1. Для определения константы равновесия реакции комплексообразования ( $K_c$ ) и коэффициентов поглощения ( $\epsilon_{DA}$ ) комплексов применено уравнение Бенеша-Гильдебранда.  $K_c$  донорноакцепторного комплекса

N-винилфталимида и динитрилазобисизомасляной кислоты, определенная графическим решением уравнения Бенеша-Гильдебранда, при 293 К в среде диоксана равна  $K_c = 7,6 \pm 0,015 \text{ л/моль}^{-1}$ , а коэффициент поглощения комплекса  $\epsilon_{\text{ДА}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (рис.2.1.13).

Из температурной зависимости констант равновесия определены термодинамические параметры реакции комплексообразования N-винилфталимида с ДАК: изменения энтальпии (H), свободной энергии ( $\Delta G$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) [190]. Найдено:  $\Delta H = -49,72 \text{ ккал/моль}$ ;  $\Delta G = -11,28 \text{ ккал/моль}$ ;  $-\Delta S = 4,93 \text{ ккал/моль}$ .

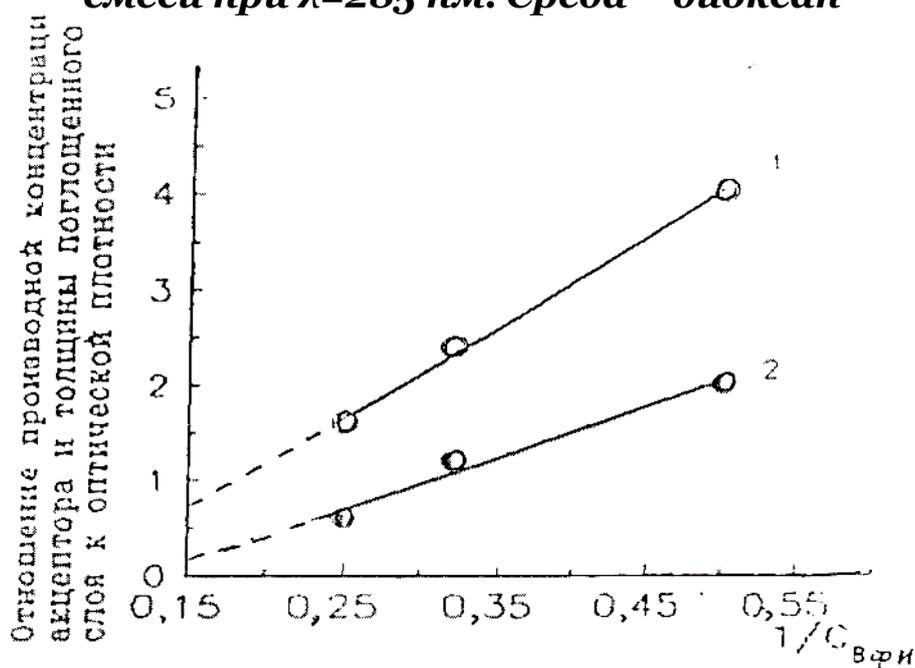
С целью определения степени поляризации компонентов измерена удельная электропроводность ( $\kappa$ ) совмещенных растворов N-винилфталимида и ДАК в диоксане во времени.



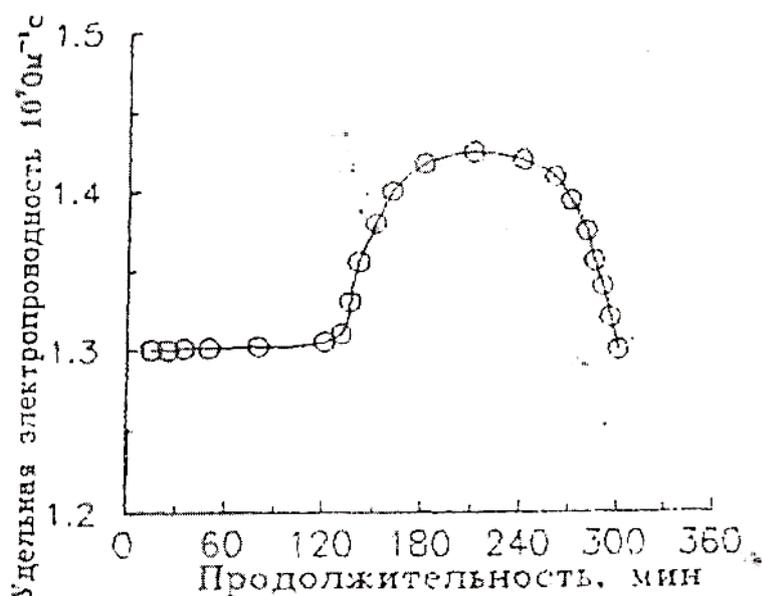


Исходный состав смеси» моль/л-10

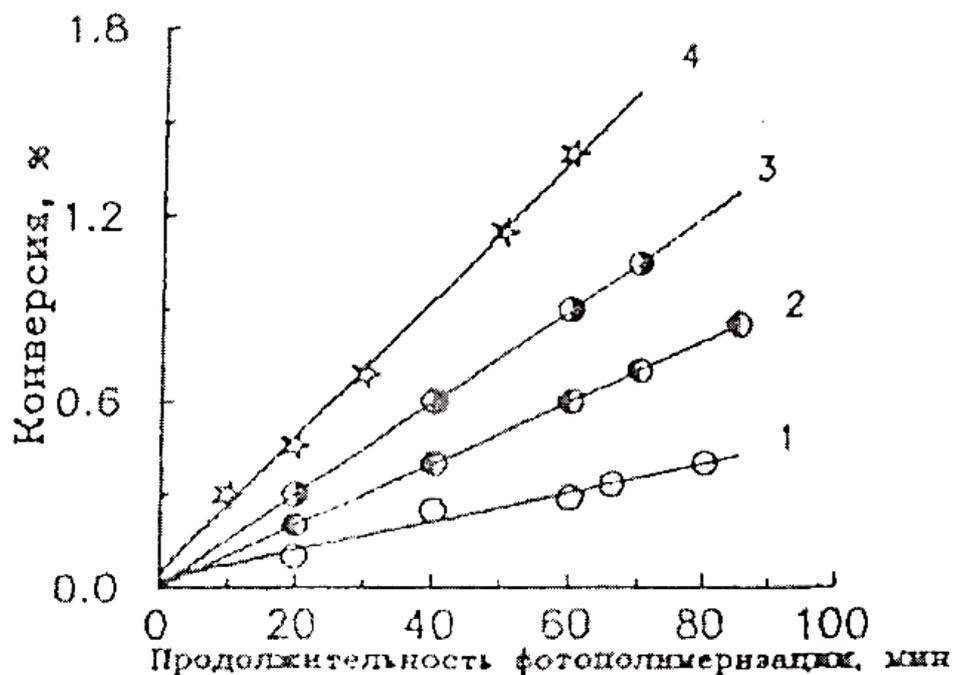
**Рис. 2.1.9.** Зависимость оптической плотности растворов *N*-винилфталимида и ДАК от их содержания в исходной смеси при  $\lambda=285$  нм. Среда – диоксан



**Рис. 2.1.11** Зависимость функции  $(C_A)_i/L/D_{из}$  уравнения Бенеш-Гильдебранда от обратной концентрации донора в системе *N*-винилфталимид-ДАК при температуре 293К (1) и 303К (2)



**Рис.2.1.12. Изменение удельной электропроводности системы N-винилфталимид-ДАК во времени при 303К. Среда диоксан**



**Рис. 2.1.13. Зависимость скорости фотополимеризации от концентрации мономера в диоксане при 298К. [ДАК]- 0,0031 моль/д [N-винилфталимид], моль/л: 1-0,4; 2-0,8; 3-1,59.; 4-3,18.**

Как показывает рис.2.1.14, кривая изменения электропроводности проходит через максимум и имеет три четко выраженные участки. Время, в течение которого электропроводность раствора не изменяется, отнесено к процессу образования комплекса; резкое увеличение электропроводности системы - к накоплению

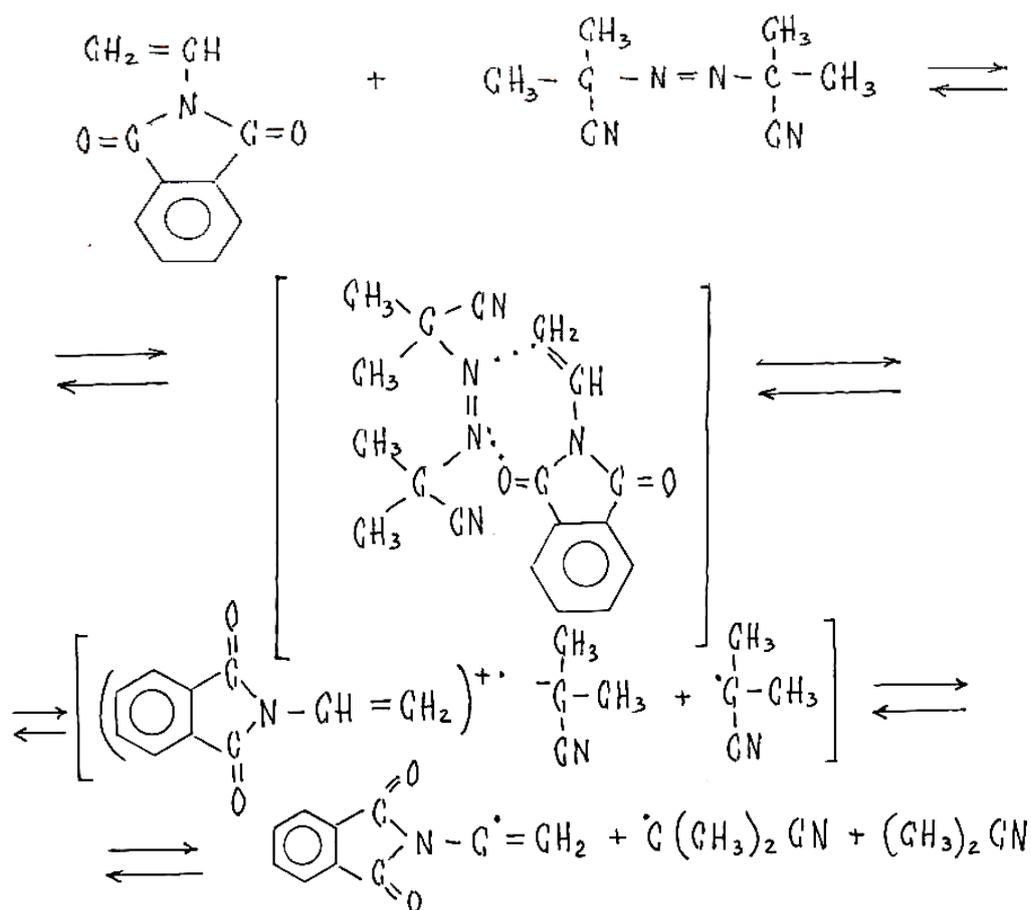
продуктов ионного характера в результате комплекса, а спад - к уменьшению их концентрации в реакционной среде.

Для установления природы первичных радикалов, участвующих в актах инициирования полимерных цепей при полимеризации N-винилфталимида применен метод "спиновой ловушки", в качестве которой использован 2-метил-2-нитропропан (МНП).

ЭПР-спектрах динитрилазобисизомасляная кислота-МНП регистрируются мультиплетные сигналы сразу же после смешения растворов, т.е. реакция МНП с ДАК начинается практически без индукционного периода. Спектр N-винилфталимида с ДАК в присутствии 2-метил-2-нитропропана представляет собой триплет дуплетов.

Анализ ЭПР спектров второй системы показывает, что характер кривых во времени меняется. Спиновая ловушка, присутствующая в системе ВФИ-ДАК реагирует и на мономерные и на диметилцианметильные радикалы, которые образуются при разложении комплексного соединения.

Таким образом, на основании результатов ИК, УФ спектроскопических, кинетических исследований и имеющихся литературных сведений комплексобразование N-винилфталимида с динитрилазобисизомасляной кислоты и его распад с образованием свободного радикала можно представить следующей схемой:



Химический состав и структура полученных полимеров изучены элементарным анализом и ИК спектроскопией. В ИК спектре полимеров N-винилфталимида полоса поглощения валентных колебаний, относящаяся к  $C=C$ -связи, отсутствует, что подтверждает полимеризацию по двойной связи.

С целью определения абсолютных значений констант реакции роста ( $K_p$ ) и обрыва ( $K_0$ ) цепи исследованы кинетические закономерности фотополимеризации N-винилфталимида.

Исследования проводились в среде диоксана под действием УФ-облучения ( $\lambda=365$  нм) в присутствии ДАК. Концентрацию мономера варьировали в пределах 0,40-3,6 моль/л и инициатора  $0,31-2,45 \cdot 10^{-1}$  моль/л (рис. 2.1.15, 2.1.16).

Установлено, что скорость полимеризации возрастает постепенно с повышением концентрации мономера и продолжительности облучения.

Определенные порядки реакции по мономеру 1,5 и по инициатору 0,5 (рис.2.1.17). Порядок по мономеру больше единицы, что позволяет предположить участие молекул мономера в актах инициирования полимеризации. Из логарифмической зависимости начальной скорости фотополимеризации от концентрации мономера и

инициатора получено следующее общее уравнение скорости фотополимеризации

$$V = K[M]^{1,5} [ДАК]^{0,5}$$

Величину  $K_p/K_0^{0,5}$  определяли по значениям общей скорости полимеризации и скорости инициирования:

$$V_{ин} = (K_p/K_0^{0,5}) U_{ин}^{0,5} [M]$$

Скорость инициирования при полимеризации N-винилфталимида определяли с помощью метода ингибиторов в присутствии эффективного ингибитора 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксила (рис.2.1.18). Из рисунка видно, что величина индукционного периода изменяется прямо пропорционально концентрации вводимого ингибитора, и после окончания индукционного периода скорость полимеризации в пределах ошибок измерения практически совпадает со скоростью полимеризации в отсутствие ингибитора. Скорость инициирования рассчитывали из уравнения:

$$V_{ин} = [J] / \tau_{инд}$$

где  $[J]$  - концентрация ингибитора, моль/л;  $\tau_{инд}$  - индукционный период, с.

Определяя значения скорости инициирования и общей скорости полимеризации, вычислено соотношение  $K_p/K_0^{0,5}$ , которое в изученных условиях составило  $4,10 \text{ л-моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ . Для определения значений констант скорости реакции роста ( $K_p$ ) и обрыва ( $K_0$ ) цепи использован метод вращающегося сектора. Измерены скорости полимеризации при различной продолжительности освещения и затемнения. На основании результатов эксперимента построена зависимость  $V_{пр}/V_{непр}$  от  $I_g T/\tau$ , из которой найдено среднее время жизни радикалов  $\tau_{ср}$  (рис.2.1.19). Зная  $\tau_{ср}$ , значение  $K_p/K_0^{0,5}$  вычислено по формуле:

$$K_p/K_0^{0,5} = \tau \cdot V / [M]$$

Из совокупности данных, полученных методом стационарной кинетики, и методом вращающегося сектора определены абсолютные значения констант роста  $K_p$  и обрыва  $K_0$  цепи (табл. 2.1.2)

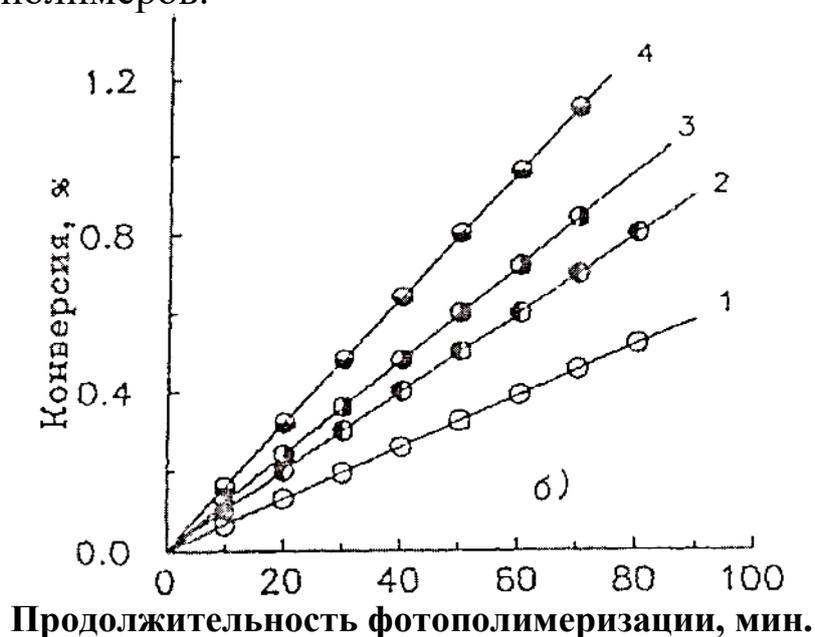
Таблица 2.1.2

**Кинетические константы фотохимической полимеризации N-винилфталимида в диоксане.  $[M] = 0,8$  моль/л;  $[ДАК] = 0,06$  моль/л,  $T=293 \text{ К}$**

$V_p \cdot 10$	$V_{ин} \cdot 10$	$(K_p/K_0^{0.5}) \cdot 10^3$	$(K_p/K_0) \cdot 10^5$	$\tau_{cp},$	$K_p$	$K_0 \cdot 10^{-8}$
моль/л·с		л/моль·с			л/моль·с	
1,77	9,45	4,10	1,68	0,14	87	4,48

Такое большое значение константы скорости реакции роста показывает о том, что доля реакции обрыва цепи, здесь очень незначительная.

Таким образом, проведенные кинетические и спектральные исследования показали, что N-винилфталимид легко полимеризуется при пониженных температурах по донорно-акцепторному механизму. Это дает возможность регулировать молекулярную массу и свойства полученных полимеров.



