

На правах рукописи

Калязина Оксана Викторовна

**ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С
ВИНИЛОВЫМИ И АЛЛИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА – 2007

Работа выполнена на кафедре «Химии и технологии высокомолекулярных соединений» Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук,
профессор
Грицкова Инесса Александровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Штильман Михаил Исаакович
доктор химических наук,
доцент
Лачинов Михаил Борисович

Ведущая организация – Государственный Научный Центр Российской Федерации ФГУП Физико-химический научно-исследовательский институт им. Л.Я. Карпова

Защита состоится «24» мая 2007 г. в 15.00 часов
на заседании диссертационного совета Д212.120.04 при Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова по адресу: 119571, г. Москва, проспект Вернадского, 86, корп. Т, ауд. 410.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан « _____ » апреля 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Грицкова И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Сополимеры с заряженными функциональными группами катионной природы находят широкое применение в деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, в биотехнологии, медицине, при очистке сточных и питьевых вод и т.д., поэтому расширение их ассортимента является актуальной задачей. Особый интерес представляет синтез новых сополимеров различного состава на основе макромономера поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида, обеспечивающего высокую плотность заряда, так как свойства этих сополимеров можно прогнозировать путем выбора второго сомономера и соотношения мономер/макрономер в исходной смеси. В связи с этим открываются новые возможности для синтеза полимеров с необходимым набором свойств для конкретной области применения.

Цель работы.

Синтез новых ионогенных сополимеров поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с сомономерами различной природы, изучение их свойств и кинетических особенностей радикальной сополимеризации.

Научная новизна.

- Впервые синтезированы и идентифицированы сополимеры различного состава поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом, N-изопропилакриламидом и итаконовой кислотой.
- Показана возможность получения сополимеров поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с виниловыми сомономерами с высоким содержанием катионных групп.
- Синтезированы «умные» термочувствительные сополимеры поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с N-изопропилакриламидом и изучены их свойства.

- Сополимеризацией макромономера поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и итаконовой кислоты получены полиамфолиты и изучены их свойства.
- Впервые изучены кинетические особенности реакции радикальной сополимеризации поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом. Установлено, что по концевым двойным связям в макромолекулах поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида, образующимся в результате эффективной передачи цепи на мономер, возможно проводить радикальную сополимеризацию с виниловыми и аллиловыми мономерами.
- Определены условия получения высокомолекулярных сополимеров с высокой плотностью заряда и широким спектром свойств, которые можно прогнозировать на стадии синтеза для различных применений.

Практическая значимость.

Синтезированные полимерные продукты были использованы в качестве флокулянтов для очистки сточной воды на Рублевской станции аэрации и для очистки промышленных стоков завода «Микрон», г. Зеленоград (лабораторные исследования).

Автор защищает:

1. Особенности реакции радикальной сополимеризации поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом.
2. Условия синтеза сополимеров различного состава на основе поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и различных мономеров: акриламида, N-изопропилакриламида, итаконовой кислоты.
3. Характеристики термочувствительных сополимеров поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с N-изопропилакриламидом.
4. Данные по влиянию природы второго мономера и соотношения макромономер/мономер в исходной смеси реакции радикальной сополимеризации поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с

акриламидом, N-изопропилакриламидом, итаконовой кислотой на физико-химические свойства сополимеров.

Апробация работы и публикации.

Результаты работы докладывались на 2-ом Всероссийском Каргинском симпозиуме «Химия и физика полимеров в начале XXI века» (Черноголовка-2000 г).

По результатам работ опубликовано 3 статьи и 1 тезис.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы (72 наименования). Работа изложена на 101 странице машинописного текста, содержит 34 таблицы, 20 рисунков.

Объекты и методы исследования.

Исходные вещества. Поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид получен из N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида, синтезированного из диметиламина (33%-ный водн. р-р, «ч») и хлористого аллила ($T_{\text{кип.}}=45^{\circ}\text{C}$). Акриламид – технический продукт, дважды перекристаллизовывали из ацетона. N-изопропилакриламид – продукт марки фирмы «Kodak», очищали перекристаллизацией из толуола в н-гексан. Итаконовая кислота – квалифицированный продукт марки «ч.д.а.» фирмы «Sigma». Инициаторы: перекись водорода (H_2O_2 , 50%-ный водн. р-р, «ч.д.а.»), персульфат аммония (ПСА)((NH_4)₂S₂O₈, «ч.д.а.»), 2,2-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорид – квалифицированный инициатор марки «ч.д.а.» фирмы «Aldrich». Инициаторы очищали по стандартным методикам. Растворители – ацетон, хлороформ, метанол, 1,4-диоксан использовали марки «ч.д.а.», этанол абсолютировали по стандартной методике, серный эфир сушили над щелочью и дважды перегоняли над металлическим натрием. Вспомогательные вещества: гидроксид, хлорид и нитрат натрия марки «х.ч.». Вода – бидистиллят.

Условия синтезов. Поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид – радикальная полимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида, $[M]=2$ моль/л, $[In]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T=50^{\circ}\text{C}$, инициатор – ПСА, в отсутствие кислорода. Сополимеры поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом получали в водных, водно-метанольных и водно-диоксановых средах в интервале концентраций перекиси водорода 0,029-0,882 моль/л в отсутствие кислорода в интервале температур 30-60⁰С. Радикальную сополимеризацию поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с N-изопропилакриламидом проводили в водных растворах в присутствии инициаторов различной природы: перекись водорода (0,147 моль/л), 2,2-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорид ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и персульфат аммония ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л); в отсутствие кислорода при температуре 28⁰С и 50⁰С. Радикальную сополимеризацию поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с итаконовой кислотой проводили в присутствии: персульфата аммония ($1 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и 2,2-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорида ($1 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в отсутствие кислорода при температуре 60⁰С.

Методы исследования. Кинетические особенности радикальной сополимеризации поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом исследовали dilatометрическим методом. Характеристическую вязкость растворов полимеров определяли при температуре 25⁰С и 30⁰С в вискозиметре типа Убеллоде. В качестве растворителя для измерения характеристической вязкости использовали 0,1 N и 1 N растворы NaCl и NaNO₃. В работе использовались физико-химические методы исследования – элементный анализ, ЯМР-спектроскопия, ПМР-спектроскопия, вискозиметрия, титриметрические методы (индикаторное и потенциометрическое титрование).

Результаты экспериментов и их обсуждение

1. Особенности реакции радикальной сополимеризации поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом.

Известно, что при сополимеризации акриламида с диаллильным мономером N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом (ДМДААХ) образуются сополимеры, содержание звеньев ДМДААХ в которых не превышает 2% от количества катионного мономера в исходной смеси из-за его низкой реакционной способности по сравнению с виниловыми мономерами. Вместе с тем было установлено, что при гомополимеризации N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида в результате эффективной передачи цепи на мономер образуется полимер, содержащий концевую двойную связь винильного типа (рис. 1). Будучи активированной в присутствии перекисных соединений, в дальнейшем она становится способной участвовать в радикальной полимеризации. Таким образом, поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид может реагировать по этой концевой двойной связи как с аллиловыми, так и с виниловыми мономерами.

Необходимо отметить, что в результате частичной декватернизации макромолекулы поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (ПДМДААХ) содержат в своем составе группы с третичным атомом азота. Наличие незначительного количества таких групп в составе ПДМДААХ было доказано ранее с помощью ЯМР-спектроскопии. Таким образом, процесс распада перекиси водорода в наших условиях обусловливается, по-видимому, окислительно-восстановительной реакцией между перекисью водорода и группами в молекулах ПДМДААХ, содержащими третичный азот.