**Рис.2.1.14. Зависимость скорости фотополимеризации от концентрации инициатора в диоксане при 298К. N-винилфталимид = 0,4 моль/л; [ДАК] · 10<sup>3</sup>, моль/л: 1-3,06; 2-6,12; 3-12,2; 4-23,5**

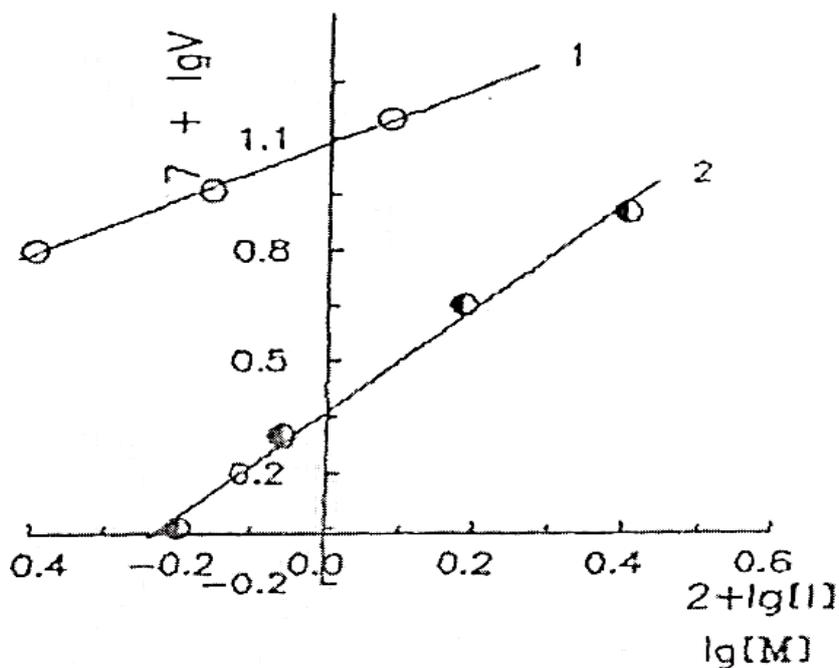


Рис. 2.1.15. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера (1) и инициатора (2) для системы N-винилфталимид-ДАК

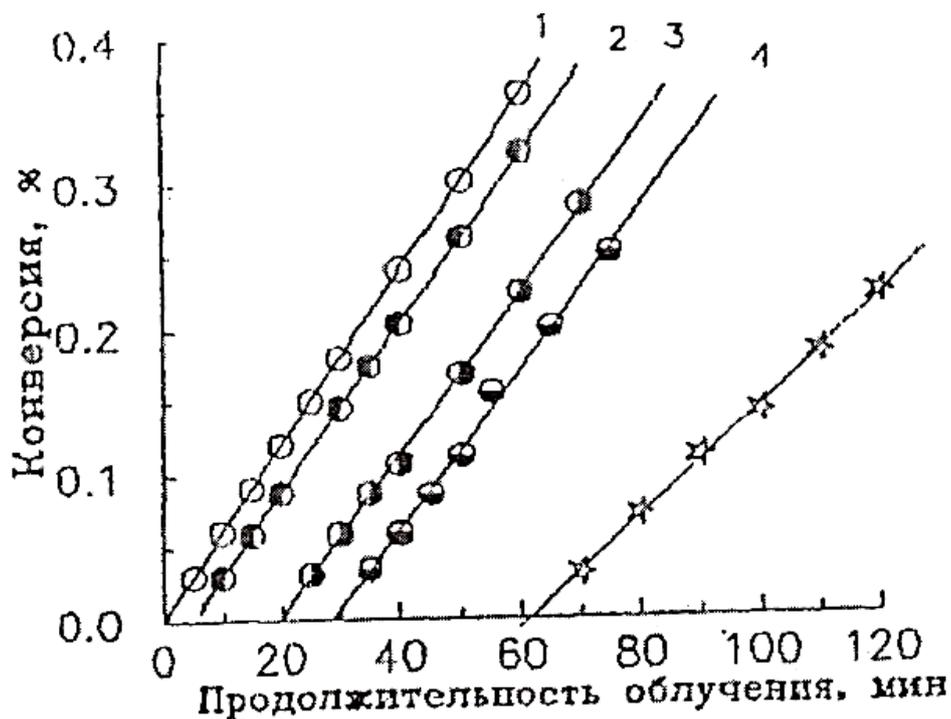
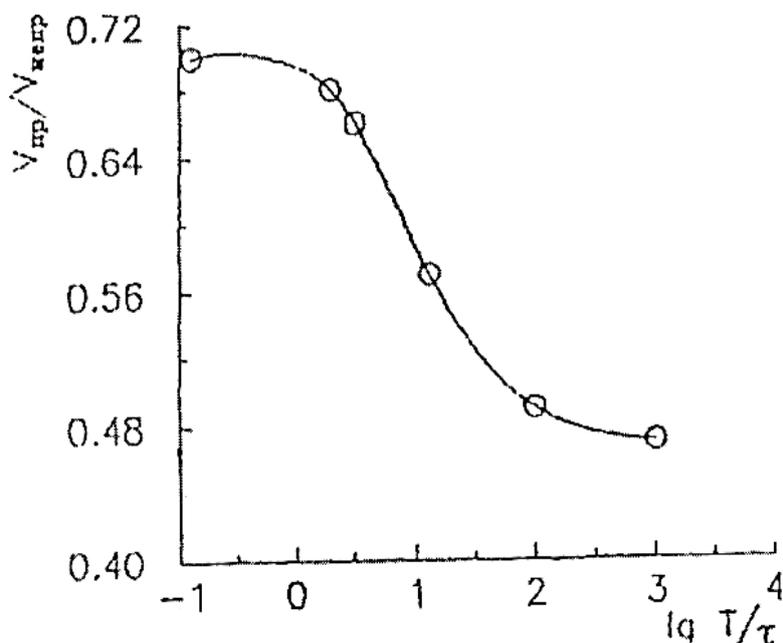


Рис. 2.1.16. Зависимость выхода поли-N-винилфталимида от продолжительности облучения при различных концентрациях ингибитора.  $[M] = 0,46$  моль/л,  $[ДАК] = 0,003$  моль/л,  $T = 298K$ ,  $[Inh] = 2,2,6, -$ тетраметилпиперидил-N-оксил, моль/л,  $10^{-2}$ : 1-0; 2-7,0; 3-9,0; 4-1,1/



**Рис.2.1.17.** Зависимость  $V_{пр}/V_{непр}$  от  $\lg(T/t)$  при фотохимической полимеризации N-винилфталимида в среде диоксана при 298К. Сплошная линия соответствует теоретической кривой/

## 2.2. Исследование сополимеризации N-винилфталимида с акрилонитрилом

Сополимеризацией акрилонитрила с N-винилфталимидом можно синтезировать новые сополимеры с широким диапазоном свойств, осуществлять направленную химическую модификацию за счет включения кислород-, азотсодержащих гетероциклических фрагментов в макромолекулярную цепь полимера.

Сополимеризацию N-винилфталимида с акрилонитрилом осуществляли в среде органических растворителей, таких, как диметилформамид, дихлорэтан, диоксан в присутствии инициатора ДАК при температуре 293-313 К [192]. При этом реакция со значительно большей скоростью при выбранных соотношениях исходных мономеров гомогенно протекает в ДМФА, а в остальных растворителях с увеличением концентрации акрилонитрила в исходной смеси наблюдается гетерогенный процесс. В связи с этим для дальнейших исследований реакции сополимеризации в качестве растворителя выбрали диметилформамид.

Сополимеры выделяли осаждением из растворов в ацетоне и переосаждали многократно из раствора в ДМФА последовательно ацетоном. Сополимеры представляют собой порошок белого или светложелтого цвета, растворимый в диметилсульфоксиде, диметилформамиде.

Для определения влияния соотношения исходных мономеров на состав и выход целевого продукта совместную полимеризацию N-винилфталимида с акрилонитрилом изучали в широком диапазоне соотношений мономеров (табл. 2.2.1)

Таблица 2.2.1

**Зависимость состава сополимеров N-винилфталимида( $M_1$ ) с акрилонитрилом ( $M_2$ ) от соотношения мономеров в исходной смеси ДАК=0,04 моль/л; Т=313 К. Растворитель – диметилформамид.**

Состав исходной смеси, мол.доли		Выход, %	Содержание углерода, %	Содержание азота, %	Состав сополимеров, мол.доли		П, дл/г
$M_1$	$M_2$				$m_1$	$m_2$	
0,10	0,90	3,6	59,35	7,5	0,174	0,826	0,68
0,25	0,75	4,5	61,47	8,4	0,320	0,680	0,75
0,50	0,50	6,9	63,30	11,0	0,464	0,536	1,40
0,75	0,25	7,5	64,20	12,2	0,601	0,399	1,10
0,90	0,10	9,2	66,10	14,8	0,751	0,249	0,84

Структура и состав сополимеров определялись методом ИК спектроскопии и элементным анализом. Кинетику сополимеризации изучали дилатометрическим и гравиметрическим методами. При исследовании реакции сополимеризации N-винилфталимида с акрилонитрилом в одной серии опытов процесс проводился с малыми степенями превращения - для расчета констант полимеризации  $r_1$  и  $r_2$ , а другом - до глубокой степени конверсии с целью изучения свойств синтезированных сополимеров математической обработкой данных таблицы построена графическая зависимость состава сополимера N-винилфталимида с акрилонитрилом (рис.2.2.1). Диаграмма состава сополимера показывает, что с увеличением содержания N-винилфталимида в исходной смеси его содержание в сополимере возрастает и отмечается образование азеотропа при 0,45-0,55 мольные доли. В этой области сополимер будет содержать одинаковые количества обеих сомономеров  $M_1$  и  $M_2$ , т.е. азеотропность приводит к адекватному составу сополимера. На основании найденного состава сополимеров при различных соотношениях исходной смеси вычислены значения констант

сополимеризации N-винилфталимида ( $r_1$  и акрилонитрила ( $r_2$ ) на ЭВМ по методу конечной модели (табл. 2.2.2)

Таблица 2.2.2

**Значения констант сополимеризации, факторы активности (Q) и полярности (e) при сополимеризации N-винилфталимида с акрилонитрилом.**

$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	$Q_1$	$e_1$	$Q_2$	$e_2$
0,24-0,02	0,43-0,01	0,1032	4,17	2,33	0,60	1,2	3,16	2,71

Видно, что обе константы ( $r_1$  и  $r_2$ ) меньше единицы, следовательно, оба растущих радикала предпочтительно реагируют с "чужим" мономером, чем со своим. Поскольку  $r_1 < r_2$ , растущая макромолекулярная цепь, содержащая акрилонитрильное звено в конце цепи одинаково легко присоединяет как мономерные молекулы акрилонитрила, так и N-винилфталимид, в то же время макромолекулярная растущая цепь содержащая на конце N-винилфталимидные звенья намного легче присоединяет акрилонитрил, чем собственный мономер. Величина произведения констант сополимеризации меньше единицы:  $r_1 r_2 = 0,1032$ , что характеризует склонность мономеров к чередованию в процессе сополимеризации.

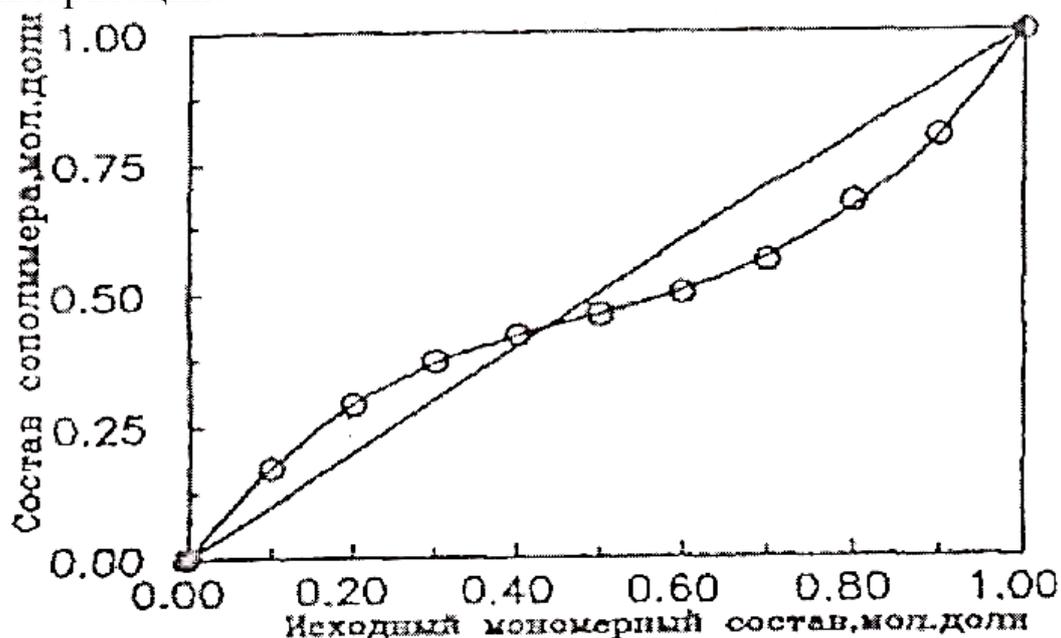


Рис. 2.2.1. Зависимость состава сополимера N-винилфталимида с акрилонитрилом от исходного мономерного состава.

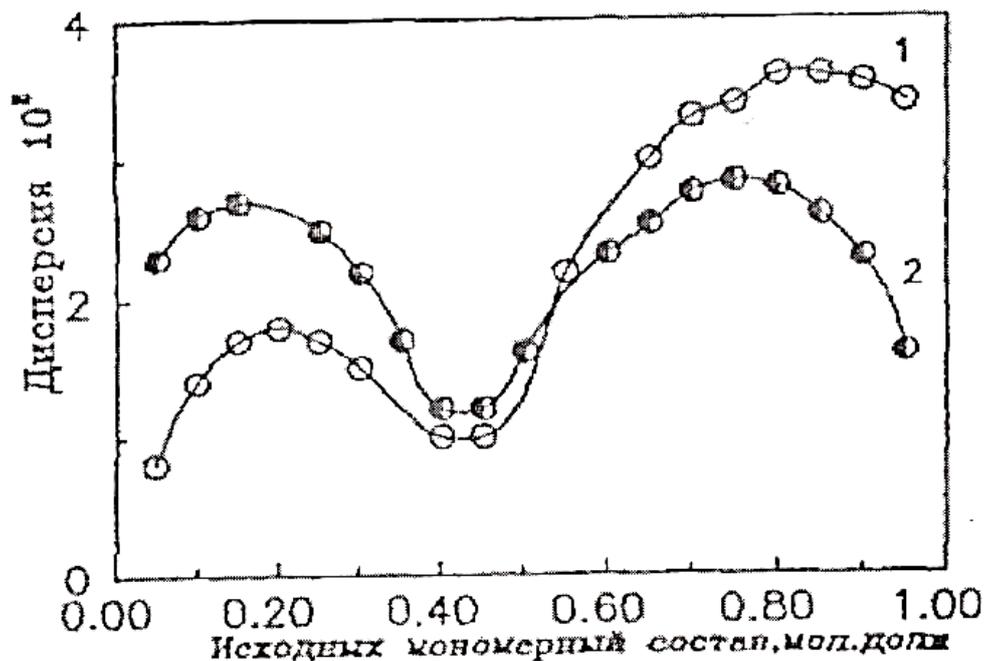


Рис. 2.2.2. Зависимость дисперсии сополимера N-ви-нилфталимида с акрилонитрилом от исходного мономерного состава. 1 - N-винилфталимид; 2 – акрилонитрил.

Из значений констант сополимеризации N-винилфталимида с акрилонитрилом рассчитаны величины факторов активности  $Q_i$  и полярности  $e$  в соответствии со схемой Альфрея-Прайса. На основании вычисленных значений  $r_1$  и  $r_2$  на ЭВМ построены графики зависимости дисперсии состава сополимера от начального исходного состава мономеров, вероятности образования диадных и триадных распределений мономеров в цепи макромолекул сополимера (рис.2.2.2, 2.2.3). Как видно в азеотропной точке дисперсия состава сополимеров приближается к нулю, т.е. азеотропный сополимер имеет чередующуюся структуру. Кривые диадных распределений мономеров в макромолекуле сополимера показывают, что с увеличением содержания N-винилфталимида в исходной смеси доля последовательностей состоящих из гомоциад возрастает, гетероциад  $g_1g_2$  - проходит через максимум, а образование гомоциад акрилонитрила  $m_2m_2$  уменьшается (рис.2.2.4). Диаграмма образования различных триад в молекуле сополимера устанавливает, что с увеличением содержания N-винилфталимида образование гомотриады  $m_1m_2$  возрастает, доли  $m_2m_1m_1 + m_2m_1m_1, m_1m_2m_1$  увеличивается, доли чередующихся триад  $m_2m_1m_1$  имеют экстремальную зависимость с максимумом при

соотношениях 0,5:0,5, гомотриад  $m_2m_2m_2$  и смешанные триады  $m_2m_1m_1 + m_1m_2m_2$  уменьшаются (рис.2.2.5).

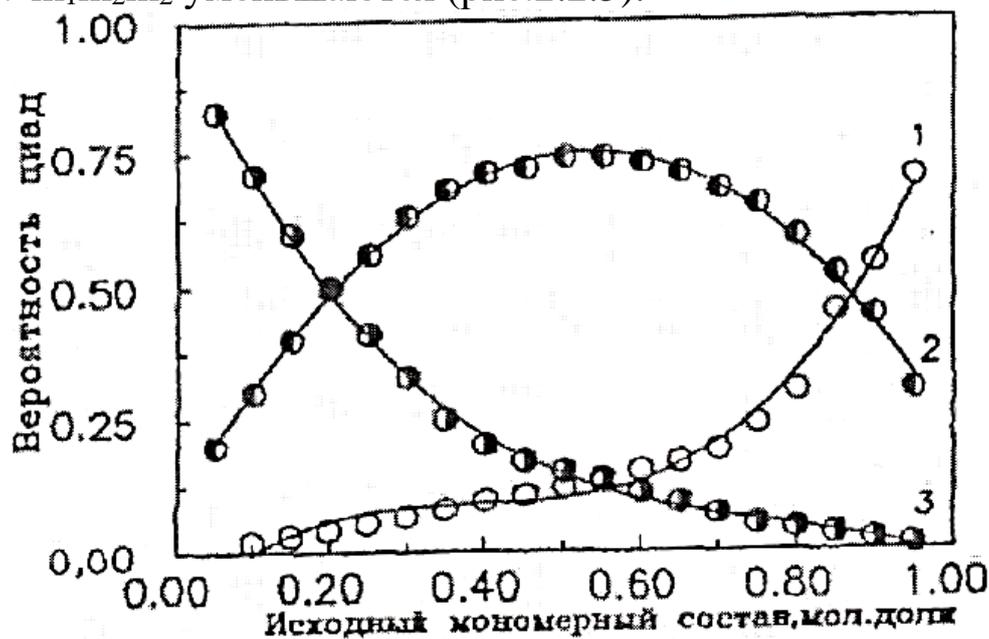


Рис. 2.2.3. Зависимость вероятности распределения диад в сополимерах N-винилфталимида с акрилонитрилом от состава исходной мономерной смеси: 1— $M_1M_1$ ; 2— $M_1M_2+M_2M_1$ ; 3— $M_2M_2$

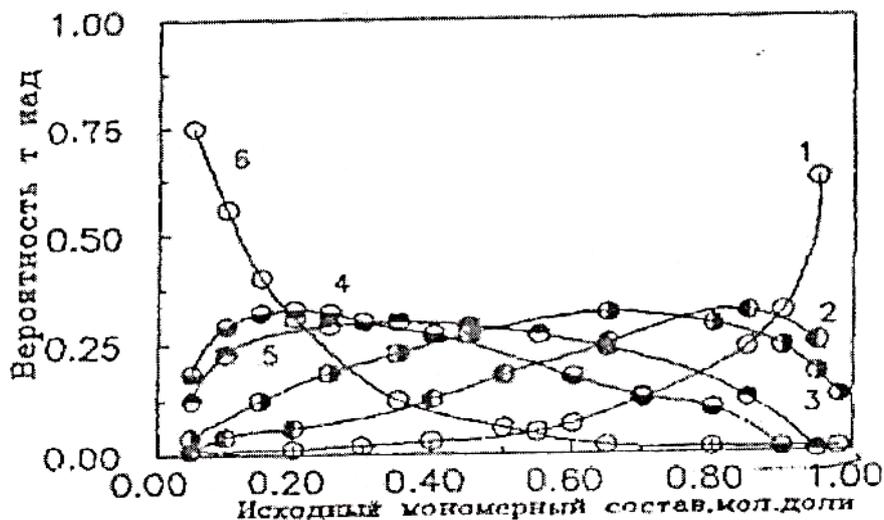
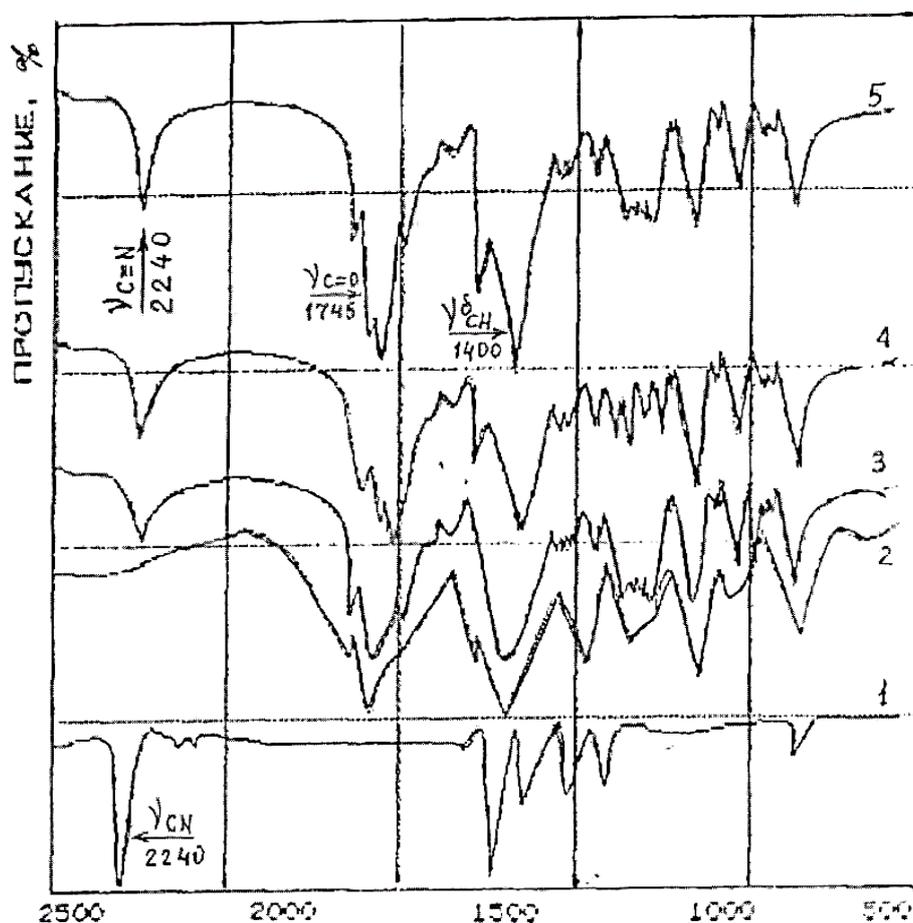


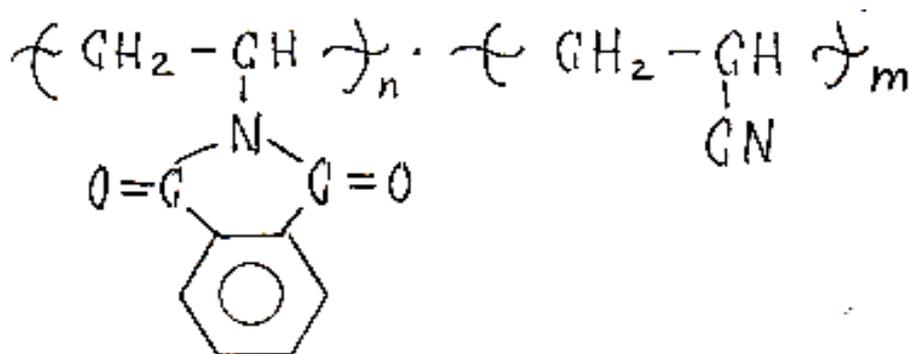
Рис. 2.2.4. Зависимость вероятности распределения триад в сополимерах N-винилфталимида с акрилонитрилом от состава исходной мономерной смеси: 1— $M_1M_1M_1$ ; 2— $M_2M_1M_1+M_1M_1M_2$ ; 3— $M_1M_2M_1$ ; 4— $M_2M_2M_1+M_1M_2M_2$ ; 5— $M_2M_1M_2$ ; 6— $M_2M_2M_2$ .



**Рис.2.2.6.Характеристические полосы ИК-спектров:1- полиакрилонитрила; 2-поливинилфталимида; 3,4,5-сополимеров N-винилфталимида с акрилонитрилом при их соотношениях 0,75:0,25; 0,50:0,50; 0,10:0,90 мольные доли, соответственно.**

В ИК-спектрах синтезированных сополимеров обнаружены полосы поглощения при 1200-1400; 1700-1780 $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к N-винилфталимиду, и в области 2240  $\text{см}^{-1}$ , характерные для акрилонитрила. При различных соотношениях компонентов акрилонитрила с N-винилфталимидом (10:90,25:75,50:50,75:25,90:10) отношение интенсивностей указанных полос меняется, что свидетельствует об образовании статистических сополимеров (рис.2.2.6). Полосы поглощения двойной связи (C=C) при 1640  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах сополимеров отсутствуют, что указывает на протекание реакции за счет связей винильных групп N-винилфталимида и акрилонитрила.

На основании полученных результатов химическую структуру синтезированных сополимеров можно представить следующим образом.



Кинетически проведенные исследования позволили охарактеризовать зависимость скорости сополимеризации от ряда внешних факторов - суммарной концентрации мономеров и инициатора, температуры.

Известно, что одним из наиболее важных кинетических параметров сополимеризации является порядок реакции. Данные по определению порядка реакции по концентрации инициатора ДАК и по произведению концентрации мономеров (рис.2.2.7, 2.2.8) показывают, что с увеличением концентрации инициатора и сомономеров скорость сополимеризации закономерно возрастает. Из зависимости скорости сополимеризации от концентрации ДАК, и произведению концентраций мономеров следует, что порядки реакции по инициатору и мономерам составляют 0,5 и 1,5. Из графической зависимости начальной скорости сополимеризации от  $1/T$  (рис.2.2.9) определена эффективная энергия активации реакции, что составляет 62,7 кДж/моль.

Исследованием кинетики сополимеризации N-винилфталимида с акрилонитрилом в диметилформамидном растворе в интервале суммарных концентраций мономеров (0,5-1,5 моль/л) и концентрации инициатора ДАК (0,02-0,04 моль/л) при 313 К получено уравнение скорости полимеризации:

$$V = K [M]^{1,5} [ДАК]^{0,5}$$

Суммарный порядок реакции по сомономерам, равный 1,5 позволяет предположить участие сомономеров в актах инициирования реакции сополимеризации комплексов мономеров.

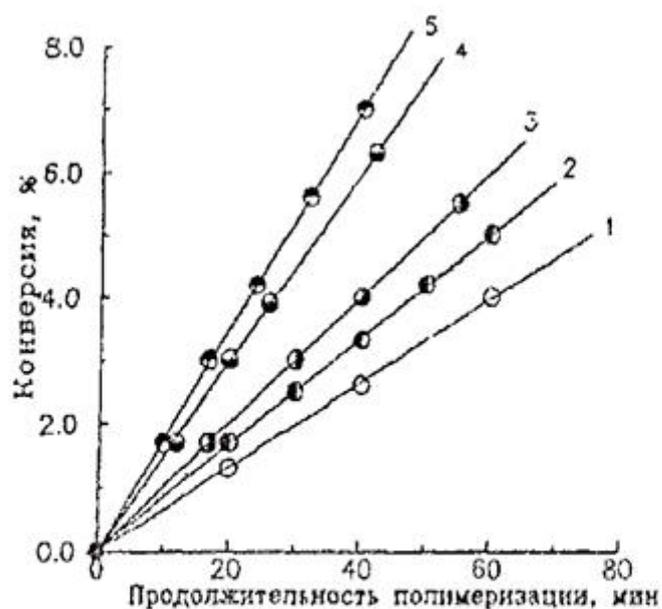


Рис. 2.2.7 Зависимость степени превращения сополимера М-винилфталимид от продолжительности реакции при равных суммарных концентрациях мономеров в диметилформамиде, моль/л: 1-0,5; 2-0,75; 3-1,0; 4-1,25; 5-1,5; [ДАК]- $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

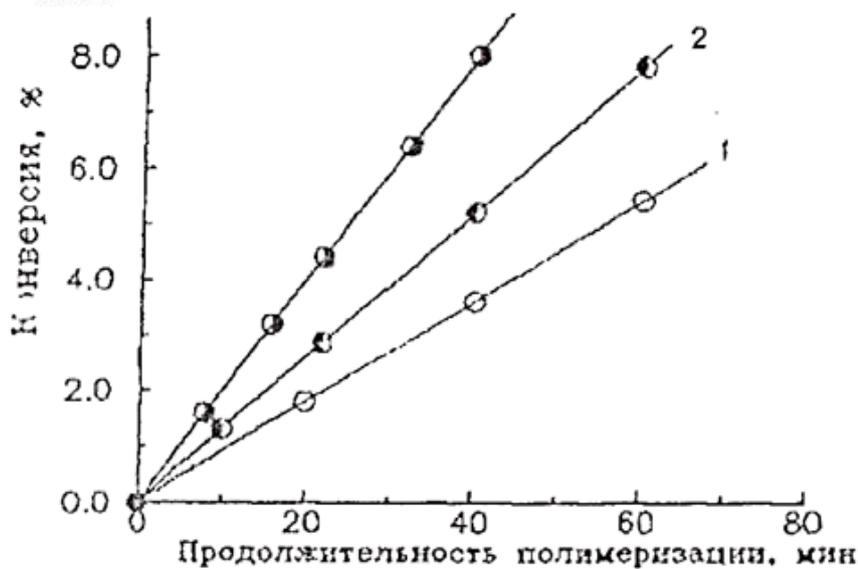
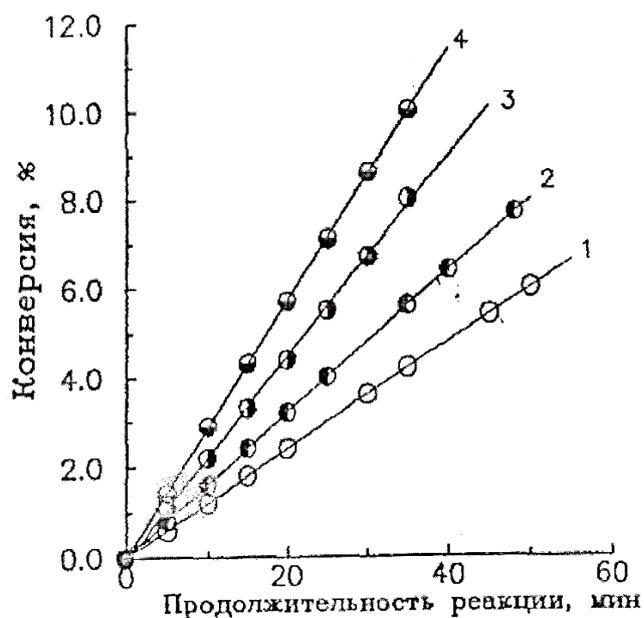


Рис. 2.2.8 Зависимость степени превращения сополимера N-винилфталимид от концентрации диэтилизобутирмной кислоты в диметилформамиде: 1-0,02; 2-0,03; 3-0,04 моль/л; [N-винилфталимид-акрилонитрил]-1,0 моль/л; T-31ЭС.



**Рис. 2.2.9. Зависимость степени превращения сополимера от продолжительности реакции при различных температурах: 1-298К; 2-303К; 3-313К; 4-318К. [N-винилфталимид-акрилонитрил]-1,0 моль/л; [ДАК]-0,005 моль/л**

На основании кинетических исследований можно предположить, что лимитирующей стадией бинарной полимеризации является реакция образования донорно-акцепторного комплексного соединения.

Отсутствие сополимеризации без инициатора указывает, что основным источником донорно-акцепторного комплексного соединения является инициатор. Экспериментально установлено, что в выбранных условиях реакции сополимеризации (298-313 К) гомополимеризация акрилонитрила отсутствует, и это исключает возможность участия в комплексообразовании акрилонитрила с инициатором. Следовательно, донорно-акцепторное взаимодействие в системе происходит между N-винилфталимидом и инициатором, как указано в предыдущем разделе.

Таким образом, методом комплексно-радикальной сополимеризации N-винилфталимида с акрилонитрилом синтезированы статистические сополимеры.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ПРИКЛАДНЫХ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ

Для установления возможных сфер использования синтезированных функционально-активных карбоцепных полимеров и сополимеров изучены некоторые их основные свойства: вязкость, поверхностно-активные, молекулярно-массовые и термогравиметрические.

Состав, строение и свойства полимеров зависят не только от химического состава и строения молекул мономера, но и от способа их получения. Синтезированные полимеры методом комплексно-радикальной полимеризации характеризуются относительно высокой молекулярной массой и повышенной термостойкостью. Способ получения полимера методом донорно-акцепторного инициирования, по-видимому, способствует ориентации реагирующих молекул, что приводит к более высоким значениям физико-химических показателей. Упорядоченность структуры синтезированных (со)полимеров показывают данные рентгеноструктурного анализа. На дифрактограммах полимеров N-ви- нилфталимида и его сополимеров с акрилонитрилом наблюдается более высокая интенсивность рефлекса, что может быть свидетельством упорядоченности структуры.

Из результатов вискозиметрических исследований установлено, что синтезированные полимерные четвертичные аммониевые соли являются типичными полиэлектролитами, зависимость приведенной вязкости водного раствора носит аномальный характер. Она резко возрастает в области низких концентраций полиэлектролита и описывается вогнутой кривой. Согласно современным представлениям, макромолекулы водорастворимых полиэлектролитов находятся в растворе в виде клубков. При разбавлении раствора макромолекулы вследствие увеличения диссоциации ионогенных групп и электростатического отталкивания, одноименно заряженных групп разворачиваются, и линейные размеры макромолекулы увеличиваются, что приводит к возрастанию приведенной вязкости раствора полиэлектролита. Зависимость приведенной вязкости от концентрации их водных растворов в присутствии 0,1н КС<sub>2</sub>О имеет обычный линейный характер (рис.3.1.). Это обусловлено тем, что введение сильного электролита подавляет диссоциацию полимерного

электролита, приводит к сжатию двойного диффузионного слоя и, следовательно, к уменьшению объема полимерных молекул.

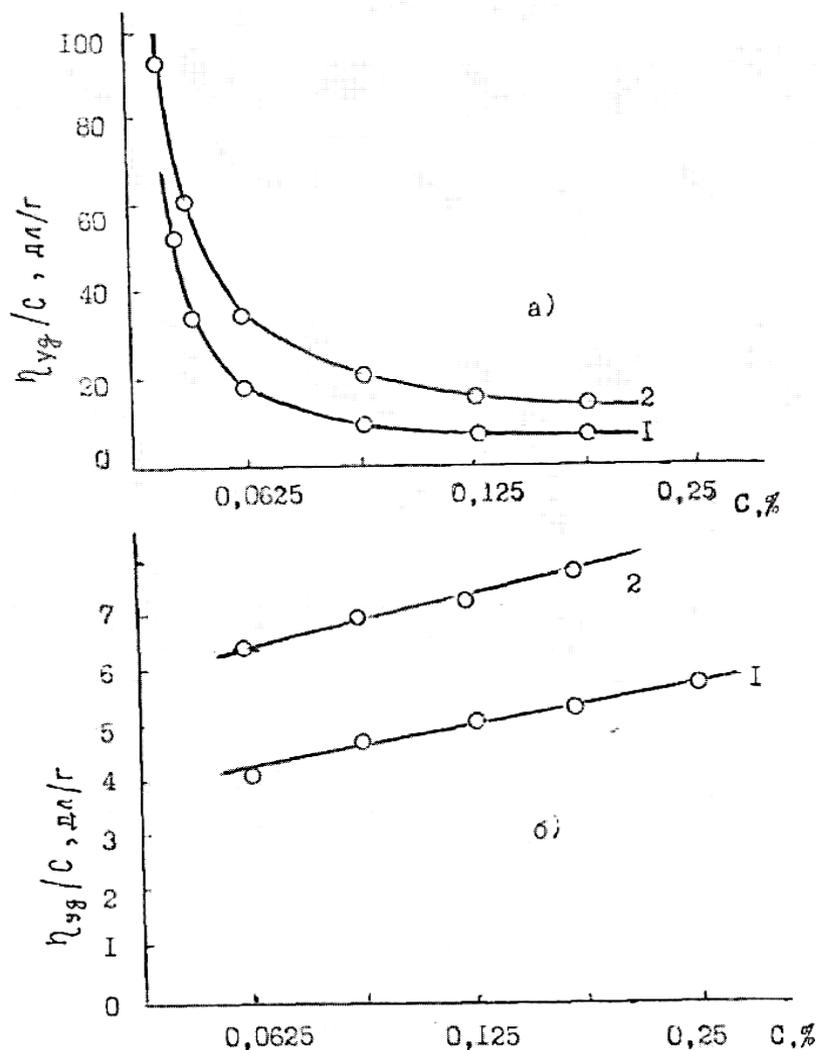
Исследованы поверхностно-активные свойства синтезированных мономерных и полимерных четвертичных солей на основе N,N- диэтиламиноэтилметакрилата с йодистым этилом. Поверхностная активность характеризует способность исследуемого вещества снижать равновесное поверхностное натяжение системы. Поэтому сначала определено поверхностное натяжение полученных мономерных и полимерных солей методом Вильгельми.

Анализ результатов эксперимента показывает, что поверхностное натяжение водных растворов мономерной четвертичной соли N,N- диэтиламиноэтилметакрилата с йодистым этилом и его полимера резко уменьшается с ростом концентрации (рис.3.2.). Это обусловлено адсорбцией и ориентацией молекул на границах раздела фаз и подтверждает, что йодистый этил N,N-диэтиламиноэтилметакрилата и его полимер являются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Молекулы синтезированных ПАВ имеют неполярную (углеводородную) часть и полярную с функциональными группами  $-COO$ ,  $-CO$ ,  $-NH_4$ . Углеводородные радикалы выталкиваются из воды на поверхность, и их адсорбция  $\Gamma > 0$ . Величины адсорбции  $\Gamma$  определены с использованием изотермы в координатах  $a-C$ . Пользуясь уравнением Гиббса, по изотерме поверхностного натяжения для ДЭАЭМА-ИЭ построена соответствующая изотерма адсорбции (рис.3.2.).

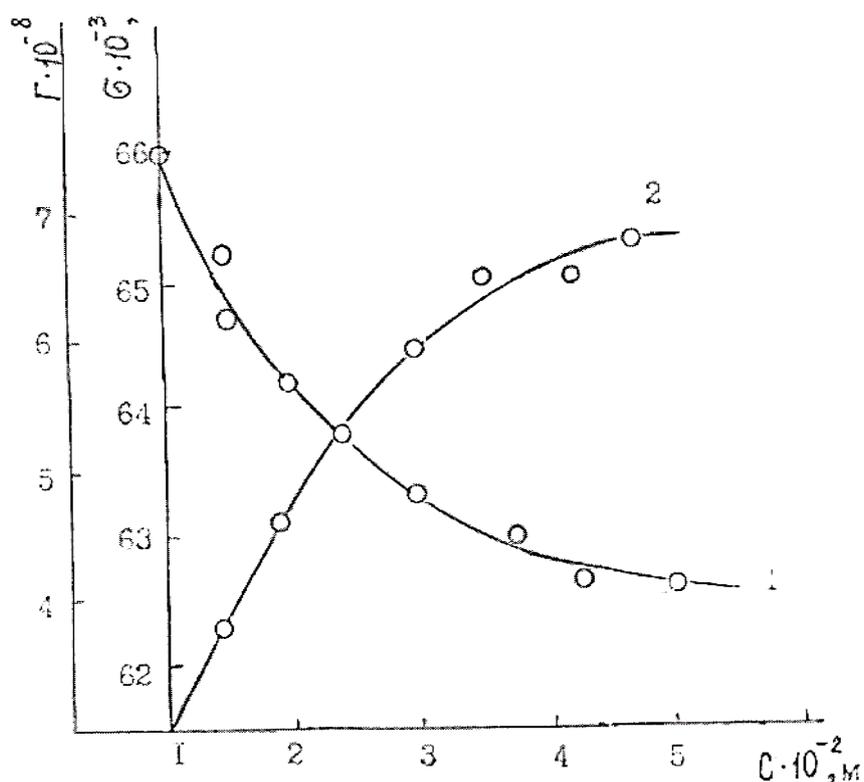
Больше информации можно получить при построении изотермы в полулогарифмических координатах  $\sigma-C$ . На изотерме поверхностного натяжения в зависимости от логарифмической концентрации видно, что при повышении концентрации мономера и полимера изотерма сначала круто падает по прямой (рис.3.3, 3.4). В соответствии с уравнением Гиббса возрастает адсорбция и понижается поверхностное натяжение. Наличие этого участка на изотерме определяется тем, что вначале вся поверхность границы жидкость-воздух свободна от поверхностно-активного вещества и небольшие его количества, присутствующие в растворе, почти целиком уходят на поверхность.

В точке перехода к горизонтальному участку изотермы наступает критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Причиной мицеллообразования, по-видимому, является наличие в молекуле мономера и его полимера функционально-активных групп.

Наконец, большим концентрациям йодэтилат N,N-диэтиламиноэтилметакрилата и его полимера на изотерме отвечает почти горизонтальный участок, показывающий, что поверхностное натяжение мало зависит от концентрации.



**Рис.3.1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимеров ДМАЭМА-ИУК (1) и ДМАЗМА-ЙЭ (2) в воде (а) и в 0,1 н растворе хлорида калия (б).**



**Рис. 3.2. Изотермы поверхностного натяжения (1) и адсорбции (2) водного раствора мономерной четвертичной соли ДВАЭМА-ИЭ при 293К.**

При этих условиях на поверхности жидкости образуется насыщенный мономолекулярный слой йодэтилат N,N-диэтиламиноэтилметакрилата и его полимера, дальнейшая адсорбция уже невозможна [195]. Сравнивая полученные данные ККМ надо отметить, что ККМ йодэтилат N,N-диэтиламиноэтилметакрилата намного выше ККМ его полимера, что согласуется с известным положением о снижении ККМ с ростом молекулярной массы ПАВ.

Изучение влияния температуры на ККМ мономерных солей показывает, что при увеличении температуры, как характерно для ионогенных ПАВ, ККМ мономерной четвертичной соли йодэтилата N,N-диэтиламиноэтилметакрилата повышается. Это вероятно, вследствие дезагрегирующего действия теплового движения молекул (рис.3.5, кр.1).