Таким образом в реакционной среде образуются свободные радикалы, взаимодействующие с двойными связями полимера ПДМДААХ (П) и мономера АА (М) с образованием радикалов P^{\bullet} и M^{\bullet} соответственно. То есть стадию иницирования можно представить следующим образом:

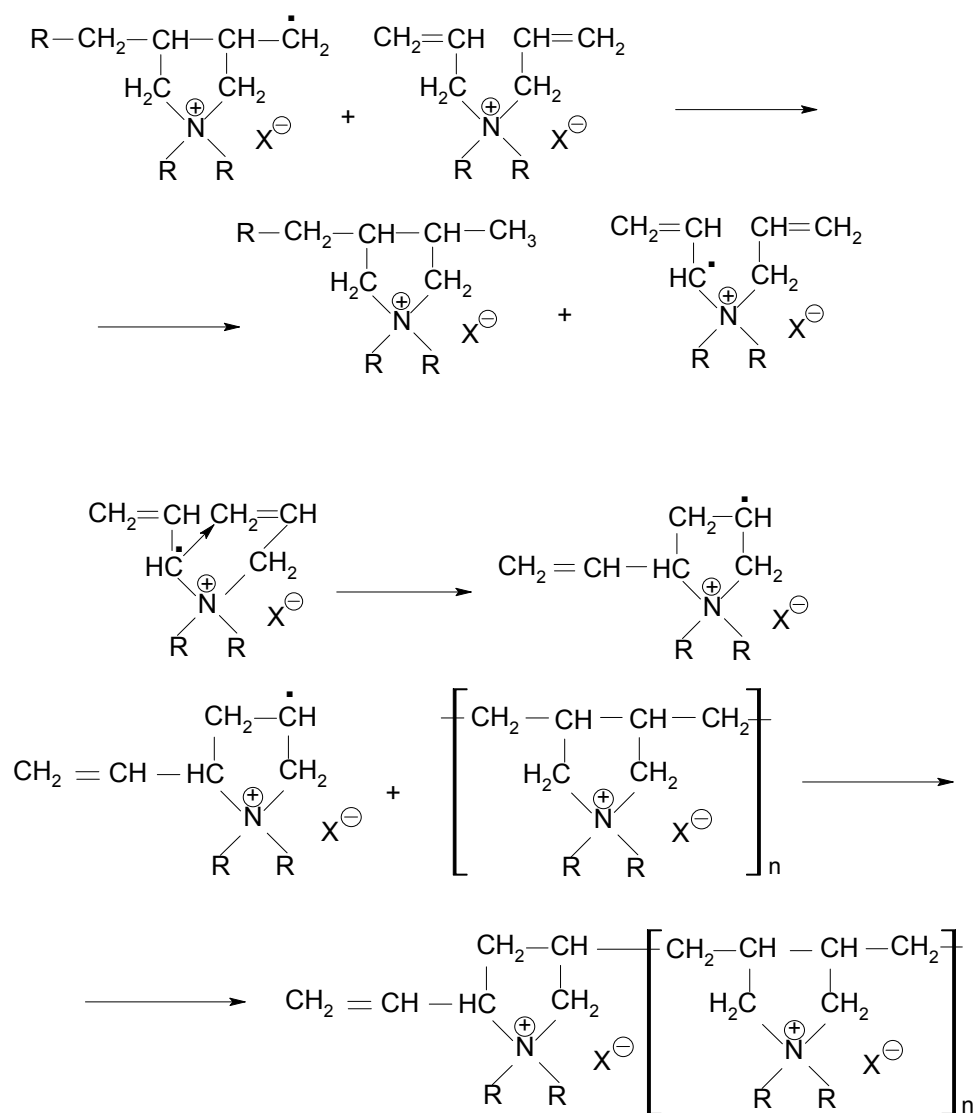
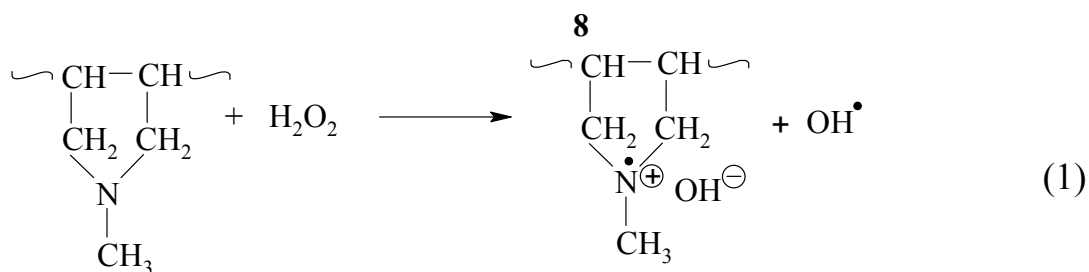


Рис. 1. Механизм образования полимера с концевой двойной связью винильного типа в процессе гомополимеризации диаллильного мономера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида.

Исследование кинетических закономерностей радикальной сополимеризации поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с

мономерами различной природы были начаты с изучения его сополимеризации с акриламидом. Кинетику сополимеризации изучали dilatометрическим методом в гомогенных условиях в водной среде.

Нами была исследована сополимеризация ПДМДААХ с АА в присутствии различных инициаторов: перекиси водорода, персульфата аммония и инициатора амидинового типа (2,2-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорид). Обнаружено, что сополимеризация протекает в присутствии всех исследованных инициаторов. Причем, по сравнению с перекисью водорода, и ПСА и амидиновый инициатор ведут к образованию сополимеров с более высоким выходом и характеристической вязкостью, однако при этом снижается содержание ПДМДААХ в сополимерах.

На основании вышеприведенных данных для кинетических исследований в качестве инициатора нами была выбрана перекись водорода, поскольку в этом случае можно добиться высокой степени превращения макромономера ПДМДААХ (а, следовательно, и более высокого содержания катионных групп в сополимере) и получить сополимеры с хорошим выходом и достаточно высокой молекулярной массой.

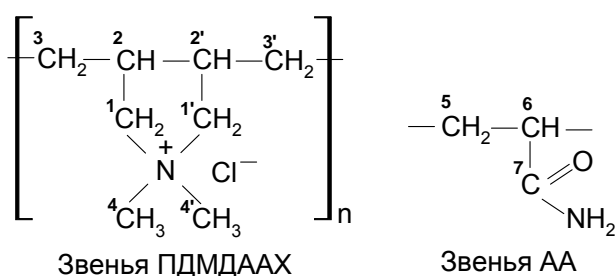
Предварительно был синтезирован исходный мономер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид и соответствующий полимер. Строение и состав мономера и полимера подтверждены методами ^{13}C ЯМР-спектроскопии и анализом элементного состава. Необходимо отметить, что в ^{13}C ЯМР-спектре образца ПДМДААХ присутствуют сигналы малой интенсивности с хим. сдвигами δ 126,40 и 129,90 м.д. (группа $\text{CH}_2=\text{CH}$). В спектре ^1H также обнаружено наличие сигналов концевых групп $\text{CH}_2=\text{CH}$ при δ 5,65-6,25 м.д.

Полученные сополимеры были исследованы методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Значения химических сдвигов ЯМР ^{13}C сополимеров ПДМДААХ с АА приведены в табл. 1.

Значения химических сдвигов ЯМР ^{13}C сополимеров ПДМДААХ с АА

Значения хим. сдвигов (δ , м.д.) для атомов*						
1, 1'	2, 2'	3, 3'	4, 4'	5	6	7
70,35	38,25	26,45	52,45 54,15	49,05	43,20	177,90

*Пояснения к табл. 1:



Обнаружено, что в ^{13}C ЯМР-спектрах сополимеров отсутствует значения химических сдвигов, указывающих на наличие концевой двойной связи в макромолекулах ПДМДААХ, которые наблюдались в спектрах для гомополимера ПДМДААХ. ^1H ЯМР-спектры образцов сополимеров также указывают на отсутствие концевых двойных связей (нет сигналов в области 5,65-6,25 м.д.). Таким образом, можно сделать вывод о том, что сополимеризация протекает по концевым двойным связям. Путем проведения специальной серии экспериментов с использованием всех указанных выше инициаторов, нами было показано, что гомополимеризация макромолекул ПДМДААХ в данных условиях не происходит, следовательно, спектральные данные подтверждают образование сополимеров ПДМДААХ с АА. Кроме того, известно, что ПДМДААХ хорошо растворяется в метаноле, в то время как полиакриламид в метанол высаживается. Поэтому продукт реакции сополимеризации, содержащий, согласно данным титрования 24,3% звеньев ДМДААХ (в составе ПДМДААХ) (ПДМДААХ/АА = 0,48/99,52) в течение 12 часов выдерживали в метаноле для того, чтобы полностью растворить гомополимер ПДМДААХ. Затем оставшийся продукт был тщательно высушен и проанализирован. Данные титрования и элементный анализ в пределах

погрешности измерения показали, что состав исследуемого сополимера не изменился, что подтверждает наличие в нем звеньев АА и ПДМДААХ.

Необходимо отметить, что состав сополимера по содержанию в нем катионных звеньев ДМДААХ (в составе ПДМДААХ), который мы определяем с помощью титрования, может ответить на вопросы по динамике изменения состава сополимера при изменении состава исходной сомономерной смеси, а также может быть полезен при оценке свойств полученных сополимеров и возможностей их практического применения в той или иной области. Однако при исследовании кинетики сополимеризации макромономера ПДМДААХ с другими сомономерами необходимо знать состав исходной мономерной смеси и состав сополимеров по концевым двойным связям (КДС) ПДМДААХ. Для этого методом ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии мы определили содержание концевых двойных связей в образце ПДМДААХ, используемом нами для проведения кинетических исследований. Затем, составы сополимеров по содержанию катионных звеньев (КЗ) пересчитывали в составы по концевым двойным связям (ПДМДААХ). В кинетических расчетах использовали составы исходных мономерных смесей и сополимеров по концевым двойным связям (ПДМДААХ/АА). В скобках для справки мы указываем составы по содержанию катионных звеньев ДМДААХ в составе ПДМДААХ в сополимерах и исходных мономерных смесях (КЗ/АА).

С целью выявления зависимости состава сополимера от мольного соотношения сомономеров и расчета относительных активностей была проведена сополимеризация ПДМДААХ с АА в следующих условиях: мольные соотношения сомономеров в исходном реакционном растворе ПДМДААХ/АА = 0,08/99,92; 0,17/99,83; 0,26/99,74; 0,38/99,62; 0,99/99,01; 2,21/97,79; 5,69/94,31; 11,95/88,05 (КЗ/АА = 5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 90/10), суммарная концентрация сомономеров 0,1 моль/л, инициатор – H_2O_2 (0,5%), температура полимеризации – 40°C .

В табл. 2 приведены данные по зависимости элементного состава сополимера от мольного соотношения сомономеров.

На основании данных, представленных в табл. 2, методом Келена-Тюдеша рассчитывали относительные активности ПДМДААХ (1) и АА (2).

Величины, полученные для r_1 и r_2 составляли: $r_1 \rightarrow 0$ и $r_2 = 1,72 \pm 0,16$.

Полученные данные говорят о том, что радикальная сополимеризация ПДМДААХ с АА относится к такому случаю, когда один из сомономеров (ПДМДААХ) не способен к гомополимеризации вследствие стерических причин. При этом образующийся сополимер богаче акриламидом, чем мономерная смесь при любом исходном соотношении мономеров. Сополимер состоит в основном из звеньев АА, между которыми изредка вклиниваются звенья ПДМДААХ. Тем не менее, за счет того, что сам макромономер представляет собой «готовый блок» катионного мономерного звена, удается получить сополимеры с высоким содержанием катионных групп (табл. 2), что подтверждается данными по титрованию растворов полученных сополимеров. Необходимо особо отметить, что определенные нами относительные активности носят оценочный характер и описывают лишь тенденции, наблюдаемые при исследуемом процессе, поскольку определение производилось для смесей ограниченного диапазона исходных составов (до $\sim 10\%$ (мольн.) ПДМДААХ).

Из табл. 2 видно, что при увеличении содержания ПДМДААХ (и, соответственно, катионных звеньев) в исходной мономерной смеси, увеличивается и содержание катионных групп в составе сополимера. При этом наблюдается снижение характеристической вязкости и выхода образующихся сополимеров (табл. 3). Таким образом, радикальная сополимеризация макромономера ПДМДААХ с АА позволяет получать сополимеры с высоким содержанием катионных групп даже при низком содержании ПДМДААХ в исходной мономерной смеси (до $\sim 10\%$ (мольн.)). Однако факт снижения выхода сополимеров и конверсии ПДМДААХ при увеличении содержания последнего в исходной реакционной смеси (табл. 3), а также полученные нами значения относительных активностей указывают на более низкую реакционную способность макромономера ПДМДААХ по сравнению с АА.

Данные зависимости элементного состава сополимеров от мольного соотношения сомономеров

Состав мономерной смеси, % (мольн.)		Состав сополимеров, % (мольн.)		Элементный состав, %			
ПДМДААХ/АА	КЗ/АА	ПДМДААХ/АА	КЗ/АА	С	Н	N	Cl
0,08/99,92	5/95	0,05/99,95	3,1/96,9	51,30	7,24	0,59	1,49
0,17/99,83	10/90	0,10/99,90	6,3/93,7	51,86	7,42	1,15	2,92
0,26/99,74	15/85	0,15/99,85	9,0/91,0	52,31	7,57	1,59	4,04
0,38/99,62	20/80	0,20/99,80	11,9/88,1	52,76	7,72	2,04	5,17
0,99/99,01	40/60	0,48/99,52	24,3/75,7	54,39	8,25	3,66	9,28
2,21/97,79	60/40	0,87/99,13	36,7/63,3	55,67	8,67	4,93	12,5
5,69/94,31	80/20	1,29/98,71	46,4/53,6	56,50	8,97	5,77	14,6
11,95/88,05	90/10	1,59/98,41	51,7/48,3	56,90	9,07	6,14	15,6

Для понимания механизма сополимеризации ПДМДААХ с АА исследовали скорость данного процесса в водном растворе dilatометрическим методом. Для инициирования использовали перекись водорода.

Показано, что в изучаемой реакции зависимость степени конверсии от продолжительности реакции в выбранных условиях (при составах исходной мономерной смеси ПДМДААХ/АА = 0,17/99,83; 0,26/99,74 (КЗ/АА = 10/90 и 15/85, соответственно), температуре 40⁰С, суммарной концентрации сомономеров [M_{сумм}] = 0,7 – 1,6 моль/л, инициатора H₂O₂ [I] = 0,029 – 0,882 моль/л) характеризуется линейным участком кинетической кривой до конверсии 5-8 % . В качестве примера на рис. 1 представлена зависимость степени конверсии от продолжительности реакции при исходном соотношении сомономеров в реакционной смеси ПДМДААХ/АА=0,17/99,83 (КЗ/АА=10/90), [M_{сумм}]=1,1 моль/л, [H₂O₂]=0,294 моль/л и T=40⁰С.