Иная картина наблюдается при исследовании полимера йодэтилат N,N-диэтиламиноэтилметакрилата. С увеличением температуры ККМ полимерной соли проходит через максимум (рис.3.5, кр.2). Максимум на кривой 2 может быть связан с десорбцией полимерной соли N,N-диэтиламиноэтилметакрилата йодистого этила в интервале 293-303К температур, что приводит к увеличению его поверхностного натяжения. А после окончания

процесса десорбции при более высоких температурах поверхностное натяжение снова начинает снижаться.

Для катионных ПАВ явление до мицеллярной агрегации в водном растворе обнаруживается и прямым измерением электрической проводимости, так как подвижность ионных агрегатов меньше, чем свободных ионов. Диэлектрическими измерениями обнаружено, что кривой концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности наблюдается излом. При этих концентрациях начинают формироваться ионные мицеллы, окруженные диффузным слоем противоионов. Подвижность ионов при этом снижается, и эквивалентная электропроводность уменьшается с увеличением концентрации резче, чем до критической концентрации мицеллообразования.

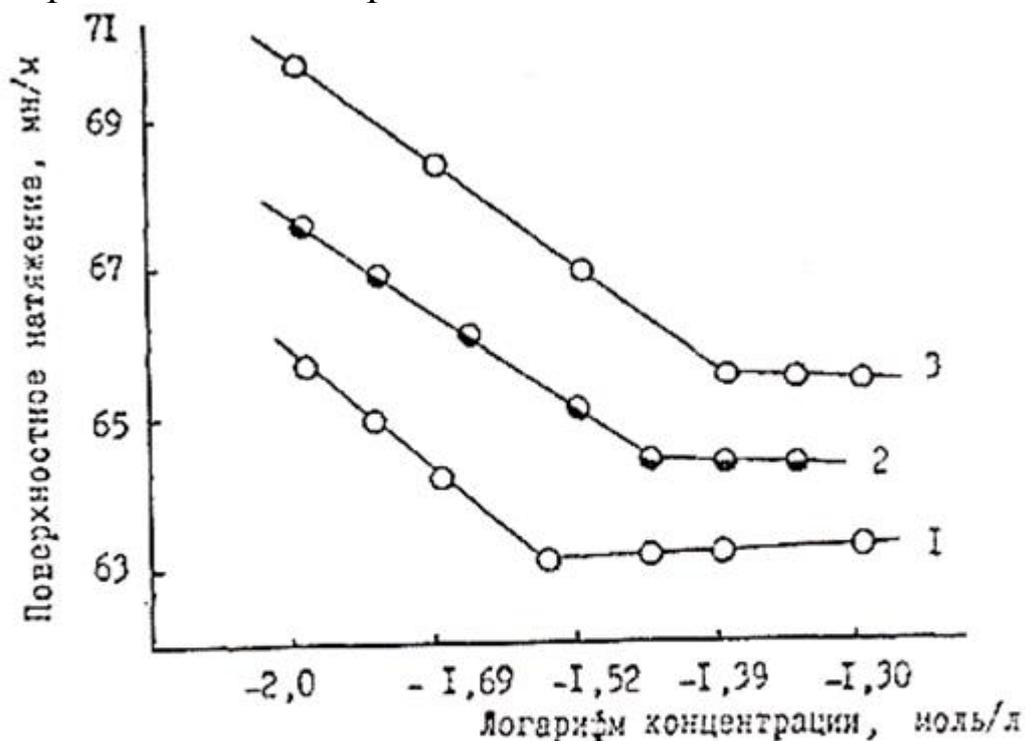
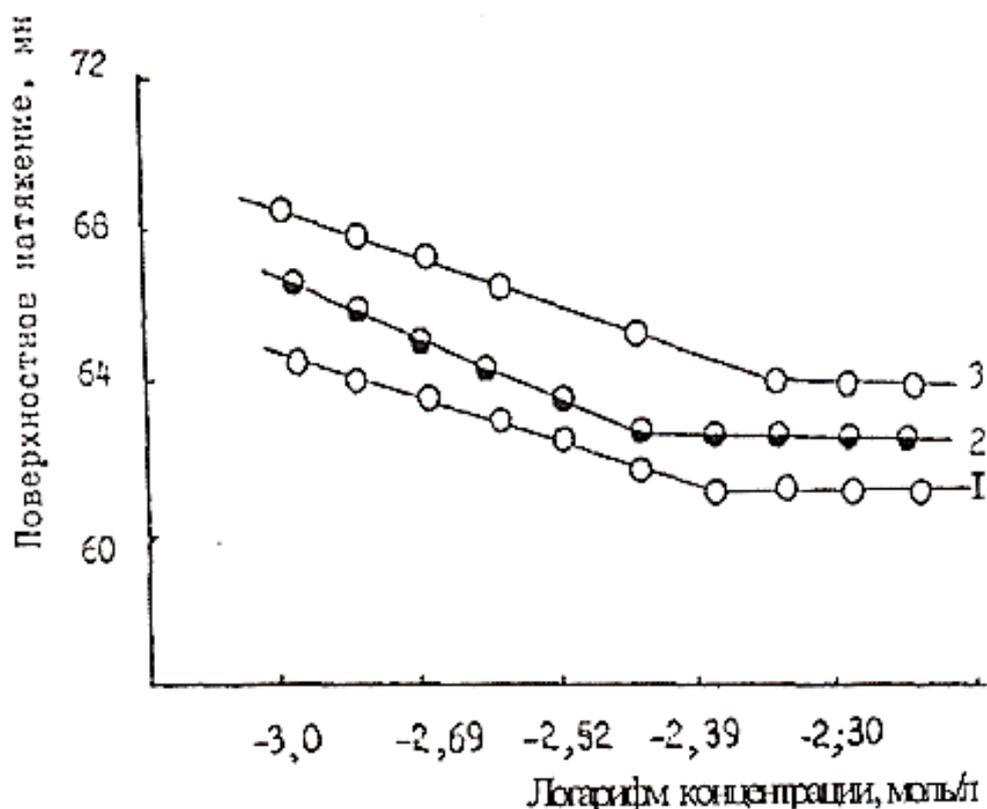


Рис. 3.3. Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации мономерной соли йод этилат *N,N*-диэтиламиноэтилметакрилата при различных температурах: 1 - 293 К; 2 - 303 К; 3 - 313 К.



**Рис.3.4. Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации полимера йодэтилат *N,N*-диэтиламиноэтилметакрилата при различных температурах: 1-293К; 2-313К; 3-303К.**

По достижении ККМ наблюдается также уменьшение эквивалентной электропроводности водного раствора мономерной четвертичной соли йодэтилат *N,N*-диэтиламиноэтилметакрилата, поскольку подвижность мицелл значительно меньше, чем сольватированных ионов и заряд мицелл экранирован в большей степени.

Для определения термодинамических параметров при мицеллообразовании сначала рассчитана энергия Гиббса ( $\Delta\sigma$ ) и адсорбция ( $\Gamma$ ) по известным формулам [193]. Из зависимости энергии Гиббса от температуры ( $\Delta\sigma - T$ ) и по тангенсу угла наклона прямой определена энтропия мицеллообразования  $\Delta S$ , а из зависимости логарифма КММ от  $1/T$  как в первом случае найдено изменение энтальпии  $\Delta H$  системы (табл.3.1). Зависимость поверхностной активности от температуры и логарифм КММ от обратного значения температуры для мономерной четвертичной соли *N,N*-диэтиламиноэтилметакрилата с йодистым этилом носит прямолинейный характер. Полученные термодинамические параметры показывают, что мицеллообразование растворов

исследуемых мономерных четвертичных солей йодэтилат N,N-диэтиламиноэтилметакрилата является процессом самопроизвольным, т.е. протекает с увеличением энтропии системы ( $\Delta S > 0$ ) и уменьшением энтальпии ( $\Delta H < 0$ ) (табл.3.1)

Таблица 3.1

**Термодинамические параметры мицеллообразования исследованных водных растворов мономерной четвертичной соли N,N-диэтиламиноэтилметакрилата и йодистого этила**

T, К	1/T	$C_{ккм}$ , моль/л	$\lg C_{ккм}$ , мол.доли	$\Delta S$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль
292	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{-2}$	-1,56		
303	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,50 \cdot 10^{-2}$	-1,45	35,52	15,28
313	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-2}$	-1,39		

С целью исследования термостабильности синтезированных сополимеров проводили дифференциально-термический анализ на дериватографе системы "Паулик-Паулик-Эрдей" в температурном интервале 293-773К при скорости нагрева 5 град/мин на воздухе. Эффективную энергию активации термоокислительного разложения определяли методом двойного логарифмирования.

На кривых ДТА сополимеров имеется ряд эндотермических и экзотермических пиков, соответствующих превращениям, происходящим в процессе нагревания образцов. С повышением содержания звеньев мономерных четвертичных солей аммония в сополимерах ДМАЭМА-ИЭ-АН, ДЭАЭМА-ИЭ-АН прослеживается смещение изотермических пиков на кривых ДТА. Для сополимеров N,N-диметиламиноэтилметакрилата и йодистого этила с акрилонитрилом, содержащих 0,05 и 0,07 мол.доли звеньев мономерных четвертичных солей, экзотермические пики появляются соответственно при 548К и 553К. А для сополимера N,N-диэтиламиноэтилметакрилата и йодистого этила с акрилонитрилом соответственно при 543К и 553К. Экзотермические пики сополимера йод N,N- диаллилфталимида с акрилонитрилом при содержании 0,05 мол. доли мономерной соли появляются при 553К. Эндотермические пики плавления находятся в температурном интервале от 583К до 703К. Появление пиков в температурном интервале от 703К до 753К на термограммах свидетельствует о сложных термоокислительных деструкционных превращениях в сополимерах.

Получены кинетические кривые термической деструкции сополимеров акрилонитрила с четвертичными аммонийными солями на основе N,N-диметил, N,N-диэтиламиноэтилметакрилата с йодистым этилом и тройного сополимера акрилонитрила (акрилонитрил-метилакрилат-итаконовая кислота).

Таблица 3.2

Данные термоокислительной деструкции синтезированных сополимеров N,N-диметил-, N,N-диэтиламиноэтилметакрилата и йодистого этила с акрилонитрилом и тройного сополимера (M<sub>3</sub>)

Виды сополимеров	Состав сополимера, мол.доли	Интервал темп. К	Экзотер. пик, К	Темп. максим. разл.	Потеря массы, %	Энергия активации, Дж/моль
M <sub>3</sub>	m <sub>1</sub>	493-553	518	523	15,5	130
M <sub>Г</sub> АН	0,07:0,93	533-573	553	558	9,0	145
M <sub>Г</sub> АН	0,05:0,95	533-563	548	553	13,0	133
M <sub>2</sub> -АН	0,07:0,93	533-583	553	558	7,0	144
M <sub>2</sub> -АН	0,05:0,95	543-573	543	548	12,5	144

где: M<sub>1</sub>-ДМАЭМА-ИЭ, M<sub>2</sub> - ДЭАЭМА-ИЭ, M<sub>3</sub> - тройной сополимер акрилонитрил-метилакрилат-итаконовая кислота.

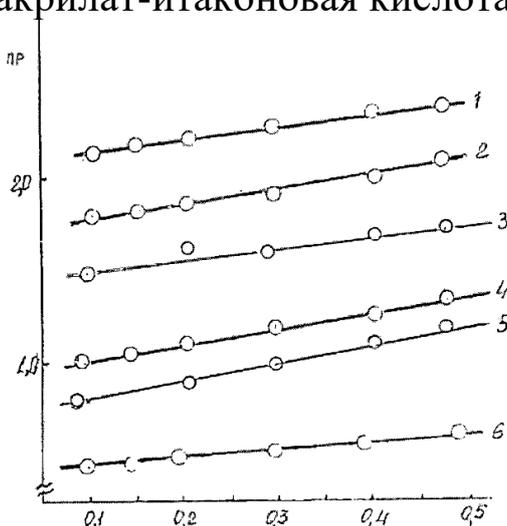


Рис. 3.5. Зависимость приведенной вязкости от концентрации фракционированного сополимера ДМАЭМА-ИПИ с ВП в 0,2н КСІ; 1-6 номера фракций.

Показано, что бинарные сополимеры акрилонитрила, полученные при пониженных температурах, более термически устойчивы, чем его

тройные сополимеры. Сополимеры акрилонитрила с четвертичными аммонийными солями N,N-диметил-, N,N-диэтиламиноэтилметакрилата с йодистым этилом при их содержании 0,07 мол. доли при нагреве до 523К теряют до 5,0:8,0 и 9,5% массы соответственно, а для тройного сополимера потеря в массе составляет 15,5% (табл.3.2.) Из полученных данных видно, что более термически устойчивыми являются сополимеры, содержащие 0,07 мол. доли обеих мономерных четвертичных солей, методом двойного логарифмирования найдены значения энергий активации процесса деструкции сополимеров акрилонитрила с N,N-диметил-, N,N-диэтиламиноэтилметакрилата с йодистым этилом.

Известно, что одним из важных характеристик сополимеров, определяющих комплекс их разнообразных свойств, является молекулярная масса. Для определения молекулярной массы и константы K и  $\alpha$  в уравнении Марка-Куна-Хаувинка проведено фракционирование (методом дробного осаждения, растворитель-диметилсульфоксид, осадитель-ацетон) сополимера ДМАЭМА-ИПИ с N-винилпирролидоном. Методом вискозиметрии исследованы вязкости фракционированных образцов (рис.3.6., табл.3.3.).

По полученным данным седиментации и характеристической вязкости рассчитаны молекулярные массы образцов (исследования проводились в институте химии и физики полимеров АН РУз).

Коэффициенты седиментации S определяли по прямолинейной зависимости  $\ln X$ - $t$ , изменения логарифма расстояния от врауения ротора до пика седиментационной диаграммк во времени, ка тангенс угла наклона прямой к оси времени с учетом попраки на скорость по формуле:

$$S = \frac{\Delta \ln x}{\Delta t 60 \omega^2}; \quad \omega = 2\pi n / 60$$

где:  $t$  - время седиментации (мин.),  
 $n$  - число оборотов ротора в минуту,  
 $\omega$  - угловая скорость (об /мин.)

Значения  $x$  определяли на приборе УИМ-23 "ЛОМО" (универсальный измерительный микроскоп), вычитая значения расположения мениска (постоянная величина) из значения расположения вершины пика на фотоплёнке.

Для не фракционированного сополимера  $[\eta] = 1,3$  дл/г.

Молекулярную массу образцов фракции вычислены с помощью уравнения Флори-Манделькерна (табл. 3.3):

$$(\bar{M})^{2/3} = \frac{S_0 [\eta]^{1/3} \eta_0 N_A}{\varphi^{1/3} P^{-1} (1 - \bar{v} \rho_0)}$$

где:  $S_0$ - константа седиментации;  $\dot{\eta}$  - характеристическая вязкость;  
 $\eta_0$  - вязкость растворителя;  $N_A$ - число Авагадро;  
 $(\varphi, P$  - инвариантные постоянные;  $\bar{v}$  - парциальный удельный  
объем;  $\rho_0$  - плотность растворителя.

Таблица 3.3

Данные для вычисления коэффициентов  $K$  и  $\alpha$

№ Фракции	Масса фракции	Весовая доля, W	Кумулятивная доля, W/M	$[\eta]$ дл/г	M.10 <sup>-4</sup>	$S_0 \cdot 10^{-13}, c_b$	(dW/dM) 10 <sup>-4</sup>
1	0,34	0,10303	0,94849	2Д	32,86	3,6	0,02157
2	0,44	0,13333	0,83031	1,7	21,90	3,22	0,0339
3	0,50	0,15152	0,68788	1,3	13,50	2,74	0,0664
4	0,63	0,19091	0,51667	0,9	8,34	2,28	0,1878
5	0,69	0,10909	0,316674	0,65	6,21	1,65	0,1584
6	0,70	0,21212	0,10606	0,4	3,55	1,20	0,0598

На основании данных таблицы строят прямолинейный зависимости  $\lg[\eta] - \lg M$  и  $\lg S_0 - \lg M$ , вычисляя графически тангенс угла наклона прямой к оси  $\lg M$  и ординату, отсекаемой прямой в точке  $\lg M$ , равные -соответственно  $K$  и  $\alpha$  в уравнении Марка-Куна-Хаувинка (рис. 3.7)

$$[\eta] = K_{\eta} M^{\alpha}$$

$$S_0 = K_s M^{1-\beta}$$

В результате проведенных вискозиметрических и седиментационных исследований получены коэффициенты уравнения Марка-Куна-Хаувинка, позволяющие определить молекулярную массу на основании вискозиметрических измерений для сополимеров на основе мономерных солей N, N- диметиламиноэтилметакрилата сN-винилпирролидоном.

$$[\eta] = 4,36 * 10^{-5} * M^{0,84} S_0 = 1,12 *$$

$$10^{15} * M^{0,46}$$

Полученные данные  $\alpha=0,84$ , учитывающие степень свернутости макромолекул в растворе (гибкости цепи), свидетельствует о достаточной гибкостимакромолекул синтезированного сополимера.

Проведенные выше исследования дали возможность определить полидисперсностью сополимера, характеризующуюся интегральной и дифференциальной кривыми молекулярно-массового распределения (ММР) (рис.3.8). Как видно, синтезированные сополимеры в условиях комплексного инициирования более однородны по молекулярной массе по сравнению с сополимерами, полученными методом свободно радикальной полимеризации.

Также с целью выяснения влияния способа и условий синтеза на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полученных сополимеров N-винилфталимида с акрилонитрилом проводились седиментационные исследования. Для установления зависимостей константы

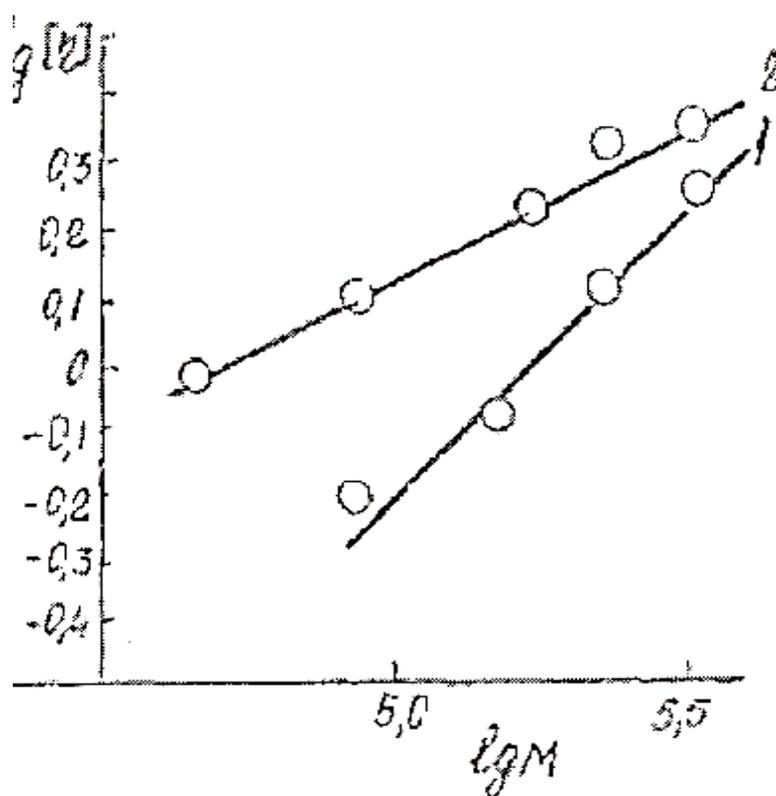
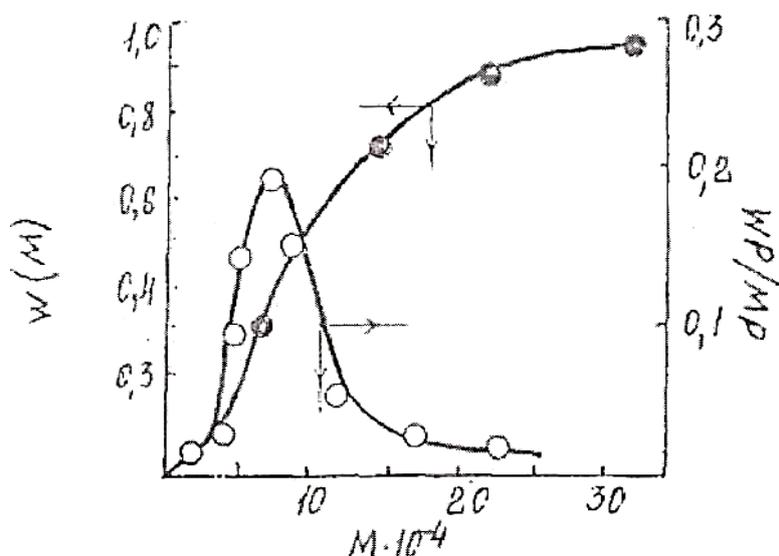


Рис. 3.6. Зависимость логарифма характеристической вязкости (1) и коэффициент седиментации (2) от логарифма молекулярной массы



**Рис. 3.7. Интегральные (1) и дифференциальные (2) кривые молекулярно-массового распределения ДМАЭМА-ИПИ с ВП (0,5:0,5 мол.доли)**

седиментации ( $S_0$ ) и характеристической вязкости  $[\eta]$  от молекулярных масс сополимеры подвергнуты фракционированию. Фракционирование сополимеров производили методом дробного осаждения в системе диметилформамид (растворитель) - дистиллированная вода (осадитель). В результате фракционирования сополимеров было получено 7 фракций, которые подверглись дальнейшему исследованию.

Для измерения вязкости и других параметров в качестве растворителя использовали диметилформамид. Все измерения проводились при температуре 298К (рис.4.9). Как видно из этих рисунков, зависимость  $\eta_{уд}/C$  от  $C$  в диметилформамидном растворе принимает линейный вид с положительным наклоном, что характерно для нейтральных макромолекул.

Седиментационный анализ фракций проводили на аналитической ультрацентрифуге MOM 3180 при скорости вращения ротора 42000 об/мин в односекторной кювете с высотой вкладыша 12 мм. Экспериментальные данные показали, что в указанном интервале молекулярных масс отсутствует концентрационная зависимость коэффициентов седиментации ( $S$ ) для полученных фракций. Это позволяет считать, что коэффициенты седиментации, определенные при концентрации раствора 0,03 г/100 см<sup>3</sup>, равны коэффициентам седиментации при нулевой концентрации. Молекулярные массы фракций рассчитывали по формуле Флори-Манделькерн-Цветкова при значении величины фактора плавучести  $(1-V\rho_0)=0,261$  в диметилформамиде (табл.3.4).

Значение гидродинамического инварианта вычислено по уравнению:

$$A_0 = S_0 \dot{\eta}_0 [\dot{\eta}]^{1/3} (1 - V_{p0})^{-1} M^{-2/3}$$

Из данных полученных методами ультрацентрифугирования и вискозиметрии построены логарифмические зависимости  $[\dot{\eta}]$  и  $S_0$  от молекулярной массы (рис.3.10), из которых найдены коэффициенты уравнения Марка-Куна-Хаувинка

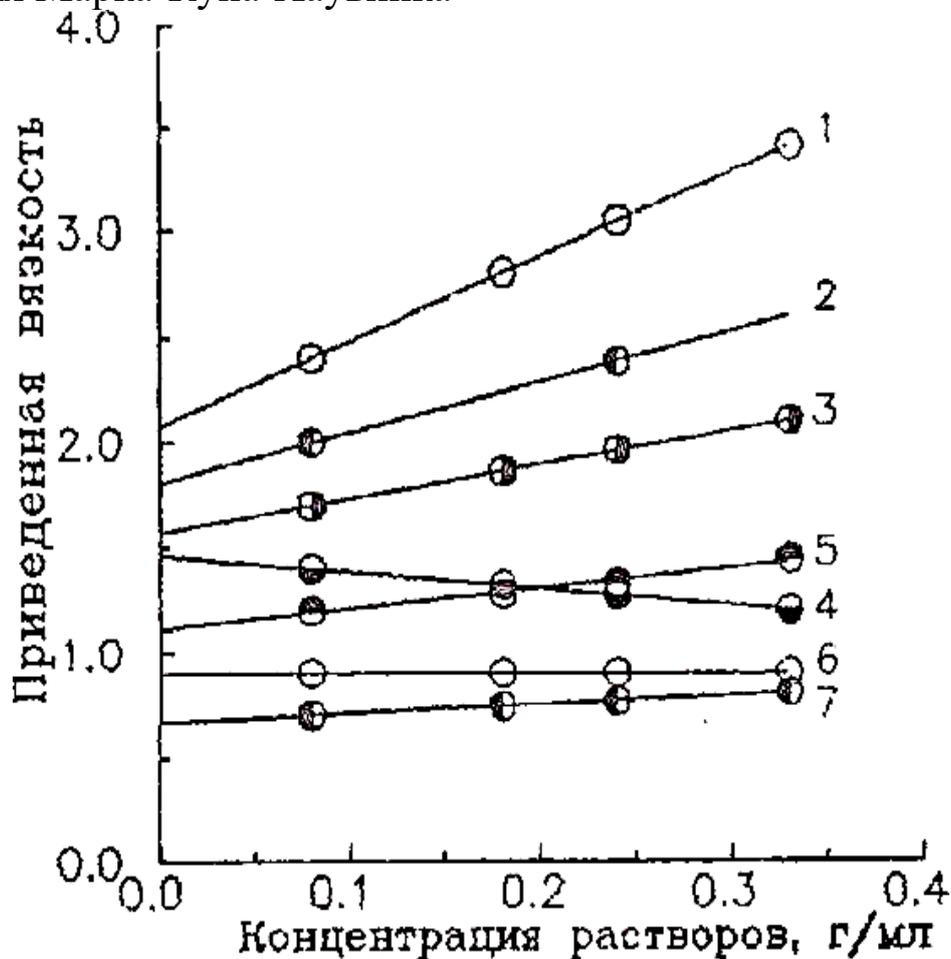


Рис. 3.8. Зависимость приведенной вязкости ( $\dot{\eta}_{sp}$ ) диметилформамидного раствора сополимера N-винилфталимида с акрилонитрилом от концентрации. 1,2,3,4,5,6,7-номера фракций; T - 298К.

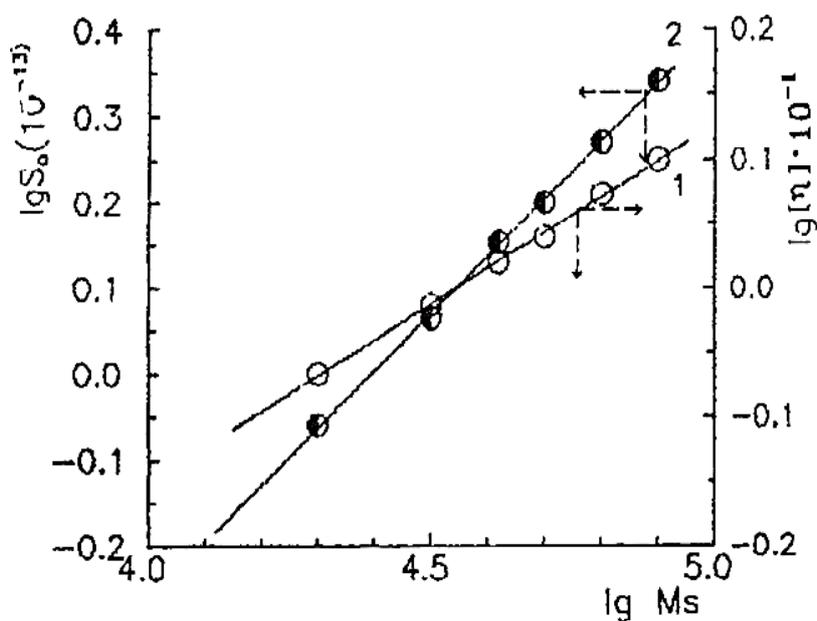


Рис. 3.9. Логарифмическая зависимость константы седиментации ( $S_0$ ) (1) и характеристической вязкости  $[\eta]$  (2) от молекулярной массы сополимера N-винилфталимида с акрилонитрилом.

Таблица 3.4

Молекулярные характеристики сополимера N-винилфталимида с акрилонитрилом в диметилформамиде при 298 К.  
Для не фракционированного сополимера  $[\eta] = 1,4$  дл/г

Номера фракций	$S_0 \cdot 10^{13}, c$	$[\eta]$	M	$A_0 \cdot 10^{-10}$
1	2,0	1,9	35500	3,45
2	1,86	1,65	79700	3,48
3	1,66	1,4	67700	3,28
4	1,53	1,25	51900	3,48
5	1,25	и	41840	3,47
6	1,21	0,85	30000	3,2
7	1,0	0,62	19300	3,47

В результате выведены уравнения Марка-Куна-Хаувинка для сополимеров N-винилфталимида с акрилонитрилом в ДМФА:

$$S_0 = 1,45 \cdot 10^{-15} M^{0,43} [\eta] = 9,41 \cdot 10^{-4} M^{0,66}$$

Как видно, отклонение показателей  $\alpha$  и  $\nu$  в уравнениях от значения

0,5, а также прямолинейность логарифмических зависимостей характеристической вязкости и константы седиментации от молекулярных масс подтверждают образование набухших клубков сополимеров в исследуемом растворителе. По полученным данным фракционирования и седиментации построены кривые молекулярно-массового распределения (табл.3.5 и рис.3.10).

Точка перегиба интегральной кривой соответствует максимуму на дифференциальной кривой. Дифференциальная кривая (рис.3.10,кр. 1,2) имеет унимодальное распределение (один максимум).

Кривая 2 на рис.3.10 соответствует так называемому узкому молекулярно-массовому распределению, когда основная масса сополимера содержит фракции с молекулярной массой 40000-60000, а доля фракций с меньшими или большими значениями молекулярных масс значительно.

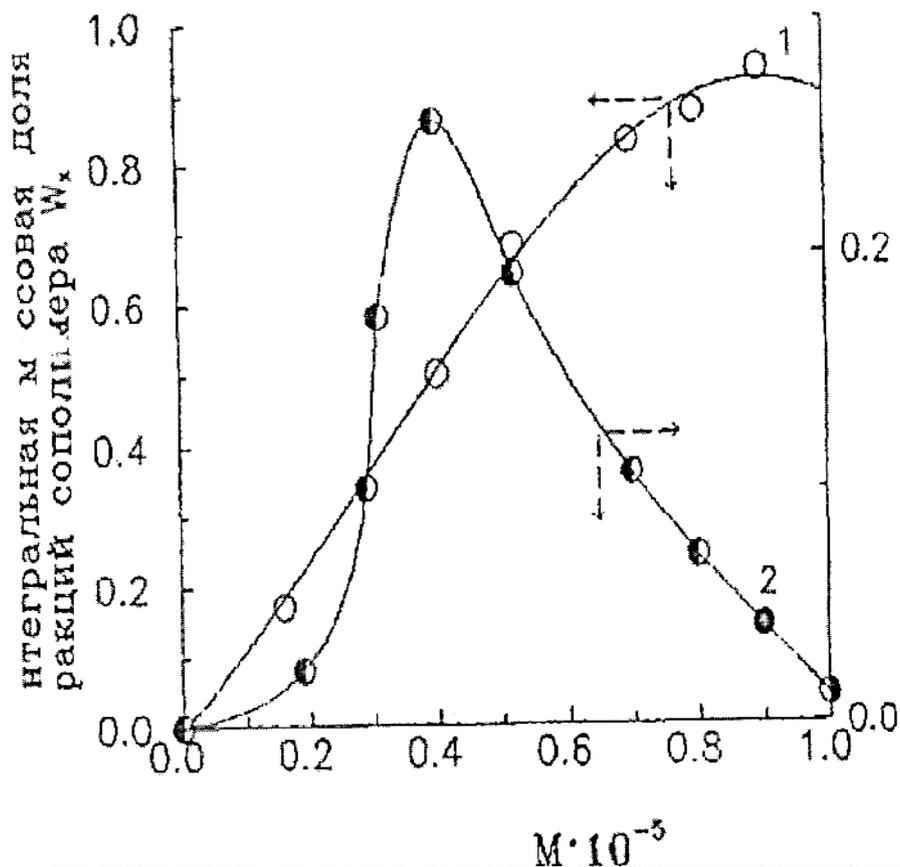


Рис.3.10 Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые молекулярно-массового распределения сополимера N-винилфалимида с акрилонитрилом, полученные по результатам фракционирования.

Таблица 3.5

**Результаты фракционирования сополимера N-винилфталимида с акрилонитрилом**

Масса фракций, г $m_i$	Массовая доля $W_i$ $W_i = m_i/\Sigma m_i$	Интегральная массовая доля фракций, $W_x$ $W_x = \sum_{i=1}^x W_i$	$[\eta]_i$	$\bar{M}_n$
0,10	0,107	0,11	0,62	19300
0,17	0,17	0,28	0,85	30000
0,21	0,22	0,50	1,1	41840
0,19	0,19	0,69	1,125	51900
0,15	0,15	0,84	1,4	67700
0,10	0,10	0,92	1,65	79700
0,08	0,06	0,98	1,9	95500

$$\Sigma = 0,995$$

Повышенное содержание высокомолекулярных фракций в сополимере сообщает ему более высокие прочностные свойства, повышенную твердость и термостойкость.

С целью изучения термической устойчивости проведены термогравиметрические исследования сополимеров N-винилфталимида с акрилонитрилом (рис.3.12).

Из кривых ДТГ видно, что с изменением содержания компонентов в сополимере повышается температура начала интенсивного разложения. Сополимеры, содержащие в составе более 90 % акрилонитрила на кривых ДТА имеют экзотермический пик в области 533К, что соответствует кристаллизации. Кинетические кривые термической деструкции полиакрилонитрила и сополимеров В ФИ-АН показывают, что сам ПАН термически менее устойчив, чем сополимеры синтезированные комплексно радикальным методом. Сополимеры В ФИ с АН состава 0,20:0,80 (2) и 0,07:0,93 (3) при нагреве до 523К теряют всего 3,0 и 1,0 % массы соответственно. Для полиакрилонитрила потеря в массе составляет 19%.

При увеличении температуры до 673К, потеря в массе для сополимеров ВФИ с АН составляет 9,5%, а для полиакрилонитрила 40%

Методом двойного логарифмирования найдены значения энергий активации процесса деструкции для сополимеров N-винилфталимида с акрилонитрилом при соотношении 20:80 и 7:93, которые составляют 33,03 и 39,9 ккал/моль соответственно (табл.3.6,рис.3.13).

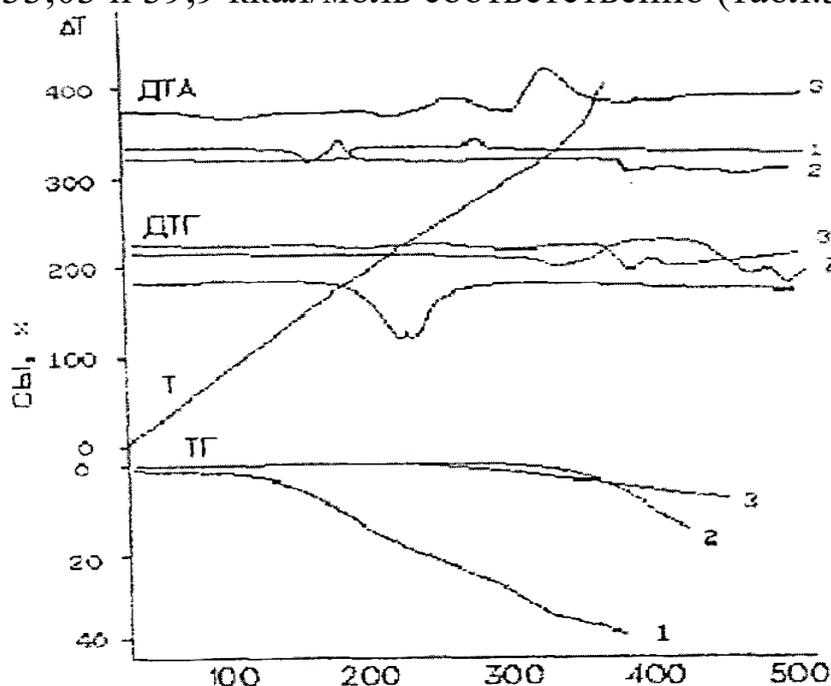


Рис.3.11 Дегидрограмма полиакрилонитрила (1) и сополимера N-винилфталимида с акрилонитрилом, синтезированного при равных моль долях компонентов ВФИ: АН 2 - 0,2 : 0,8; 3 - 0,07 : 0,93.

Таблица 3.6

Данные термоокислительной деструкции гомо-ПАН и сополимеров N-винилфталимида с акрилонитрилом ( $W_0 = 0,1$ ).

Температура, К	Концентрация, % г	$W = W_0 - C$ (г)	$\frac{W_0 - W_t}{W - W_t}$	$\ln \frac{W_0 - W_t}{W - W_t}$
Для ПАН				
523	15,0	0,015	0,085	-1,499
573	38,0	0,038	0,062	-0,352
623	56,2	0,056	0,044	0,316

673	75,8	0,075	0,025	4,200	0,361
Сополимер ВФИ:АН — 0,07:0,93 мол.доли					
623	5,0	0,005	0,0950	1,6250	-0,723
673	9,0	0,009	0,0910	3,250	0,164
723	11,0	0,011	0,0890	6,5000	0,627
773	13,0	0,013	0,0870		
Сополимер ВФИ:АН — 0,2:0,8 мол.доли					
573	5,0	0,005	0,095	1,25	-1,499
623	7,6	0,007	0,0924	1,4367	-1,009
673	1,0	0,010	0,090	1,666	-0,68
723	15,0	0,015	0,085	2,5	-0,087
773	25,0	0,025	0,075	3,0	0,09

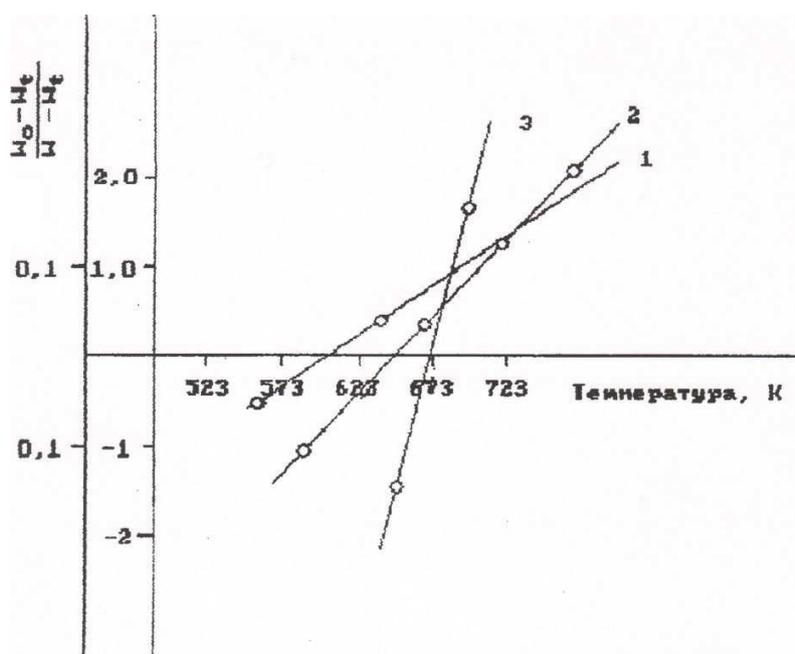


Рис. 3.12. Зависимость  $\ln \ln [(W_0 - W_t) / (W - W_t)]$  от температуры (К), полученная при термоокислительной деструкции: 1 - полиакрилонитрида и сополимеров N-винилфталимида с акрилонитридом при соотношениях 3:97 мол.% (2) и 20:80 мол.% (3).

Энергия активации термической деструкции исходного полиакрилонитрида составляет 22,4 ккал/моль. Повышение энергии активации термической деструкции сополимеров объясняется повышением их термостабильности.

Таким образом, результатами термогравиметрического анализа установлено, что синтезированные сополимеры могут выдержать относительно высокие температуры с наименьшими потерями в массе, о чем свидетельствует повышение энергии активации процесса деструкции. Эти сополимеры в процессе деструкции сдвигают экстремумы кривых ДТА и ДТГ в область более высоких температур и, соответственно, понижается интегральное тепловыделение этого процесса. По-видимому, повышение термостабильности и молекулярной массы сополимеров, полученных при умеренных температурах, связано с образованием в условиях реакции комплексно-радикальной полимеризации молекулярных комплексов, которые способствуют образованию упорядоченной структуры.

Поверхностно-активные свойства и термостабильность синтезированных полимеров и сополимеров с акрилонитрилом позволяют использовать их в качестве структурообразователя в производстве фарфоровых изделий]. Структурообразователи применяют для разжижения и стабилизации фарфоровой массы, они не только участвуют в ионном обмене, но и модифицируют поверхность частиц, ослабляют взаимодействия между ними. Разжижающей способностью обладают полимеры, имеющие гидроксильные, карбоксильные и карбонильные группы.