Характеристики процесса сополимеризации ПДМДААХ с АА в зависимости от исходного соотношения сомономеров

Состав исходной мономерной смеси, % (мольн.)		[η], дл/г	Выход, %	Конверсия ПДМДААХ, %
ПДМДААХ (КДС)	АА			
0,08	99,92	1,7	86	62,5
0,17	99,83	1,5	78	58,8
0,26	99,74	1,2	71	57,7
0,38	99,62	1,0	69	52,6
0,99	99,01	0,8	65	48,5
2,21	97,79	0,7	53	39,4
5,69	94,31	0,6	49	22,7
11,95	88,05	0,5	47	13,3

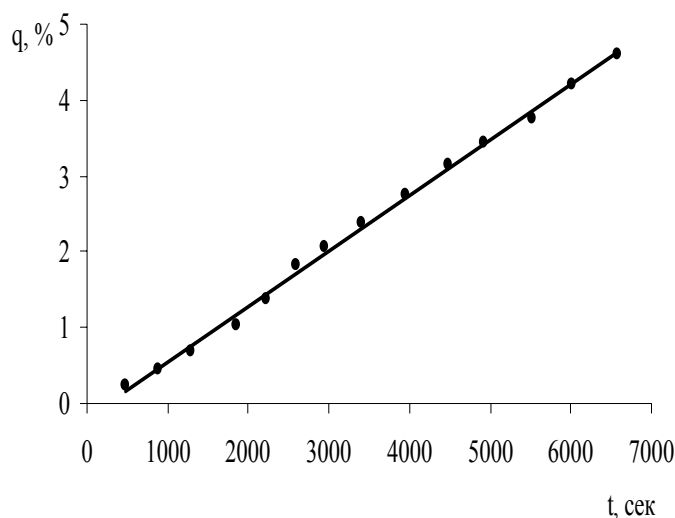


Рис. 1. Зависимость конверсии от времени сополимеризации ПДМДААХ с АА в водных растворах:
 ПДМДААХ/АА=0,17/99,83;
 $[M_{\text{сумм}}]=1,1$ моль/л, $[H_2O_2]=0,294$ моль/л, $T=40^{\circ}C$.

Установлено, что с увеличением суммарной концентрации сомономеров (0,7-1,6 моль/л) скорость полимеризации закономерно возрастает. На рис. 2 – 3 представлены графики зависимости скорости сополимеризации ПДМДААХ с АА от суммарной концентрации сомономеров при соотношениях сомономеров в исходном реакционном растворе ПДМДААХ/АА: 0,17/99,83 и 0,26/99,74 (КЗ/АА: 10/90 и 15/85, соответственно). По тангенсу угла наклона прямых, представляющих эти зависимости, определили порядки реакции по мономерам

при указанных исходных соотношениях сомономеров. Обнаружено, что при повышении содержания ПДМДААХ в исходной мономерной смеси от 0,17 до 0,26 % (мольн.), порядок реакции по мономерам несколько увеличивается и составляет, соответственно 1,6 и 1,75.

Изменение порядка реакции по мономерам при изменении соотношения сомономеров в исходной реакционной смеси может быть обусловлено вязкостным эффектом. Мы учли эту составляющую при построении графиков. Введя в выражение для скорости радикальной полимеризации относительную вязкость с последующей обработкой экспериментальных данных в координатах этого уравнения, мы построили графики зависимости $\lg W = f(\lg \{[M_{\text{сумм}}] \cdot \eta_{\text{отн}}^{0,5}\})$ (рис. 4 – 5) и обнаружили, что в случае учета относительной вязкости реакционных растворов, тангенсы угла наклона прямых, полученных при соотношениях ПДМДААХ/АА = 0,17/99,83 и 0,26/99,74 (рис. 4 и 5, соответственно) практически равны между собой и составляют 1,5.

Необходимо отметить, что порядок реакции по мономерам даже с учетом вязкостного фактора выше, чем обычный для виниловых мономеров первый порядок. Такое поведение может быть объяснено несколькими факторами. Во-первых, возможно влияние макромономера на скорость распада инициатора за счет образования комплекса макромономер – инициатор. Во-вторых, основное направление реакции сополимеризации поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом – это присоединение акриламидных радикалов к «своему» мономеру. Таким образом, данная реакция во многом будет сохранять тенденции, свойственные гомополимеризации акриламида. Известно, что в присутствии катионных ПАВ (в роли которого может выступать поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид) порядок реакции по мономеру возрастает для АА. Таким образом, поведение как ПДМДААХ, так и АА может обуславливать завышенный порядок реакции при их сополимеризации.

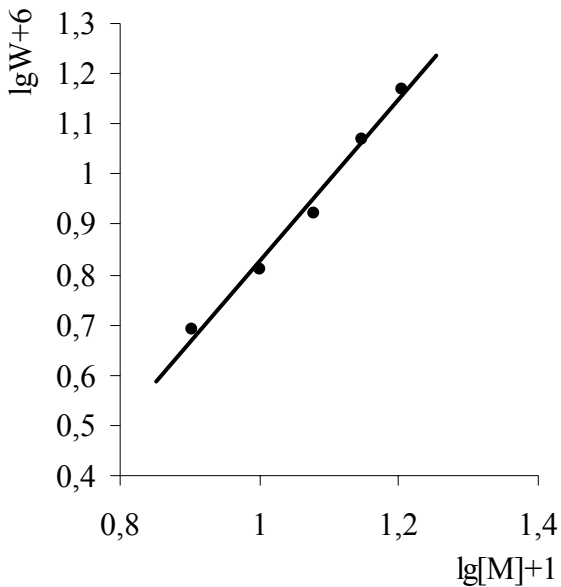


Рис. 2. График зависимости скорости сополимеризации ПДМДААХ с АА от суммарной концентрации сомономеров при соотношении сомономеров в исходном реакционном растворе ПДМДААХ/АА=0,17/99,83 (КЗ/АА=10/90).

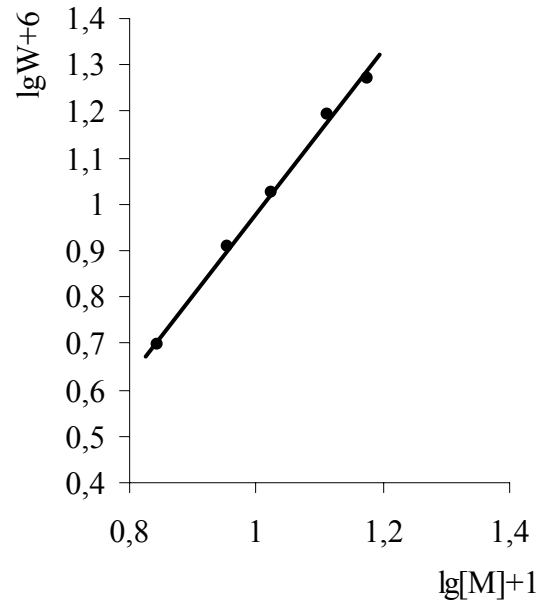


Рис. 3. График зависимости скорости сополимеризации ПДМДААХ с АА от суммарной концентрации сомономеров при соотношении сомономеров в исходном реакционном растворе ПДМДААХ/АА=0,26/99,74 (КЗ/АА=15/85).

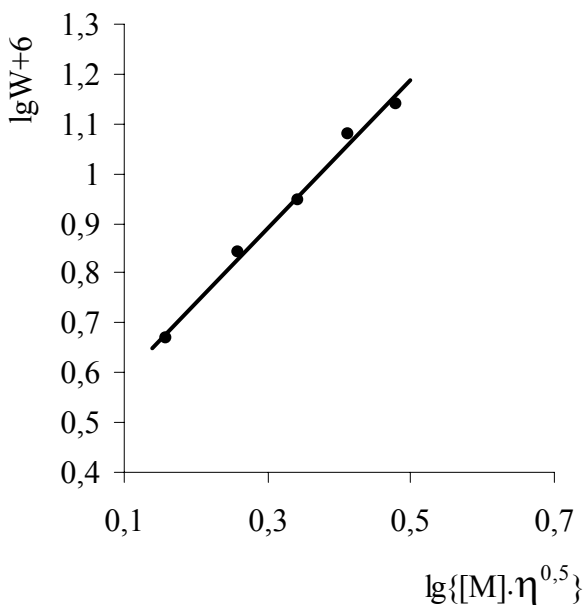


Рис. 4. График зависимости $\lg W+6$ от $\lg\{[M]\cdot\eta_{\text{отн}}^{0,5}\}$ при соотношении ПДМДААХ/АА=0,17/99,83 (КЗ/АА=10/90)

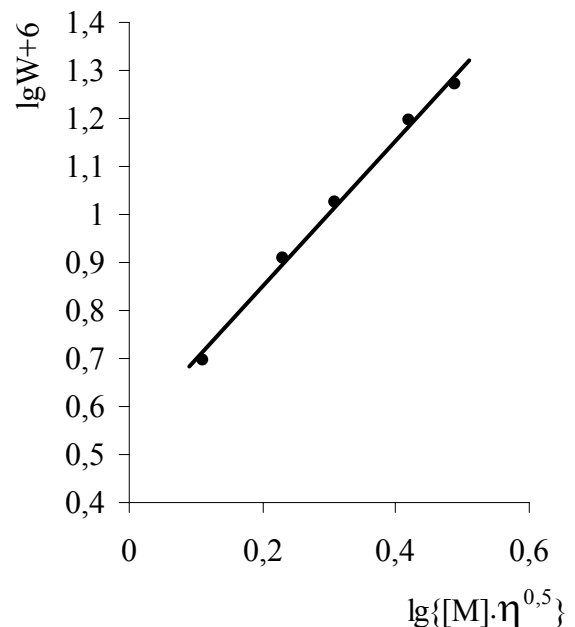


Рис. 5. График зависимости $\lg W+6$ от $\lg\{[M]\cdot\eta_{\text{отн}}^{0,5}\}$ при соотношении ПДМДААХ/АА=0,26/99,74 (КЗ/АА=15/85).

Изменение соотношения сомономеров в исходной мономерной смеси влечет за собой также и изменения свойств образующихся сополимеров. В частности, при увеличении содержания ПДМДААХ в исходной мономерной смеси происходит снижение характеристической вязкости образующихся сополимеров, что подтверждается экспериментальными данными, представленными в таблице 3. По-видимому, в условиях высокой вязкости реакционного раствора, довольно громоздкие макромолекулы ПДМДААХ создают дополнительные затруднения как для присоединения к ним молекул акриламида, так и для образования акриламидных блоков.

Таким образом, при сополимеризации макромономера ПДМДААХ с АА в условиях изменения соотношения сомономеров определяющим фактором является изменение вязкости реакционного раствора при увеличении содержания ПДМДААХ в реакционной смеси. С увеличением вязкости снижается вероятность столкновения активных центров с мономерами.

Для определения порядка реакции по инициатору провели серию экспериментов в следующих условиях: $[H_2O_2] = 0,029 - 0,882$ моль/л, $[M_{\text{сумм}}] = 1,4$ моль/л, ПДМДААХ/АА=0,17/99,83 (КЗ/АА=10/90), $T=40^{\circ}C$. Установлено, что с увеличением концентрации инициатора скорость полимеризации закономерно возрастает. На рис. 6 представлен график зависимости скорости сополимеризации ПДМДААХ с АА от концентрации инициатора. По тангенсу угла наклона прямой, представляющей эту зависимость, определили порядок реакции по инициатору, который оказался равным 0,67. Некоторое завышение порядка реакции по инициатору против обычно наблюдаемого при радикальной полимеризации ($n=0,5$), указывает на возможность протекания актов передачи цепи на оба сомономера.

Увеличение концентрации инициатора закономерно влияет также и на молекулярную массу образующихся сополимеров. Показано, что при увеличении концентрации инициатора в ряду 0,029-0,882 моль/л характеристическая вязкость сополимеров снижается от 2,2 до 1,1 дл/г (ПДМДААХ/АА = 0,17/99,83 (КЗ/АА=10/90), $T = 40^{\circ}C$).

Снижение характеристической вязкости, а следовательно, и молекулярной массы сополимеров при увеличении концентрации инициатора согласуется с теорией радикальной полимеризации.

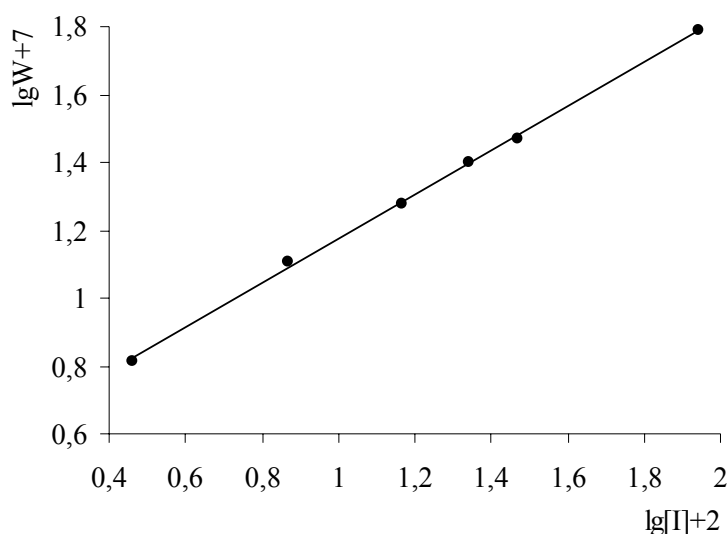


Рис. 6 График зависимости скорости сополимеризации ПДМДААХ с АА от исходной концентрации инициатора. Инициатор – H_2O_2 , $T=40^\circ\text{C}$, $[\text{M}_{\text{сумм}}]=1,4$ моль/л, ПДМДААХ/АА=0,17/99,83 (КЗ/АА=10/90).

Для более детального понимания кинетики радикальной сополимеризации макромономера ПДМДААХ с АА важно было рассмотреть влияние различных факторов на процесс. В частности, было изучено влияние температуры на скорость сополимеризации, а также молекулярную массу и состав образующихся сополимеров.

Исследована сополимеризация ПДМДААХ с АА в диапазоне температур $30-60^\circ\text{C}$: $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,147$ моль/л, $[\text{M}_{\text{сумм}}]=1,3$ моль/л, ПДМДААХ/АА = 0,26/99,74 (КЗ/АА=15/85).

Данные указанных кинетических исследований показывают, что температура влияет на состав образующихся сополимеров. Было показано, что повышение температуры полимеризации в ряду от 30°C до 60°C приводит к снижению содержания заряженного сомономера (ПДМДААХ) в сополимере.

В том же ряду температур вязкость сополимеров уменьшается с 1,9 дл/г до 1,3 дл/г, а скорость увеличивается от $0,24 \cdot 10^{-5}$ до $4,8 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с).

Изучено влияние природы растворителя на радикальную сополимеризацию поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом. Исследования проводили в водных, водно-метанольных и водно-

диоксановых средах в следующих условиях: $[H_2O_2]=0,147$ моль/л, $[M_{\text{сумм}}]=1,3$ моль/л, ПДМДААХ/АА = 0,26/99,74 (КЗ/АА=15/85), $T=40^{\circ}C$. В табл. 4 представлены скорости сополимеризации ПДМДААХ в различных растворителях.