Для проведения исследований использовано фарфоровое сырье следующего состава, %: каолин, полевой шпат, кварцевый песок, глина. Фарфоровые изделия, пиалы, тарелки, чайники - изготавливают по следующей технологии. Во время мокрого помола пегматита, кварцевого песка, утильного боя в шаровой мельнице вводят сополимеры ДМАЭМА-ЙЭ-АН (табл. 3.7).

Таблица 3.7

**Состав фарфоровой массы**

Содержание компонентов, масс. %	Заводской	Опытный		
		1	2	3
Каолин	39	38	39	39
Полевой шпат	20	21	20	20
Кварцевый песок	26	25,5	25,5	25
Глина	11	11	11	11,5
Утильный бой	3,0	4,5	4,5	4,5
Сульфитно-спиртовая барда (ССБ)	1,0	1,0	1,0	1,0

Сополимер ДМАЭМА*ЙЭ-АН	-	од	0,2	0,4
---------------------------	---	----	-----	-----

Потом их сливают в шлам-бассейн для смешивания с глиной, каолином. После перемешивания осуществляется обезвоживание и проминание. Полученная масса используется для формования фарфорового изделия методом пластического формования в гипсовой форме и подвергается медленной сушке при 383-393 К. Высушенные изделия подвергаются утильному обжигу при 1173 К. Обожженные изделия глазируются и подвергаются политу обжигу в туннельной печи при 1633 К, после этого определяют их физико-механические свойства (табл.3.8). Как видно из таблицы, существенное влияние на физико-механические свойства фарфоровых масс и полуфабрикатов оказывает количество добавляемого сополимера ДМАЭМА\*ЙЭ-АН. Введение в состав фарфоровой массы указанного сополимера в количестве 0,1-0,4 % от массы приводит к увеличению пластичности от 4,9 до 5,1-6,2 кг/см<sup>2</sup> и прочности при изгибе полуфабриката после сушки при 383 К и после первого обжига при 1173 К.

Введение сополимера ДМАЭМА\*ИЭ-АН в состав фарфоровой массы в количестве увеличивает прочность фарфоровых полуфабрикатов от 42,2 до 98,6 кг/см<sup>2</sup>, что позволяет снижать отходы при оправке, сушке и транспортировке и экономить сырьевые материалы и энергоресурсы

Таблица 3.8

**Физико-механические свойства фарфоровых масс и полуфабрикатов**

Физико-механические свойства	Заводской	Опытный		
		1	2	3
Пластичность массы, кг/см	4,5	5,1	6,2	5,5
Механическая прочность при изгибе, кг/см <sup>2</sup> , 383 К	42,2	83,2	98,6	90,1
Механическая прочность при изгибе, кг/см <sup>2</sup> , 1173 К	53,5	56,8	66,5	58,4
Усадка, %, после 383 К	4,2	<sup>H</sup> 4,3	4,3	4,3
Усадка, %, после 1173 К	0,2	0,2	0,2	0,2
Водопоглощение, % после 1623 К	0,03	0,03	0,03	0,03
Белизна	58,8	59,0	59,4	59,1

Известно, что полиэтилен (ПЭ) в инертной атмосфере и в присутствии кислорода подвергается деструкции. Введение в полимерную цепь стабилизирующих добавок замедляет процесс деструкции. С этой целью проводились испытания полимерной композиции на основе полиэтилена низкой плотности, содержащий поли-

N-винилфталимида и его сополимера с акрилонитрилом, в качестве стабилизатора.

Окисление проводили при 453 К и давлении кислорода 300 тор. Проведенные исследования показали, что в присутствии синтезированных соединений наблюдается термостабилизирующий эффект на процесс окисления, заключающийся в повышении периода индукции окисления полиэтилена. Установлено, что у стабилизированных образцов по сравнению с исходными образцами наблюдается увеличение периода индукции (табл. 3.9).

Из данных таблицы видно, что наибольший стабилизирующий эффект на процесс окисления полиэтилена оказывают сополимеры N-винилфталимида с акрилонитрилом. В присутствии такого сополимера период индукции окисления полиэтилена повышается в 2,8 раза по сравнению с нестабилизированным полиэтиленом

Таблица 3.9

**Стабилизирующий эффект синтезированных (со)полимеров**

Состав композиции	Содержание компонентов в масс. ч.				
	1	2	3	4	5
Полиэтилен	100	100	100	100	100
ПЭ + ПВФИ	-	0,5	-	-	-
ПЭ + соп.ВФИ-АН (1:1)	-	-	0,5	-	-
ПЭ + соп.ВФИ-АН (1:2)	-	-	-	0,5	-
ПЭ + ПАН	-	-	-	-	0,5
Период индукции окисления, мин	<b>20</b>	49	58	54	27

Эпоксидные смолы широко применяются в различных отраслях промышленности для получения материалов разного назначения.

Наибольший интерес в этом отношении представляют композиции холодного отверждения, при использовании которых исключается необходимость термообработки изделий, однако из-за незначительного срока службы таких композиций невозможно предварительное смещение компонентов, что существенно затрудняет разработку промышленной технологии изготовления изделий холодного отверждения. Широко известно применение добавок, снижающих горючесть полимеров. Значительное место среди них занимают соединения фосфора. Для снижения горючести эпоксидных композиций были использованы синтезированные полимеры на основе диметиламино-этилметакрилата с ортофосфорной кислотой (АП), которые вступают в реакцию с эпоксидными олигомерами ЭД-20 в присутствии отвердителя.

АП вводили в эпоксидные композиции в количестве 3-10 %. В качестве отвердителей использовали полиэтиленполиамин. Образцы отверждали при 293К в течение 24 ч. Определены зависимость времени горения и кислородных индексов отвержденных образцов от содержания антипирена. О горючести модифицированных эпоксидных композиций можно судить по данным табл.3.10. Полученные результаты показывают, что образцы смолы ЭД- 20, содержащие 3-8 % АП, затухают через 3,0-1,0 с или совершенно не горят при удалении их из пламени; контрольные образцы (без АП) сгорают вне пламени полностью. Наиболее эффективны ЭД-20+10% АП. Ингибирование процессов горения соединениями азота и фосфора в предпламенной зоне происходит в меньшей степени, чем процессов термо- и термоокислительной деструкции в поверхностной зоне или зоне пиролиза материала. Распад фосфорсодержащих замедлителей горения происходит обычно с образованием фосфорсодержащих фрагментов, что в свою очередь способствует коксованию материала

Таблица 3.10

**Зависимость времени горения и кислородного индекса от содержания антипирена**

Композиция	Содержание антипирена, %	Время горения, с	кислородный индекс, %
ЭД-20	-	ПС	<b>22,0</b>
ЭД-20 + АП	5	3	35,0
ЭД-20 + АП	8	2	42,0
ЭД-20 + АП	10	1	55,0

151

где: ПС—полностью сгорает. 1, 2, 3, 4— время горения композиции (в с) при содержании антипиренов 3 %, 6 % и 8 %, соответственно;  $K_{ин}$  - кислородный индекс (в %) при содержании модификатора 10 %.

## 4.ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ

### 4 1. Разработка текстильных полимерных материалов на основе четвертичных аммониевых полимеров

Одним из химических волокон, производящихся в республике Узбекистан, является полиакрилонитрильное волокно (ПАН волокно) на основе тройного сополимера акрилонитрила, метилакрилата, итаконовой кислоты. ПАН волокна характеризуются низкой гигроскопичностью, их влагосодержание при нормальных условиях составляет только около 1,5%, вследствие чего волокно плохо (неравномерно) окрашивается кислотными красителями. Химическая модификация позволяет повысить гигроскопические свойства и улучшить окрашиваемость волокон. В связи с этим исследованы волокнообразующие свойства синтезированных сополимеров на основе акрилонитрила с мономерными четвертичными солями при содержании 0,05; 0,07 моль доли. Для формования волокна на лабораторной установке по мокрому способу выбраны следующие параметры

Концентрация раствора для формования волокон, % 13,5-18,0

Температура раствора для формования волокон, К 348-353

Вязкость раствора при 298 К, Па.с 7,56-6,40

Концентрация диметилформамида в осадительной ванне, %  
50-60

Скорость приема волокна, м/мин 5,0

Концентрация диметил формамида в пластификационной ванне,% 25

Температура пластификационной ванны, К 365-368

Пластификационная растяжка волокна, раз 7

Температура кипения, К 378

Время кипячения, мин 30

Установлено, что достижение рабочей вязкости для формования волокна не требует дополнительного нагревания, в то время как в промышленном варианте при использовании 14,5%-ного раствора нитрона требуется его разогрев до 333 К [200-201]. Формование волокон проводилось по водно- диметилформамидному способу. Для формования волокон готовились 1314%-ные растворы сополимеров в диметилформамиде, которые имели характеристическую вязкость 7,56 Па.с . После этого сформованное волокно промывали холодной водой и сушили при комнатной температуре. Далее проводились исследования физико-механических свойств полученных волокон (табл.4.1.1).

Таблица 4.1.1.

**Зависимость физико-механических характеристик, полученных волокон от типа и содержания компонентов.**

Волокна	Содержание мономерных солей в сополимере, мол.доли	Физико-механические свойства		
		Линейная плотность, текс	Разрывная прочность сН/текс	Разрывное удлинение, %
Нитрон	-	0,33	35	26,20
ДМАЭМА*ИЭ-АН	0,07	0,32	48	25,32
ДМАЭМА*ИЭ-АН	0,05	0,30	49	24,96
ДЭАЭМА®ИЭ-АН	0,07	0,33	44	25,12
ДЭАЭМА*ИЭ-АН	0,05	0,31	39	23,68

Из приведенных данных видно, что при близкой линейной плотности достигнуто повышенное значение относительной разрывной нагрузки (при содержании 0,07 мол. доли мономерных солей) волокон на основе ДМАЭМА\*ИЭ-АН, ДЭАЭМА\*ИЭ-АН 48 и 44 сН/текс против 35 у нитрона.

Далее проводились исследования сорбционных свойств волокон, поскольку этим определяется окрашиваемость и эксплуатационные свойства волокон. Теоретический анализ изотерм сорбции воды проводили в рамках теории полимолекулярной адсорбции. На основании изотерм сорбции были определены удельная поверхность  $S_{уд}$ , суммарный объем пор  $W_c$ , средний радиус пор  $r_{cp}$  (табл. 4.1.2).

Таблица 4.1.2

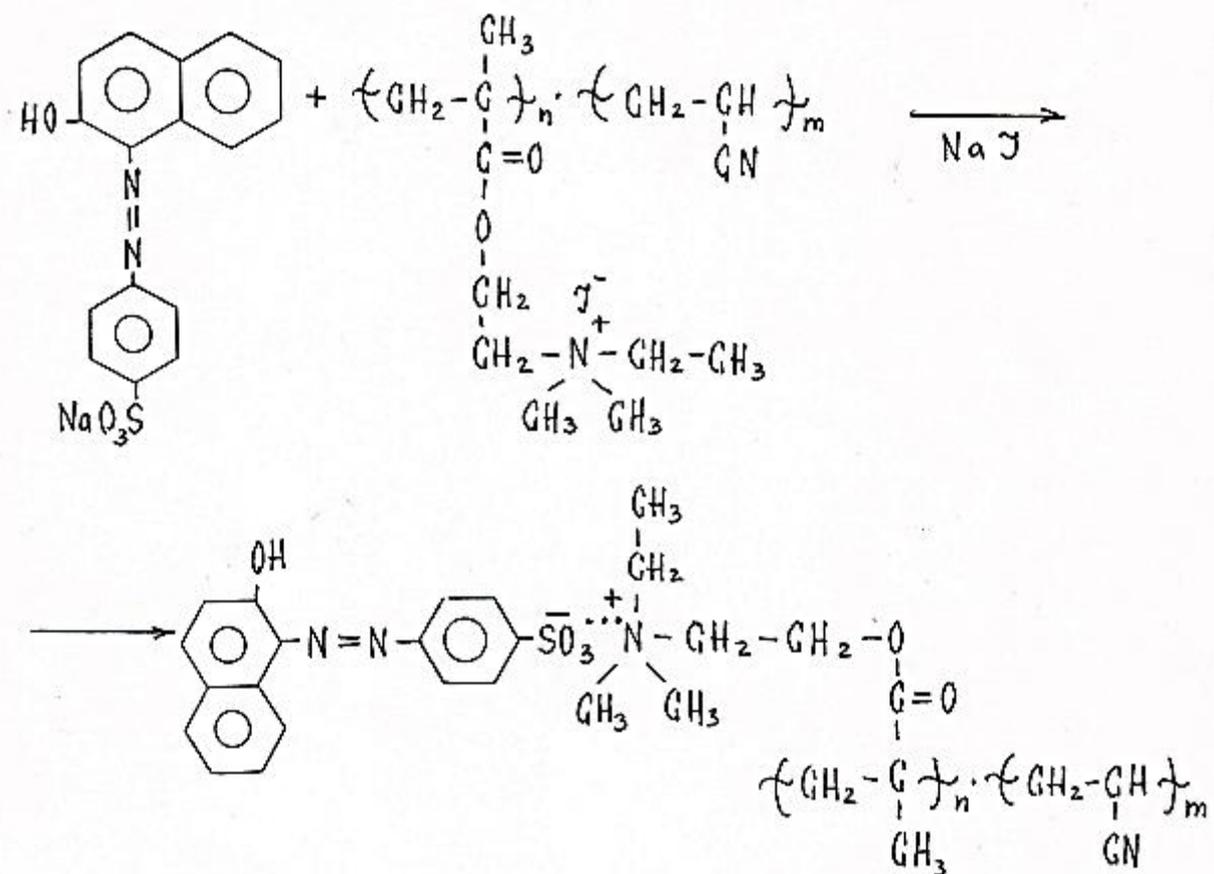
**Влияние природы мономерной соли на пористость волокон (содержание мономерной соли в сополимере 0,07 мол.доли)**

Наименование волокна	Удель. поверх. $m^2/g$ ( $S_{уд}$ )	Суммарный объем пор, $cm^3/g$ ( $W_c$ )	Средний радиус пор, $\text{А} (r_{cp})$	Коэффициент диффузии $cm^2/c$ (Д) $10^{-11}$
Нитрон	46,0	0,028	11,0	2,00
ДМАЭМА*ИЭ-АН	59,0	0,078	26,6	4,18
ДЭАЭМА*ИЭ-АН	56,0	0,069	23,0	4,00

Вместе с изучением физико-механических свойств волокон также изучено окрашивание полученных волокон кислотными и прямыми красителями. Так как сополимеры на основе аммониевых солей N,N-диметил, N,N-диэтил-аминоэтилметакрилата и йодистого этила с акрилонитрилом являются слабо основными, то их положительный  $\xi$ -потенциал обуславливает возможность окрашивания кислотными красителями: кислотный ярко-красный (150% парт. 2806), кислотный оранжевый (100% парт. 10431) и др. Крашение волокон на основе сополимеров ДМАЭМА\*ИЭ, ДЭАЭМА\*ИЭ с акрилонитрилом благодаря повышенной пористости происходит очень быстро. Окрашивание предлагаемого волокна при температуре 368К происходит в течение 10-20 минут, вместо 40 минут для волокна "Нитрон". Полученные окраски характеризуются хорошей равномерностью и высокой прочностью к мокрым обработкам

Для кислотных красителей характерно наличие в молекуле двух и более сульфогрупп, придающих соединениям свойства сильных кислот.

С добавлением анионного красителя к заряженным центрам волокнистого материала устремляются анионы красителя  $K_pSO_3$  и происходит следующая реакция между красителем и волокном:

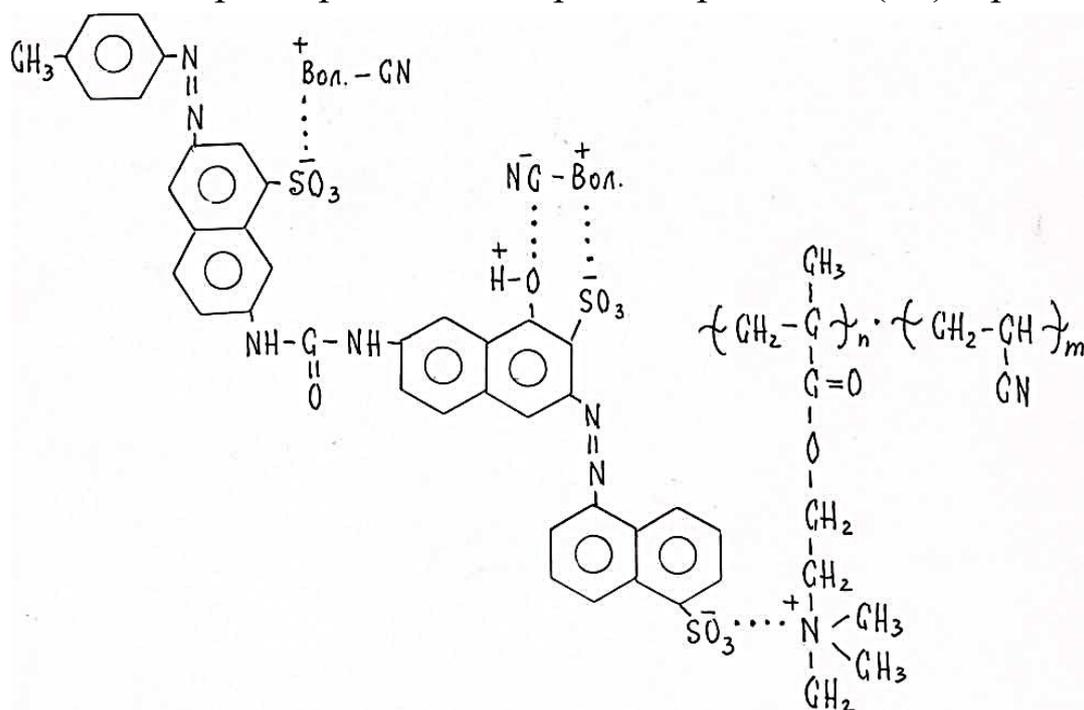


Также исследована окрашиваемость полученных волокон и с прямыми красителями: прямой розовый 2С, прямой зеленый ХЖ, прямой оранжевый и др.

На всех модифицированных волокнах получена равномерная окраска глубоких и чистых тонов, хотя нитрон окрашивается этими прямыми красителями неравномерно и слабо. По-видимому, прямые красители удерживаются волокном силами адсорбции и водородными связями. Для того, чтобы краски были прочны, эти силы должны быть достаточно велики. Это имеет место только при определенном строении молекул красителей. Молекулы прямых красителей плоские, содержат достаточно большую цепь сопряженных двойных связей, имеют электродонорные амино- и оксигруппы.

Поскольку в волокне есть йод ионного характера, а в красителе —  $\text{Na}^+$ , то при окрашивании волокна, по-видимому, образуется связь ионного характера:

В ИК-спектре окрашенного прямым розовым (2С) красителем



волокна на основе ДМАЭМА\*ЙЭ-АН наблюдается появление валентных колебаний С-С связей бензольного ядра умеренной интенсивности при  $1600 \text{ см}^{-1}$  и появление водородной связи в области  $3200-3400 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждает предполагаемую выше схему (рис.4.1.1).

Для интенсификации процесса хлопкопрядения, снижения количество оборотов и отходов производства нами рекомендована водорастворимая композиция на основе синтезированных аммониевых

полимеров. Наличие в структуре функциональных групп полимерной соли, позволяет ему выполнять функции модификатора и поверхностно-активного вещества, образуя на поверхности волокна тонкую пленку, которая препятствует удалению влаги, способствует повышению эластических свойств, в результате чего снижается обрывность, увеличивается выход пряжи. Для исследования выбраны полимерные четвертичные соли на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата с бромистым аллилом, которые включены в состав водорастворимой композиции для обработки средневолокнистого хлопкового волокна.

Проведением экспериментов выбран оптимальный состав полимерной композиции в следующем соотношении (масс, %): поличетвертичная соль (П.ч.с.) - 0,50; глицерин-многоатомный спирт (м.с.) - 5,0 ; вода - 94,50.

Далее проведены эксперименты по облагораживанию хлопкового волокна водорастворимой композицией на основе полимерной четвертичной соли N,N- диметиламиноэтилметакрилата с бромистым аллилом в вышеуказанном составе. Приготовленная водорастворимая полимерная композиция наносилась в соотношении 1% от массы хлопкового волокна (табл.4.1.3).