Таблица 4

Скорости сополимеризации поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом в различных растворителях

Растворитель	V, моль/(л·с)
Вода	$1,57 \cdot 10^{-5}$
Вода – метанол (90:10)	$0,78 \cdot 10^{-5}$
Вода – диоксан (90:10)	$0,55 \cdot 10^{-5}$

Известно, что растворитель оказывает значительное влияние на кинетические параметры гомо- и сополимеризации полярных мономеров. С наибольшей скоростью и с образованием полимеров с максимальной молекулярной массой реакция протекает в водном растворе. Добавление уже небольших количеств органического растворителя к водному раствору мономера вызывает значительное уменьшение как скорости полимеризации, так и молекулярной массы полимеров. Вместе с тем отмечалось, что основные закономерности полимеризации водорастворимых ионогенных мономеров анионной и катионной (к коим относится ПДМДААХ) природы не отличаются от закономерностей радикальной полимеризации неионогенных водорастворимых мономеров типа акриламида. А влияние природы растворителя при совместной полимеризации сомономеров главным образом аналогично его влиянию на гомополимеризацию мономеров. При этом основополагающим фактором является полярность мономера: чем она выше, тем сильнее кинетические параметры зависят от природы растворителя.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что влияние растворителя на сополимеризацию макромономера ПДМДААХ с АА имеет те же тенденции, что и при гомо- и сополимеризации других изученных

полярных мономеров, а именно: введение в реакционный раствор органического растворителя приводит к снижению скорости сополимеризации.

Резюмируя, можно отметить, что радикальная сополимеризация макромономера ПДМДААХ с акриламидом позволяет получать высокомолекулярные сополимеры с высоким содержанием катионных групп и хорошим выходом. При этом особенности процесса сополимеризации обусловлены не только природой сомономеров, но и вязкостью реакционной среды, которая при сополимеризации макромономера и второго сомономера априори выше, чем при сополимеризации просто двух сомономеров. Варьируя исходное соотношение ПДМДААХ и АА и контролируя при этом вязкость реакционного раствора, можно получать сополимеры с различным содержанием катионных групп. Причем, циклолинейное строение катионных блоков обеспечивает высокую плотность заряда, что придает дополнительную ценность получаемым сополимерам и расширяет границы их возможного применения.

2.Радикальная сополимеризация поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с N-изопропилакриламидом в водном растворе.

С целью расширения диапазона полезных свойств сополимеров на основе ПДМДААХ была исследована сополимеризация макромономера ПДМДААХ с производным акриламида – N-изопропилакриламидом.

N-изопропилакриламид – мономер, являющийся в последнее время объектом пристального внимания многих исследователей. Это обусловлено прежде всего способностью его полимеров обратимо реагировать на изменение температуры, причем поли-N-изопропилакриламид – один из немногих термочувствительных полимеров, нижняя критическая температура растворения (НКТР) которых находится ниже 40⁰С, что существенно расширяет возможности его применения в биотехнологии, медицине и т.д. В связи с этим синтез и исследование свойств сополимеров ПДМДААХ с N-изопропилакриламидом представляют несомненный интерес как с научной, так и с практической точки зрения.

Исследование сополимеризации ПДМДААХ с N-изопропилакриламидом (ИПАА) проводили в присутствии тех же инициаторов, что и при сополимеризации ПДМДААХ с акриламидом, а именно: перекиси водорода, персульфата аммония и 2,2-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорида. Результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

Сополимеризация ПДМДААХ с ИПАА в присутствии различных инициаторов: ПДМДААХ/ИПАА=5,7/94,3 (КЗ/ИПАА=80/20), $[M_{\text{сумм}}]=0,4$ моль/л, $T=50^{\circ}\text{C}$

Инициатор	Конверсия ПДМДААХ, %	Характеристическая вязкость, дл/г	Выход, %
АБАПДГХ	75	1,2	95
ПСА	68	1,45	86
H ₂ O ₂	69	1,3	85

На основании полученных результатов, было решено при изучении процесса сополимеризации ПДМДААХ с ИПАА использовать в качестве инициатора 2,2-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорид (АБАПДГХ), так как в случае использования этого инициатора достигается более высокая степень вхождения в состав сополимера заряженных звеньев макромономера при высоких значениях выхода и характеристической вязкости.

При изучении радикальной сополимеризации макромономера ПДМДААХ с ИПАА особое внимание уделялось роли ИПАА, поскольку известно, что характеристики процессов, в которых он участвует, во многом зависят от фазовых переходов, которые могут происходить в системе при температурах, близких к НКТР.

Поэтому процесс сополимеризации проводили при температуре, при которой не происходило выпадение образующегося сополимера даже при самом высоком содержании в нем звеньев ИПАА. Учитывая, что НКТР гомополимера ПИПАА равна приблизительно 32°C , мы выбрали температуру ниже этого значения и проводили сополимеризация при температуре 28°C .

Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 6.

Из табл. 6 видно, что зависимость состава сополимеров ПДМДААХ с ИПАА от состава исходной мономерной смеси выглядит иначе, чем при сополимеризации ПДМДААХ с АА. Если в последнем случае сополимер был обогащен звеньями АА на всем исследованном диапазоне (0-10 % (мольн.) ПДМДААХ в исходной мономерной смеси), то при сополимеризации ПДМДААХ с производным акриламида ИПАА сначала состав сополимера близок к составу исходной мономерной смеси, а затем наблюдается образование сополимеров, обогащенных звеньями ПДМДААХ.

Таблица 6

Сополимеризация ПДМДААХ с ИПАА при различных соотношениях сомономеров: $[M_{\text{сумм}}]=0,4$ моль/л, $[I]=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T=28^{\circ}\text{C}$.

Состав исходной мономерной смеси, % (мольн.)		Состав сополимера, % (мольн.)		[η], дл/г	НКТР, $^{\circ}\text{C}$
ПДМДААХ/ИПАА	КЗ/ИПАА	ПДМДААХ/ИПАА	КЗ/ИПАА		
0,17/99,83	10/90	0,08/99,92	5/95	1,7	34,8
0,38/99,62	20/80	0,29/99,71	16/84	1,6	36,8
0,64/99,36	30/70	0,80/99,20	35/65	1,5	42,3
0,99/99,01	40/60	1,67/98,33	53/47	1,46	47,2
1,48/98,52	50/50	3,10/96,90	68/32	0,36	> 50
2,21/97,79	60/40	7,87/92,13	85/15	0,35	> 50
2,72/97,28	65/35	–	–	–	–

Такое поведение можно объяснить следующим образом. При увеличении концентрации ПДМДААХ в исходной мономерной смеси макрорадикалы принимают форму клубка, внутри которого, по нашему мнению, находится активный центр и происходит реакция роста цепи. Причем, чем выше концентрация ПДМДААХ, тем больше плотность клубка. Громоздкий изопротильный заместитель в ИПАА не позволяет этому мономеру свободно подходить к активному центру. Кроме того, количество молекул ИПАА, проникших внутрь клубка и присоединившихся к растущему полимерному

радикалу, ограничено размерами клубка. С другой стороны, катионные заряды на цепи ПДМДААХ, «обволакивающего» изопронилакриламидный сополимерный радикал, препятствуют последующему взаимодействию активного центра с ПДМДААХ из-за электростатического отталкивания одноименных катионных зарядов. Таким образом, образующиеся продукты имеют структуры диблочных сополимеров, в которых длина катионного блока не изменяется при изменении соотношения сомономеров в исходном реакционном растворе, т.к. ни деструкции, ни гомополимеризации исходного ПДМДААХ не происходит. Вместе с тем длина блока ИПАА снижается при увеличении содержания ПДМДААХ в исходной мономерной смеси по указанным выше причинам. Поэтому наблюдается образование сополимеров, в которых растет мольное содержание катионного сомономера. Но это происходит не за счет того, что ПДМДААХ в данных условиях является более реакционноспособным, а за счет снижения степени вхождения ИПАА в состав сополимера. В пользу предложенного механизма говорит снижение характеристической вязкости и выхода сополимеров при увеличении содержания ПДМДААХ в исходной реакционной смеси.

Таким образом наступает момент, когда плотность клубка макромономера становится такой, что активный радикал оказывается практически недоступным для взаимодействия с молекулами ИПАА. В этом случае процесс сополимеризации останавливается и при осаждении из реакционного раствора выделяется исходный ПДМДААХ, а ИПАА уходит в раствор. Следует отметить, что все эти явления происходят при довольно низкой температуре 28⁰С. В этих условиях сополимеризация прекращается, когда содержание ПДМДААХ в исходной мономерной смеси достигает 2,5 мольн. %.

Вместе с тем, ранее уже была показана возможность проведения сополимеризации ПДМДААХ с ИПАА при мольном содержании макромономера в исходном реакционном растворе 5,7 % при температуре 50⁰С (табл. 5). При этой температуре, вероятность столкновения молекул и радикалов увеличивается, обеспечивая тем самым протекание процесса

сополимеризации и образование сополимера. При проведении сополимеризации ПДМДААХ с ИПАА при температуре 50⁰С было обнаружено, что при содержании ПДМДААХ в исходной мономерной смеси ниже 3 % (мольн.) образуются сополимеры, НКТР которых ниже температуры сополимеризации. При этом процесс сополимеризации протекает в гетерогенных условиях. Когда исходная мономерная смесь содержит более 3 % ПДМДААХ, НКТР образующихся сополимеров благодаря высокому содержанию в них катионного сомономера превышает температуру сополимеризации и процесс происходит в гомогенной среде. Поэтому, нами была проведена серия опытов при температуре 50⁰С, направленная на получение сополимеров в условиях мольного содержания макромономера ПДМДААХ в исходном реакционном растворе 3,4-22,26 % (табл. 7).

Сополимеризация ПДМДААХ с ИПАА в смесях, содержащих 3,4 – 22,26 % (мольн.) макромономера показывает, что в этих условиях образующиеся сополимеры обогащены звеньями ИПАА, несмотря на высокое содержание ПДМДААХ (табл. 7). Причем состав сополимера практически не изменяется при изменении исходного соотношения сомономеров. Можно предположить, что это обусловлено тем, что в активной зоне (в полимерном клубке) поддерживается постоянное соотношение между концентрациями сомономеров.

Таблица 7

Сополимеризация ПДМДААХ с ИПАА при различных соотношениях сомономеров: $[M_{\text{сумм}}]=0,4$ моль/л, $[I]=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T=50^{\circ}\text{C}$.

Состав исходной мономерной смеси, % (мольн.)		Состав сополимера, % (мольн.)	
ПДМДААХ/ИПАА	КЗ/ИПАА	ПДМДААХ/ИПАА	КЗ/ИПАА
2,21/97,79	60/40	гетерофазный реакц. р-р	
3,40/96,60	70/30	2,72/97,28	65/35
5,69/94,31	80/20	2,40/97,60	62/38
11,94/88,06	90/10	2,04/97,96	58/42
22,26/77,74	95/5	2,97/97,03	67/33

Сополимеры с высоким содержанием ПДМДААХ высаживали из водного раствора в ацетон. Так как гомополимер поли-N-изопропилакриламид растворяется в ацетоне, а данные титрования и ^{13}C ЯМР-спектроскопии указывают на наличие в образце звеньев ИПАА, то это подтверждает образование сополимеров ПДМДААХ с ИПАА. Кроме того, образование сополимеров ПДМДААХ с ИПАА косвенно подтверждается изменением НКТР полученных образцов (табл. 6).

Значения химических сдвигов ЯМР ^{13}C сополимеров ПДМДААХ с ИПАА приведены в табл. 8. Обнаружено, что в спектрах сополимеров отсутствуют значения химических сдвигов, указывающих на наличие концевой двойной связи в макромолекулах ПДМДААХ, которые наблюдались в спектрах для гомополимера ПДМДААХ, что также указывает на образование сополимеров.

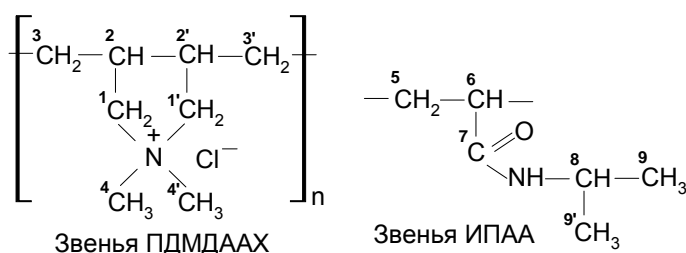
Установлено, что условия сополимеризации смесей в гомогенной среде, содержащих менее 2,5 % (мольн.) ПДМДААХ, отличаются от условий сополимеризации смесей с большим содержанием этого мономера. Это обусловлено тем фактом, что температура процесса сополимеризации ПДМДААХ с ИПАА при высоком содержании последнего должна быть ниже НКТР образующегося сополимера. В противном случае происходит фазовое разделение растворов образующихся сополимеров, обусловленное переходом макромолекулы из рыхлой глобулы в компактный клубок.

Таблица 8.

Значения химических сдвигов ЯМР ^{13}C сополимеров ПДМДААХ с ИПАА

Значения хим. сдвигов (δ , м.д.) для атомов*								
1, 1'	2, 2'	3, 3'	4, 4'	5	6	7	8	9, 9'
70,95	39,28	27,02	53,03 54,71	44,04	49,64	180,97	33,53	30,82

*Пояснения к табл. 8:



НКТР сополимеров изменяется в зависимости от их состава. Из табл. 6 видно, что увеличение содержания катионного сомономера (ПДМДААХ) в сополимерах ведет к повышению НКТР.

НКТР, вызванная критическим гидрофильно-гидрофобным балансом сополимера, проявляется в сополимерах ПДМДААХ с ИПАА, содержащих более 98 % (мол.) ИПАА ($K_3/\text{ИПАА}=55/45$). В противном случае гидрофобные взаимодействия не достаточно сильны для проявления НКТР при температурах ниже 50⁰С.

Данные, полученные при сополимеризации ПДМДААХ с ИПАА, говорят о том, что процесс сополимеризации ПДМДААХ с ИПАА можно разделить на две области: 1) исходная мономерная смесь содержит более 2,5 % (мольн.) ПДМДААХ и 2) исходная мономерная смесь содержит менее 2,5 % (мольн.) ПДМДААХ. При этом в первой области можно использовать целый ряд инициаторов (ПСА, перекись водорода, АБАПДГХ) и получать сополимеры с довольно высокими выходами и молекулярными массами при умеренно высоких температурах (40 – 60⁰С). Во второй области мономером, «определяющим» подбор условий сополимеризации, становится ИПАА. Как уже отмечалось выше, решающим фактором здесь выступает температура процесса сополимеризации, которая должна быть ниже НКТР образующегося сополимера. В этом случае необходимо использование низкотемпературного инициатора.

Изучение зависимости основных характеристик процесса сополимеризации ПДМДААХ с ИПАА (при $T=50^0\text{C}$) от продолжительности реакции показало, что с увеличением времени полимеризации закономерно возрастает как выход, так и характеристическая вязкость образующихся сополимеров. При этом содержание ИПАА в сополимере остается практически неизменным и колеблется в пределах 96,6-97,8 %. Эти данные подтверждают высказанное ранее предположение, что состав сополимеризующейся мономерной смеси внутри активной зоны полимеризации (в полимерном клубке) и вне ее различен, причем в активной зоне поддерживается постоянное (в определенных пределах) соотношение между концентрациями сомономеров.

Такое поведение наблюдалось, например, при исследовании сополимеризации акриламида с водорастворимыми мономерами анионной и катионной природы винилсульфокислотой и сернокислой солью диметиламиноэтилметакрилата в воде. Было установлено, что состав образующихся сополимеров остается практически постоянным с увеличением конверсии вплоть до 70-80%-ного выхода полимера. Эти закономерности, вероятно, являются специфической особенностью сополимеризации водорастворимых мономеров в водных растворах и связаны с образованием различных межцепных ассоциатов типа мицелл, которые предпочтительно сольбилизируют гидрофобные группировки.