Как видно из данных таблицы 4.1.3, в контрольном образце полуфабрикатов влажность ниже, чем у обработанных полимерными композициями волокон. Следует отметить, что увеличение влагосодержания позволяет придать волокну эластичность и улучшает технологический процесс прядения. Наряду с этим улучшаются физико-механические свойства волокна, что приводит к улучшению качества пряжи, в результате чего снижается обрывность волокна, а это приводит к увеличению выхода пряжи.

Наличие в составе водорастворимой композиции полимерной четвертичной соли N,N- диметиламиноэтилметакрилата с бромистым аллилом позволяет улучшить физико-механические свойства хлопкового волокна и уменьшить обрывность волокна, благодаря стабилизации волокон при их обработке полимерными композициями. Физико-механические свойства, позволяющие предотвращать механическую деструкцию на дальнейших стадиях обработки (таб.4.1.4.).

## 4.2. Полимерные четвертичные аммониевые соли, в качестве стимулятора роста растений, антибактериального препарата

Регулирование роста и развития растений также является одной из важных проблем современной науки [204]. Основное назначение ростовых веществ - ускорение всхожести семян, роста и развития растений, созревания урожая. Таких стимуляторов роста растений достаточно много, но большинство из них не растворяются в воде. Водорастворимых и стабильных веществ, т.е. неизменяемых в течение длительного времени, очень мало. Например, растворы гибберилина и ивина не хранятся более трех суток.

Поэтому проблема синтеза водорастворимых и экологически безвредных стимуляторов, гербицидов, фунгицидов, стоит достаточно остро. Водорастворимые препараты на основе высокомолекулярных соединений обладают преимуществами перед другими обычными препаратами: малый расход рабочего раствора, пролонгирующее действие на растения и вредителей, а также хорошее удерживание на почве и растениях. Так как синтезированные полимеры и сополимеры вполне отвечают этим требованиям, изучено влияние на фунгицидную и стимулирующую активность полимеров N,N-диэтиламиноэтилметакрилата с йодистым этилом и их сополимеров с акрилонитрилом для хлопчатника в лаборатории фитотоксикологии ИХРВ АН РУз. Испытание на фунгицидную активность на питательной среде в концентрации 30 мг/л показало, что все испытанные соединения, в основном, подавляют на 23-29% по сравнению с контрольным, тест-грибов V.d(вертициллиозный вильт хлопчатника) - больше, чем эталон каратан.

Сополимер на основе N,N- диэтиламиноэтилметакрилата и йодистого этила с акрилонитрилом подавляет тест-грибов R.s(ризоктания картофельная, черный фарш картофеля) на 26,0% (у эталона 21,7%), (табл. 4.2.1)

Таблица 4.2.1

**Фунгицидная активность синтезированных гомо- и сополимеров**

Название (со)полимеров	Подавление тест-грибов, %	
	V.d.	R.s.
П-ДЭАЭМА*ИЭ	23,3	21,9
П-ДЭАЭМА*ИЭ-АН	29,3	26,0
Каратан (аналог)	24,0	21,7

Изучена стимулирующую активность вышеописанных высокомолекулярных соединений в разных концентрациях на хлопчатнике и определены показатели: всхожесть и прорастания семян (табл.4.2.2).

Семена держали в растворе полимера и сополимеров. В контрольных опытах использовали необработанное растение и промышленный стимулятор - стимуран, где: контроль - не обработанное растение.

Таблица 4.2.2

**Влияние концентрации синтезированных гомо- и сополимеров на стимулирующую активность хлопчатника**

Название полимеров	Концентрация, %	Всхожесть, %
Поли-ДЭАЭМА•ИЭ	0,1	95
	0,01	95
	0,001	90
Поли-ДЭАЭМА•ИЭ-АН	0,1	75
	0,01	95
	0,001	75
контроль	-	80
Эталон (стимуран)	0,1	85
	0,01	90
	0,001	95

Как видно из таблицы 4.2.2, полимеры N,N- диэтиламиноэтилметакрилата с йодистым этилом и их с акрилонитрилом проявили до 95% активности на всхожесть хлопчатника в концентрации 0,01 %.

Под действием сополимера N,N- диметиламиноэтилметакрилата и йодистого этила с акрилонитрилом прорастания хлопчатника при этой же дозе достигает 90%. Сополимеры на основе N,N- диэтиламиноэтилметакрилата и сополимер N,N-йодистого этила с

акрилонитриломдиэтиламиноэтилметакрилата в дозе 0,01% тоже приводит к увеличению прорастания хлопчатника. Как видно, все испытанные соединения показали близкие и повышенные значения по сравнению с эталоном "Каратан" на фунгицидную и "Стимуран" - на стимулирующую активность для хлопчатника.

Наличие в составе полимерных четвертичных солей и сополимерах ионного йода дают возможность использование их в качестве антимикробных препаратов в медицине. Антимикробная активность синтезированных полимерных продуктов исследована на кафедре "Микробиология" Ташкентского первого медицинского института. Эффективность препаратов изучены на следующих культурах: эшерихии, сальмонеллы, шигеллы, стафилококки. Испытания проводились в двух режимах с учетом краевой патологии Узбекистана и проблемы гноерозных инфекций: 1) в условиях комнатной температуры (293K); 2) в условиях термостата (310 K).

Таблица 4.2.3

**Значения минимальной бактериостатической концентрации синтезированных гомо и сополимеров**

Микробы	Разведение полимеров, г/л						Разведение сополимеров, г/л		
	ДМАЭМА•ИПИ			ДМАЭМА•ЙУК			ДМАЭМА•ИПИ-ВП		
	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>
Эшерихии	-	-	-	-	-	-	+	+	-
Сальмонеллы	-	-	-	-	-	-	+	-	-
Шигеллы	+	-	-	-	-	-	+	+	-
Стафилококки	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Исследованием антибактериальной активности при комнатных условиях показано, что из изученных препаратов оказывают антибактериальное действие на все группы микроорганизмов сополимеры ДМАЭМА\*ИПИ с ВП даже в малых разведениях. В связи с этим изучено влияние состава сополимеров на антимикробную активность на указанные группы микробов (табл.4.2.3).

Сополимеры ДМАЭМА\*ИПИ-ВП состава в мольных долях: 0,2:0,8; 0,35:0,65; 0,5:0,5; 0,6:0,4; 0,7:0,3 обозначены №1,2,3,4,5 соответственно где: "+" - имеется задержка роста; - нет задержки роста.

Результаты микробиологических исследований показали, что при

комнатной температуре антибактериальным действием против изучаемых штаммов микроорганизмов обладает сополимер № 1, а в условиях термостата этим же действием обладают уже № 1,2,3>4. Кроме того, антибактериальные воздействия этих сополимеров осуществляется и в более высоких разведениях.

Также изучено антимикробное воздействие сополимеров ДМАЭМА\*ИПИ-ВП и наиболее широко используемых в медицине антибиотиков: ампициллина, канамицина, линкомицина (табл.4.2.4).

Таблица 4.2.4

**Воздействие растворов сополимеров и антибиотиков на различные штаммы микроорганизмов**

Препараты	Зона задержки штаммов микроорганизмов, мм			
	Эшерихии	Сальмонеллы	Шигеллы	Стафилококки
Ампициллин	-	-	-	-
Канамицин	12	15	10	-
Линкомицин	-	-	-	-
Сополимеры:				
1	15	18	12	20
2	16	20	14	22
3	17	25	15	30
4	15	16	15	18
5	13	15	10	15

Как видно с табл.4.2.4 сополимеры №1,2,3 проявляют высокую антимикробную активность в отношении стафилококков, по сравнению с некоторыми антибиотиками, что рекомендованы для бактериологических лабораторий в целях ускоренного определения чувствительности микробов.

**4.3. Разработка технологии изготовления кольцеобразных, макросетчатых изопористых пластических масс**

Значительное внимание уделено разработке получения кольцеобразных макросетчатых, изопористых пластических масс на основе синтезированных полимеров и ингредиентов, которые

используются носителями катализаторов жидкофазных процессов в химической промышленности. Носители катализаторов с высокими физико-химическими и эксплуатационными характеристиками способствуют решению многих специальных задач химической технологии, обеспечивают надежность управления процессами в оптимальных технологических режимах. В последние годы в химической промышленности возникла острая потребность в носителях катализаторов с развитой удельной поверхностью и широким диапазоном рабочих температур. В качестве катализаторов для жидкофазных процессов используются сополимеры стирола с дивинил бензолом.

Литературные источники показывают, что сополимеры стирола с дивинил бензолом получают в гранулах или в блоке. Гранулированные сополимеры обычно синтезируют путем суспензионной или эмульсионной полимеризации. В процессе указанных способов сополимеризация происходит в каплях мономера (мицелла), в качестве инициатора применяют ДАК или ПБ. При этом образование радикалов происходит в воде и эти радикалы, диффундируя в водном растворе, реагируют с молекулами мономера. Однако полученные при этом гранулы имеют разные размеры и у них развита только наружная поверхность. Одновременно с реакцией сополимеризацией протекает и гомополимеризация обоих мономеров. При любых условиях реакции и соотношении мономеров состав сополимера на начальных стадиях реакции обогащен дивинилбензолом вследствие его большей активности по сравнению со стиролом. Значит, сополимер в начале процесса получается с высокой степенью сшивания, а по мере течения реакции степень сшивания уменьшается. Это отрицательно влияет на свойства получаемых материалов, потому что сополимеры получаются с неоднородной структурой.

Также имеется блочный способ получения сополимера стирола с дивинилбензо лом. Сополимеры полученные в виде блоков имеют удельную поверхность не более  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ . Кроме того, полученные блоки дробят до заданного размера, а это в свою очередь ухудшает физико-химические свойства сополимера, то есть удельная поверхность теряется-уменьшается.

Одним из наиболее простых и редко применяемых способов переработки полимеров является изготовление изделий непосредственно из мономеров. При переработке этим методом реакция полимеризации протекает непосредственно в форме, и процесс образования полимера оказывается совмещенным с процессом формования готового изделия.

В данной работе проведены исследования по получению кольцеобразных макросетчатых, изопористых пластических масс на основе композиционных материалов стирола, дивинилбензола, инертного растворителя и синтезированных аммониевых полимеров и сополимеров, так как кольцеобразная форма обеспечивает и наружную, и внутреннюю удельную поверхность. В качестве инертного растворителя использован нормальный гексан, гептан, декан, в качестве инертного компонента аммониевые полимеры и их сополимеры. Так как после удаления растворимого полимера в образцах композиционного материала остаются значительные пустоты, обеспечивающие развитую поверхность трехмерной структуры. Для получения кольцеобразных пластических масс варьировали количество добавляемых композитов и температуру. Реакция полимеризации проводилась в среде инертного растворителя в присутствии смеси инициаторов ДАК и ПБ при 313-353 К. Применение смеси инициаторов ДАК и ПБ создает необходимое условие для структурообразования, так как в условиях реакции ДАК расщепляется при 333-343 К и полностью расходуется, а при 353 К расщепляется ПБ и продолжает инициировать рост новой полимерной цепи, что способствует однородному статистическому распределению поперечных связей по всему объему образца композиционного материала.

Уже первые исследования показали, что пористость полимерных матриц поддается регулированию, что позволяет синтезировать формованные изделия с заранее заданными свойствами. На основании результатов исследования выбраны оптимальные условия получения формованного пористого полимерного материала стирола с дивинилбензолом и исследованы их физикохимические свойства (табл. 4.3.1).

**Состав для получения макросетчатых, изопористых, кольцеобразных полимерных материалов. T=333-353К**

Содержание, %		Количество растворителя, объемы %	Количество полимера ДМАЭМА*ЙУК, объемн. %	Количество сополимера ДМАЭМА*ЙУК-ВП объемн. %	Удельная поровая поверхность, м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г
ДВБ	Стирол					
растворитель - н. гептан						
40	60	50	од	-	97,4	0,64
		70	од	-	196	0,71
		100	од	-	188	1,50
60	40	50	од	-	98	0,74
		70	од	-	144	1,23
		100	од	-	103	1,67
растворитель - н. декан						
40	60	70	од	-	160	1,27
		70	0,2	-	220	1,35
		70	0,3	-	250	1,10
		84	-	од	560	2,52
		84	-	0,2	510	2,035
		70	0,4	-	510	2,03
60	40	70	од	-	112	1Д7
		100	од	-	89,7	0,51

Как видно из таблицы 4.3.1 физико-химические свойства полученных кольцеобразных образцов полимерной композиции в зависимости от условий их получения колеблется в широких пределах:  $B_{уд} = 89,7 - 560,0$  м/г;  $W_c = 0,642,5$  см<sup>3</sup>/г.

На основании разработанной технологии получены образцы полимерной композиции в виде кольца в количестве 60л, содержащий стирола (40%), дивинилбензола (60%), ДАК (1,0%), ПБ (0,5%), ПДМАЭМА\*ЙУК (0,05 %) и нормального декана. Разработанная технологическая схема получения кольцеобразных пластических масс приведена на рис. 4.3.1. Реакционную композицию на основе стирола, дивинилбензола, ДАК, ПБ, полимера ДМАЭМА\*ЙУК, нормального декана смешивают в реакторе с мешалкой 1 в течении 20-25 мин. Полученную композицию заливают в форму 2, которая работает под разряжением, создаваемым вакуум насосом 3. В термостат 4 подается вода

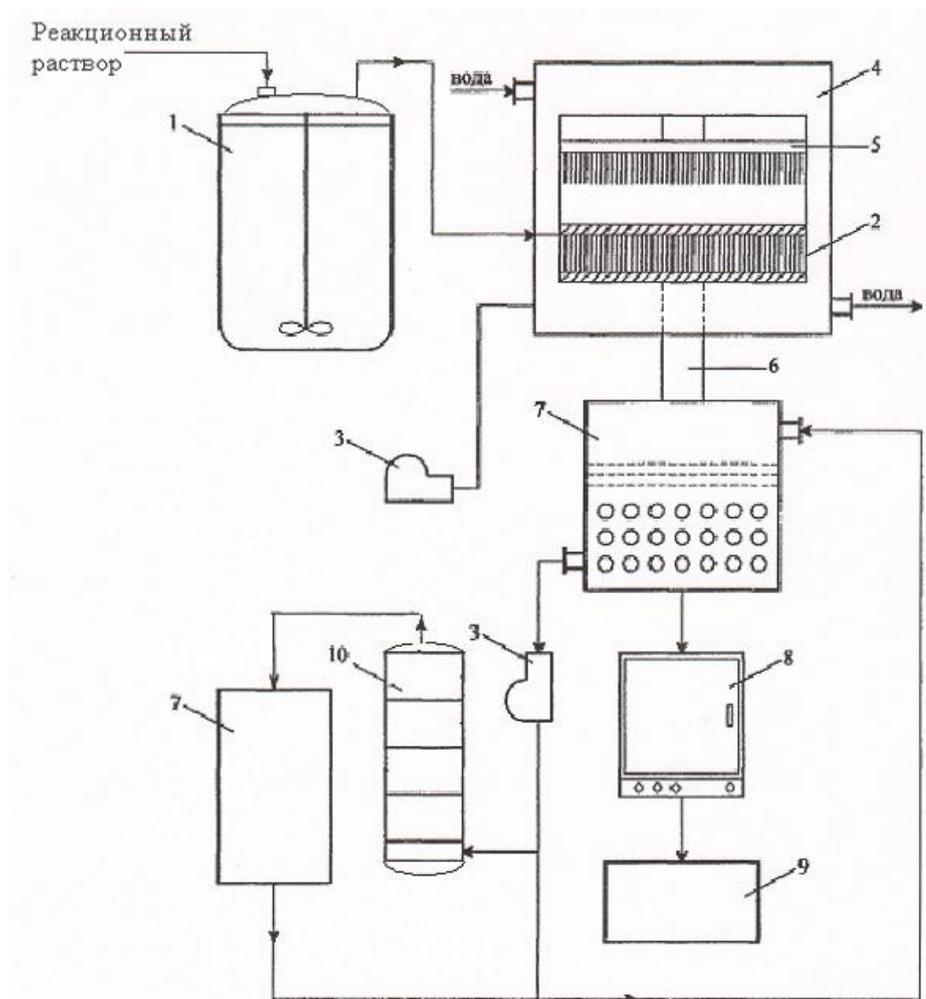
и нагревается до 333К и выдерживается при этой температуре в течение 6 часов. После чего температуру поднимают до 353К и выдерживают в течение 4 часов. По окончании процесса полученные кольцеобразные образцы вынимают из формы выдавливанием при помощи выталкивателя 5 (поршня). После этого образцы поступают через отверстие 6 в резервуар 7, куда поступает смесь ацетона с изопропанолом в соотношении 3:1 для промывки формованных образцов. Удаление избытка растворителя проводят с помощью вакуум-насоса 3 в течение 15-20 минут. Потом образцы сушат в сушильном шкафу 8 до постоянной массы при 323-333К. Конечный продукт в виде кольца поступает на стол упаковки 9.

Физико-химические параметры полученного композиционного материала представлены (табл.4.3.2)

Таблица 4.3.2

**Физико-химические параметры полученных кольцеобразных изделий**

Показатели	Значение показателей
Насыпная плотность образцов, г на 1л	225,5
Рабочая температура, °С	260
Удельная поверхность, м /г	160
Эффективный радиус пор, А <sup>0</sup>	758,3
Суммарный объем пор, см /г	1,270



**Рис. 4.3.1. Технологическая схема получения кольцеобразных, макросетчатых пластических масс:**

**1-реактор с мешалкой; 2- форма; 3-вакуум-насос; 4-термостат; 5-выталкиватель (поршень); 6-отверстие; 7-резервуар; 8- сушильный шкаф; 9-стол упаковки; 10-перегонный аппарат.**

Таким образом, переработка полимеров путем проведения радикальной сополимеризации композиции на основе стирола, дивинилбензола, нормального декана, инициатора, полимера ДМАЭМА\*ИПИ или сополимера ДМАЭМА\*ИПИ-ВП непосредственно в форме способствует увеличению удельной поверхности и эффективного радиуса пор формованных образцов. По-видимому, при формировании происходит статистическое распределение раствора инертного компонента - аммониевого полимера по всему объему изделия, а после его удаления такие образцы обладают истинной пористостью и сильно развитой внутренней поверхностью.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия. - 1987. - 256с.
2. Аскарлов М.А., Мухитдинова Н.А., Назаров А. Полимеризация аминоал кил акрилатов. Ташкент: Фан. - 1977. - 176с.
3. Мусаев У.Н., Каримов А., Иргашева Н.Х. и др. Некоторые аспекты синтеза полимеров медицинского назначения. Ташкент: Фан.-1978. - 224с.
4. Исмаилов И.И., Джалилов А.Т., Аскарлов М.А. Химически активные полимеры и олигомеры. Ташкент: Фан. - 1993. - 232с.
5. Исмаилов Р.И., Максумова А.С., Аскарлов М.А. Полимеризация аммониевой соли N,N-диметиламиноэтилметакрилата //Ж. Изв. вуз., серия "Химия и хим. техн.". - 1993.-Т. 36.-Вып. 1.-С. 117-118.
6. Аблякимов Э.И., Гавурина Р. К., Шакалова Н.Я. Некоторые особенности радикальной полимеризации солей N,N-диметиламиноэтилметакрилата //В кн.: Реакционная способность органических соединений.- Тарту.- 1967.- Т.4.-Вып.4 (14). -С. 838-849.
7. Суценко Г.С., Аблякимов Э.И., Маркман А.А. К вопросу о роли электростатических взаимодействий в радикальной полимеризации ионогенных мономеров // Тр. Калининского политехнического института.- 1972.-Вып.13. -С.79-83.
8. Суценко Г.С., Аблякимов Э.И., Маркман А.А. Эффекты среды в радикальной полимеризации хлоргидрата N,N-диметиламиноэтилметакрилата //Ж.Высокомол. соед.- 1972.- Т.(Б)14.- № 12.- С.898-900.
9. Логинова Н.Н., Гавурина Р. К., Александрова М. Л. Полимеризация гидрохлорида N,N-диметиламиноэтилметакрилата в водных растворах // Ж. Высокомол. соед.-1969.-Т.(Б)11.- № 9.- С.642.
10. Мартыненко А. И. Радикальная полимеризация некоторых водорастворимых мономеров и синтез поверхностно-активных полимеров. Дисс. канд. хим. наук.- М.- 1981.- 182 с.
11. Мкртчян А.А., Симонян Р.А. О возможности синтеза производного N,N-диметиламиноэтилметакрилата и его радикальной полимеризации в водных растворах //Ж. Высокомол. соед.- 1977.- Т.19.- № 3.-С.112-115.
12. Бунэ Е.В., Шейнкер А.П., Изюмников А.Д., Рогожкина Е.Д., Абкин А.Д. Полимеризация аминоэфиров и их солей в различных растворителях // Ж. Высокомол. соед. -1983. -Т.25 (А). -№ 1. -С.93-97.
13. Кабанов Б.А., Торчилин В.П., Попов В.Г., Топчиев Д.А. О специфическом влиянии нейтрализующих агентов при радикальной

полимеризации метакриловой кислоты в водных растворах // Ж. Высокомолекулярной химии. -1968. -Т.10 (Б).-№ 11. -С.796.

14. Kabanov V.A., Topchiev D.A., and Karaputadze T.M. Some features of radical polymerization of acrylic and metacrylic acid salts in aqueous solutions // J. Polym. sci., Symposium.-1973.-№ 42.-P 173-183.

15. Мартыненко А.М., Рузиев Р., Нечаева И.В., Джалилов А.Т., Топчиев Д.А., Кабанов В.А. Радикальная полимеризация диметиламиноэтилметакрилатов и их производных в водных растворах // Узб.хим. журн.- 1979.-№ 2.-С.59-63.

16. Мкртчян Л.А. О механизме ионных пар при радикальной полимеризации некоторых ионизирующих мономеров в водных растворах. Дис. канд. хим. наук, М. - 1976. - 143с.

17. Рузиев Р. Процессы образования, свойства и применение некоторых азотсодержащих катионных полиэлектролитов. Автореф. дис. док. хим. наук. Ташкент. - 1992. - 47с.

18. Каприелова Г.В. Полимеризация мономерных четвертичных солей М/М-диметиламиноэтилметакрилата с галлоидбензилами. Автореф. дис. канд. хим. наук. Ташкент. - 1985. -21с.

19. Ермалов Ф.В., Шибалович В.Т., Николаев А.Н. Особенности радикальной полимеризации четвертичной соли N,N-диметиламиноэтилметакрилат диметилсульфата в присутствии нитратобисацетилацетаната марганца (III) // ез. докл. Всесоюз. конф. "Радикальная полимеризация". - Горький. -1989. -С.70.

20. Валиев М.А., Рузиев Р.Р. О полимеризации мономерной четвертичной соли производного N,N-диметиламиноэтилметакрилата. Тез. докл. конф. Водорастворимые полимеры и их применение // Иркутск. -1987. - С.58.

21. Валиев М.А., Рузиев Р.Р., Топчиев Д. А. Полимеризация мономерной четвертичной соли 1М,М-диметиламиноэтилметакрилата с бромметилмеркапто-бензтиозолоном // Ж. Докл. АН УзССР. -1988.- №9.- С. 46.

22. Камзя М. //Патент 56-12627, 1987. Япония МКИ С 07 С 101/12. Способ получения ненасыщенных четвертичных аммониевых солей.

23. Арияма К., Дайя Ф. //Заявка 59-149903, 1989. Япония МКИ С 08 Г 2/00. Способ получения растворимых полимеров катионного типа.

24. Такеда Х., Кавано М. //Заявка 61-138707, 1988. Япония МКИ С 07 С 4/00. Получение водорастворимых катионных полимеров.

25. Набиев Г.Г. Разработка способа получения высоконабухающих гидрогелей на основе акриловой кислоты с новыми сшивающими

агентами. Автореф. дис. канд. тех. наук. Ташкент.- 1995.-19с.

26. Консулов В.Б. Вольф Л. А., Монахова Е.В., Швец И. В., Аверьянова В.В. Сополимеризация акрилонитрила с непредельной солью аминоалкильного эфира метакриловой кислоты //Тр.:Ленинградского института текстильной и легкой промышленности. -1986.-ТЛ 7.- С.85-90.

27. Черненко Ю.П., Зильберман Е.Н., Шварева Т.Н. Сополимеризация акриламида с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом и его гидрохлоридом // Ж. Высокомолекул. соед.- 1982.- Т.(Б)24.- № 2.- С. 119-122.

28. Яблонский О.П., Лапука В.Ф., Богатиков С. В., Черкасова Е.Н., Диковский В.В. Исследование ассоциации хлористоводородных солей некоторых аминов в растворах методом ПМР //Ж.орг.химии.-1973.- Т.9, Вып.3.- С.433-438.

29. Aksnes G., Froyen P. Hiclodon bonding, ionization and rate of hydrolysis of aliphatic ammonium esters // Acta chem. Scand.-1966.- V.20.- № 6.- P.1452.

30. Громов В.Ф., Богачев Ю.С., Бунэ Е.В., Журавлева И. Л., Телешов Э.Н. Радиальная сополимеризация акриламида с сернокислой солью диметил аминоэтилметакрилата// Ж. Высокомолекул. соед.-1993.- том 35.- № 1.- С.3-5.

31. Логинова Н.Н., Гавурина Р.К., Куличева О.И. Исследование сополимеризационного поведения N,N-диметиламиноэтилметакрилата и его хлористоводородной соли // Ж. Высокомолекул. соед.-1968.-Т(Б)10. - №6. - С.422.

32. Аблякимов Э.И. Полимеризация и сополимеризация N,N-диэтил- и N,N-диметиламиноэтилметакрилата и их солей //Автореф.дисс.канд. хим.наук. -Ленинград. -1967.- 20с.

33. Kabanov V.A., Topchiev D.A., Karaputadze T.M. Some features of radical polymerization of acrylic and metacrylic salts in aqueous solutions // J. Polym. sci. -1973. - № 23. - P. 173-183.

34. Турьян Я.И., Игнатъева Ф.К., Коршунов М.А. Полярографическое исследование кинетики и механизма шел очного гидролиза аминоэфиров  $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных кислот // ЖОХ. -1968. -38. -С.2405-2410.

35. Турьян Я.И., Долокина Г.С., Коршунов М.А. Потенциометрическое исследование констант кислотно-основной диссоциации аминоалкиловых эфиров ненасыщенных кислот в водной среде //ЖОХ.- 1968. -38. -С.2181.

36. Мартыненко А.И. Радиальная полимеризация некоторых водорастворимых мономеров и синтез поверхностно-активных

полимеров. Дис. канд. хим. наук. -М.,-1981.-183с.

37. Панарин Е.Ф., Соловский М.В., Экземпляров О.И. Синтез и антимикробные свойства полимеров, содержащие четвертичные аммониевые группы//Хим.фарм.журн. -1971.-Т.5. -№ 7.-С.24-26.

38. Соловский М.В., Панарин Е.Ф., Вершинина Т.М., Кропачев В.А. Синтез и антимикробные свойства моно- и полимерных четвертичных аммониевых солей на основе аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты //Хим.фарм.журн. -1974.-Т.7. -№ 6. -С.20-24.

39. Аблякимов Э.М., Гавурина Р.К. Исследование полимеризации фумарата N,N-диэтиламиноэтилметакрилата // Ж. Высокомогл. соед., 1970. - № 12А. -С.1464-1468.

40. Исмаилов И.И., Чулпанов К.А., Рахматуллаев Х.З., Джалилов А.Т., Аскарлов М.А. Синтез водорастворимого полиэлектролита на основе четвертичной соли N,N- диметиламиноэтилметакрилата с персульфатом калия // Узб.хим.журн.-1982.- № 2.-С.26-30.

41. Чулпанов К.А., Исмаилов И., Рахматуллаев Х., Джалилов А.Т., Аскарлов М.А. Исследование особенностей радикальной полимеризации соли N, N- диметиламиноэтилметакрилата с бромистым этилом // Ж. Высокомогл. соед. -1983. -Т. 25Б.- № 3. -С. 146-148.

42. Максумова А.С. Особенности полимеризации и сополимеризации некоторых четвертичных солей диметиламиноэтилметакрилата//Дис.канд.хим. наук. -Ташкент. - 1985.- 140с.

43. Сабиров Б.Т., Исмаилов И.И., Джалилов А.Т. Особенности радикальной полимеризации мономерной соли N,N-диметиламиноэтилметакрилата с хлорметилнафталином // Ж. Высокомогл. соед.-1985.-Т.27Б.- № 7.-С.523-526.

44. Сабиров Б.Т., Исмаилов И.И., Джалилов А.Т. Радикальная гомополимеризация и альтернантная сополимеризация четвертичной соли N,N-диметиламиноэтилметакрилата.: Сб.науч.тр. "Химия и химическая технология целлюлозных материалов" // Ташкент. -1985.-С.74-77.

45. Хайдаров К., Мусаев У.Н., Пулатов С.С., Ларин М.П., Усманов Х.У. Гомополимеризация уксусной соли МДЧ-диэтиламиноэтилметакрилата и его сополимеризация с N-винилпирролидоном // Деп. УзНИИНТИ 136-75Д.- 1975.-6с.

46. Чулпанов К.А., Рахматуллаев Х.З., Джалилов А.Т. О склонности к чередующейся сополимеризации при взаимодействии 2-метил-5-винилпирилина, 1Ч,М-диметиламиноэтилметакрилата и их четвертичных

солей // Ж. Высокомол. соед. - 1985. -Т. 27А. -№ 4.. С.721-723.

47. Рахматуллаев Х.З., Чулпанов К.А., Исмаилов И.И. Совместная полимеризация мономерной четвертичной соли КИ-диметиламиноэтилметакрилата с 2-метил-5-винилпиридина // Узб.хим.журн., 1982. -№ 6. - С. 37-39.

48. Самигжанова Д. Д. ,Рахматуллаев Х.З. Особенности донорно-акцептронной сополимеризации диметиламиноэтилметакрилата и его четвертичной соли // Тезисы докл. всесоюзн.науч.конф. молодых ученых, посвященная 90-летию проф. А.М.Муртаваева. - Ташкент. -1990.- С.85.

49. Самигжанова Д. Д. Исследование полимеризации и свойств ненасыщенных аммониевых солей на основе диметиламиноэтилметакрилата и эфиров хлоруксусной кислоты // Автореф. дис. канд. хим. наук.-Ташкент,- 1991.- 18с.

50. Абдураимов Б.М. Полимеризация и сополимеризация мономерных солей диметиламиноэтилметакрилата с некоторыми эфирами хлоруксусной кислоты // Автореф.дис.канд. хим. наук. -Ташкент.-1992.- 17с.

51. Каприелова Г.В., Джалилов А.Т. Синтез альтернантного сополимера // Ж. Изв.вуз., серия «Химия и хим.техн.».-1984.-Т.27.-Вып. 12.-С.1150.

52. Абдураимов Б.М., Сафаев У.А., Джалилов А.Т. Синтез и полимеризация мономерной четвертичной соли на основе диметиламиноэтилметакрилата с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты // Ж. Докл. АН УзССР. -1991.-№ 1.-С.38.

53. Абдураимов Б.М., Сафаев У.А., Рахматуллаев Х.З. О сополимеризации четвертичных солей диметиламиноэтилметакрилата с акрилонитрилом // Ж. Докл. АН УзССР.-1991 .-№ 7.-С. 39.

54. Нажметдинова Г.П. Радиальная полимеризация галоидных солей  $X_{>1}$ -диалкил- $K_{>1}$ -диаллиламмония // Автореф. дис. канд. хим. наук.- М. 1983.- 24с.

55. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.П. Синтез диалкилдиаллиламмонийгалогенидов // Тез.докл. Республиканской науч.-практич. конф. молодых ученых и специалистов. Алма-Ата-Актюбинск.-1982.-С. 12-13.

56. Кабанов В. Д., Топчиев Д. А., Нажметдинова Г.П. О причинах отсутствия актов деградационной передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации  $N,N$ -диалкил- $N,N$ -диаллиламмонийгалогенидов // Ж. Высокомол. соед.- 1984.- Т.(Б) 26.- № 1.- С.51.

57. Кабанов В.Д.. Топчиев Д.А. Кинетика и механизм радикальной

полимеризации N,N-диалкил- N,N-диаллиламмонийгалогенидов //Ж. Высокомогл. соед.- 1988.- Т.(А) 30.- № 4.- С.675.

58. Кабанов В.А., Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т. Особенности реакции передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийгалогенидов // Ж. Изв.АН СССР,серия "Химическая". - 1983. - № 9.- С. 2146-2148.

59. Бабаев Н.А., Мартыненко А.М., Топчиев Д.А. Полимеризация N,N-диаллил-N,N-метилкарбизопропилоксаммонийхлорида //Astapolimer. - 1985. - Т.36.- № 7.- С.396.

60. Адылов М.А. Особенности радикальной полимеризации N,N-диаллил-N,N-метил-N-бензоксазолонаммонийгалогенидов //Автореф. дис. канд. хим. наук.- Ташкент. -1994.- 17с.

61. Терентьев П.Б., Колчева А. Синтез N- замещенных бензоксалоннов // ХГС.- 1985.-№9.- С. 1185.

62. Абдусаттарова С.П. Радикальная полимеризация мономерных четвертичных солей диаллилпиперидинийгалогенидов и диаллилморфолинийгалогенидов// Автореф.дис. канд .хим. наук-Ташкент.-1994.-20с.

63. Карташевский А.И. и др. Химия и технология топлив и масел. 1981.- № 6.-С.39.

64. Bledrki A. Copolymerization diallphthalat und control schocken umsatz // Angew. Makromol. Chem. - 1981. -V. 96. -P.142-145.

65. Аскарлов М. М. Радикальная полимеризация галоидных солей N-метил-N-алкилдиаллиламмония и сополимеризация их с виниловыми мономерами // Автореф. дис. канд. хим. наук. - Ташкент, 1991. - 20 с.

66. Пархамович Е.С., Бояркина Н.М., Криочков В.В., Топчиев Д.А. Исследование влияния некоторых факторов на радикальную сополимеризацию диметилдиаллиламмоний хлорида и акриловой кислоты // Вопр. технолог, фенол, смол, феноплас. и ионитов. -М. -1989. -С. 69-75.

67. Тандура Т.Д. Полимеризация N-винилпирролов и их сополимеризация с винилглицилиловым диэфиром этиленгликоля. Дис.канд.хим.наук. Иркутск. -1980. - 153 с.

68. Трофимов Б.А., Минакова Т.Т., Тандура Т.А. Радикальная полимеризация N-винилпирролов // Ж. Высокомогл. соед. - 1980. -Т.22Б, № 2. -С.103-106.

69. Trofimov B.A., Minakova T.T., Tandura T.A. Polymerization of N-vinylpyrrols // J. Polym. sci. polym. Chem. Ed. - 1980. - VI8. - P. 1547-1550.

70. Трофимов Б.А., Минакова Т.Т., Морозова Л.В. и др. ПолимеризацияN-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола и сополимеризация

его с N-винилпир-ролидоном // Ж. Высокомолекул. соед. -1980. -Т.22Б, №11. - С. 803-804.

71. Трофимов Б.А., Голованова Н.И., Михалева А.И. и др. ИК-спектры замещенных пирролов // Ж. Химия гетероцикл, соед. -1977. -№7. -С. 910-914.

72. Трофимов Б.А., Голованова Н.И., Михалева А.И. УФ-спектры N-винилпирролов // Ж. Химия гетероцикл, соед. -1975. -№9. -С. 1225-1229.

73. Аскарлов М.А., Максумова А.С., Исмаилов И.И. Синтез моно-йодуксусной соли N,N-диметиламиноэтилметакрилата и его комплексно-радикальная полимеризация // Ж. ДАН РУз. -1995.-№10. -С.40-43.

74. Максумова А.С., Исмаилов И.И., Джалилов А.Т. Полимеризация мономерной четвертичной соли N,N[-диметиламиноэтилметакрилата с йодистым пропилом. // Узб.хим.журн. - 1984. №6. - С.28-30.

75. Максумова А.С., Умарова И.К., Джалилов А.Т., Каприелова Г.В. Синтез и исследование полимеризации мономерной четвертичной соли N,N- диметиламиноэтилметакрилата с галогеналкилами // Ж. Изв. вуз., серия "Химия и хим. техн.". -1983. -Т.26. -Вып.8. - С.981-983.

76. Исмаилов Р.И., Максумова А.С., Аскарлов М.А. Полимеризация аммониевой соли TкИ-диметиламиноэтилметакрилата //Ж. Изв. вуз., серия "Химия и хим. техн.". - 1993.-Т. 36.-Вып. 1.-С. 117-118.

77. Аскарлов М.А., Максумова А.С., Исмаилов И.И. Синтез моно-йодуксусной соли N,N-диметиламиноэтилметакрилата и его комплексно-радикальная полимеризация // Ж. ДАН РУз. -1995.-№10. -С.40-43.

78. Рафиков А.С. Особенности синтеза азот, кислородсодержащих карбоцепных (со)полимеров и пластические массы на их основе. Автореф. дис. докт. хим наук. Ташкент. 2001. - 42 с.

79. Пулатова Ф.А., Максумова А.С., Исмаилов И.И. Соплимеризация производных диалкиламиноэтилметакрилатов с акрилонитрилом // Ж. Изв. вуз., серия "Химия и хим. техн.". -1994.- № 1. - С.28-30.

80. Пулатова Ф.А., Эргашева Д. А., Максумова А.С., Исмаилов И.И. Соплимеризация четвертичных солей диметиламиноэтилметакрилата //Ж. Докл. АН РУз.- 1993.- № 7.- С.47.

81. Горощева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия. -1976. -414с.

82. Максумова А.С. Исследование комплексно-радикальной полимеризации N-винилфталимида // Ж. Киме ва киме технологияси. -2004. № 1,2. -С.42-45.

83. Максумова А.С.О фотополимеризации N-винилфталимида // Узб.хим.журн. - 2004. - № 4. - С. 42-43.
84. Валиева Г.А., Максумова А.С., Исмаилов И.И. Аскарлов М.А. Радикальная сополимеризация N-винилфталимида с акрилонитрилом. // Ж. Изв.вуз., серия "Химия ихим.. техн.". -1992. -Т 35.- № 8.-С. 109-110.
85. Максумова А.С., Исмаилов Р.И. Состав для получения волокнообразующего сополимера. Патент РУз № 04698. Расмийахборотнома. -2001. № 2 (34). -С.53.
86. Максумова А.С. Технология изготовления кольцеобразных макросетчатых пластических масс // Ж. Киме ва киме технология.- 2004. № 3,4-С. 27-29.
87. Максумова А.С. Соплимеризация мономерных четвертичных солей N,N-диметиламиноэтилметакрилата с виниловыми мономерами // Узб. хим.журн.- 2004.- № 5.-С. 37-40.
88. Максумова А.С., Исмаилов Р.И. Композиция для обработки хлопковых волокон // Патент РУз № 05321, 3 № 20000322. Расмийахборотнома. 2002. № 4. -С. 121.
89. Исмаилов Р.И., Максумова А.С. Полимерная композиция на основе поличетвертичной соли для облагораживания хлопкового волокна // Материалы Международной научно - технической конференции "Великий шёлковый" путь. Научные основы производства и переработки натурального шёлка". Ташкент. -1996. -С. 168-170.
90. Исмаилов Р.И., Максумова А.С., Муродов Т.Б., Давиров Ш.Н., Аскарлов М.А. О роли полимерной композиции в процессе облагораживания хлопковых волокон // Узб. хим. журн.-1997.-; № 4.-С.36-38.
91. Исмаилов Р.И., Максумова А.С., Давиров Ш.Н., Аскарлов М.А. Влияние водорастворимой полимерной композиции на свойстве химического волокна // Ж. ДАН РУз. - 1997. - № 3.- С. 39-41.
92. Исмаилов Р.И., Максумова А.С., Муродов Т.Б., Давиров Ш.Н., Аскарлов М.А. Предотвращение механодеструкции хлопкового волокна путём улучшения его физико-механических свойств с изменением полимерной композиции // Узб. жур. Проблемы механики.-1997.-№2. -С. 61-63.

О.С. Максумова, Ф.А.Пулатова

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ  
*(монография)*

Издательство ЭФФЕКТ-Д 2021 Изд.лиц.  
№ АА 0016. 19.08.2019. Формат 60x84 1/20. Гарнитура «Times New  
Roman». Напечатано методом цифровой печати.  
Усл. печ.л.7.6. Изд. печ.л.7.9

Редактор: М.Муминкулова  
Тех. редактор: С.Аширова  
Компьютерная вёрстка: А.Мухторова

Подписано в печать 21.12.2021г, Тираж - 20 экз.  
Подготовлено к печати и отпечатано в издательство редакционно-  
издательского отдела Ташкентского фармацевтического институт  
100015, г. Ташкент, ул.Айбек 45.