Таким образом, показана возможность синтеза сополимеров различного состава ПДМДААХ с N-изопропилакриламидом. Причем получение этих сополимеров требует выбора условий реакции для каждого диапазона составов в зависимости от требований, которые будут предъявляться к сополимеру в каждом конкретном применении (молекулярная масса, содержание катионных групп, проявление нижней критической температуры растворения и ее диапазон).

3.Радикальная сополимеризация поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с итаконовой кислотой в водном растворе.

Сополимеры итаконовой кислоты с катионными сомономерами относятся к интересному и перспективному классу полиамфолитов – полимеров, обладающих амфотерными свойствами, а сополимеризация макромономера ПДМДААХ с итаконовой кислотой может привести к получению полиамфолитов с высокой плотностью катионного заряда.

Сополимеризацию ПДМДААХ с итаконовой кислотой изучали в водном растворе. В качестве инициаторов использовали персульфат аммония (ПСА), 2,2-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорид и перекись водорода. В табл. 9 представлены данные по сополимеризации ПДМДААХ с ИК в присутствии различных инициаторов.

Как видно из табл. 9, использование любого из исследуемых инициаторов ведет к образованию сополимеров с очень низким содержанием ИК. При этом в случае использования в качестве инициатора перекиси водорода, образуются сополимеры с низким значением характеристической вязкости. Поэтому дальнейшие исследования проводились с использованием АБАПДГХ и ПСА. Показано также, что увеличение концентрации инициаторов от $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л ведет к более полной степени вхождения итаконовой кислоты в состав сополимера, хотя и ведет к некоторому снижению характеристической вязкости сополимеров.

Таблица 9

Сополимеризация ПДМДААХ с ИК в присутствии различных инициаторов:

ПДМДААХ/ИК=5,69/94,31 (КЗ/ИК=80/20), $[M_{\text{сумм}}]=0,5$ моль/л, $T=60^{\circ}\text{C}$

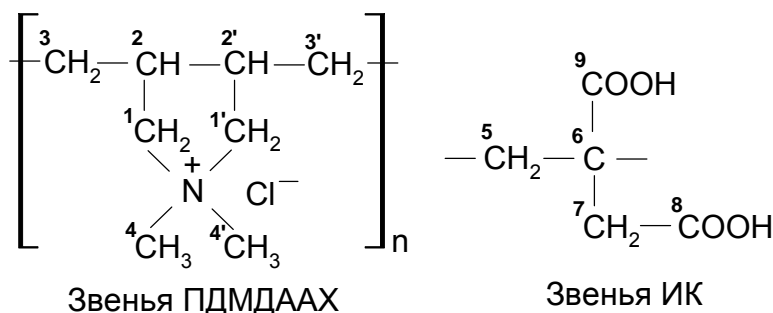
Инициатор	Состав сополимера, мольн. %		$[\eta]$, дл/г	Выход, %
	ПДМДААХ/ИК	КЗ/ИК		
АБАПДГХ, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л	32,77/67,23	97/3	0,67	68
АБАПДГХ, $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л	16,68/83,32	93/7	0,52	73
ПСА, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л	42,48/57,52	98/2	0,6	71
ПСА, $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л	32,77/67,23	97/3	0,45	75
H_2O_2 0,5 %	32,77/67,23	97/3	0,39	66

Полученные сополимеры были исследованы методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Значения химических сдвигов ЯМР ^{13}C сополимеров ПДМДААХ с АА приведены в табл. 10.

Значения химических сдвигов ЯМР ^{13}C сополимеров ПДМДААХ с ИК

Значения хим. сдвигов (δ , м.д.) для атомов*								
1, 1'	2, 2'	3, 3'	4, 4'	5	6	7	8	9, 9'
74,34	42,70	30,42	56,42 58,10	27,71	47,43	34,18	167,65	172,01

*Пояснения к табл. 10:



Для определения относительных активностей макромономера ПДМДААХ и итаконовой кислоты проводили сополимеризацию при различных соотношениях сомономеров в мономерной смеси (концентрации инициаторов $[\text{I}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Результаты представлены в табл. 11 и 13.

Показано, что в случае использования амидинового инициатора увеличение содержания макромономера ПДМДААХ в исходной реакционной смеси ведет к увеличению характеристической вязкости образующихся сополимеров. При этом при содержании ПДМДААХ в исходной мономерной смеси ниже 1,5 % (в пересчета на КЗ меньше 50% ДМДААХ (в составе ПДМДААХ)) образуются не растворимые в воде сополимеры.

Для объяснения этих результатов нами дополнительно была проведена сополимеризация исходного мономера ДМДААХ с итаконовой кислотой.

Сополимеризацию итаконовой кислоты с ДМДААХ изучали в водном растворе. В качестве инициатора использовали 2,2-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорид (АБАПДГХ). В табл. 12 представлены результаты по сополимеризации ИК с ДМДААХ при различном соотношении сомономеров в реакционной смеси.

Сополимеризация ПДМДААХ с ИК при различных соотношениях сомономеров: $[АБАПДГХ]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[M_{\text{сумм}}]=0,5$ моль/л, $T=60^{\circ}\text{C}$

Состав исходной мономерной смеси, % (мольн.)		Состав сополимера, % (мольн.)		[η], дл/г	Выход, %
ПДМДААХ/ИК	КЗ/ИК	ПДМДААХ/ИК	КЗ/ИК		
11,92/88,05	90/10	37,02/62,98	97,5/2,5	0,60	68
5,69/94,31	80/20	16,68/83,32	93,0/7,0	0,52	73
3,40/96,60	70/30	9,54/90,46	87,5/12,5	0,45	74
2,21/97,79	60/40	5,37/94,63	79,0/21,0	0,42	74
1,48/98,52	50/50	4,22/95,78	74,5/25,5	0,37	75
0,99/99,01	40/60	сополимер не растворим в воде			
0,38/99,62	20/80	сополимер не растворим в воде			
0,17/99,83	10/90	сополимер не растворим в воде			

Таблица 12

Сополимеризация ИК с ДМДААХ: $[M_{\text{сумм}}]=2$ моль/л, $[АБАПДГХ]=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T=50^{\circ}\text{C}$.

Мольное соотношение ИК/ДМДААХ в мономерной смеси	Мольное соотношение ИК/ДМДААХ в сополимере	[η], дл/г	Выход, %
10/90	16,5/83,5	0,05	32
30/70	45/55	0,10	28
50/50	58/42	0,15	23
70/30	60/40	0,20	19
90/10	84/16	0,30	17

Обнаружено, что при сополимеризации ДМДААХ с ИК с увеличением содержания итаконовой кислоты молекулярная масса сополимеров увеличивается, а их выход уменьшается. То есть наблюдается зависимость, прямо противоположная той, что наблюдается при радикальной

сополимеризации макромономера ПДМДААХ с ИК. Это говорит о том, что диаллильный сомономер ДМДААХ и винильный макромономер ПДМДААХ по-разному ведут себя в реакции сополимеризации с итаконовой кислотой.

Действительно, вычисленные нами методом Файнмена-Росса значения относительных активностей для ДМДААХ и ИК при проведении сополимеризации в водной среде составляют $0,41 \pm 0,04$ для ДМДААХ и $0,49 \pm 0,04$ для ИК. Полученные данные говорят о том, что вероятность присоединения радикалов сомономеров к мономерной молекуле итаконовой кислоты несколько выше, чем к молекуле ДМДААХ. Таким образом, итаконовая кислота проявляет большую реакционную способность в реакции радикальной сополимеризации с ДМДААХ и увеличение ее содержания в исходной мономерной смеси закономерно ведет к увеличению молекулярной массы образующихся сополимеров. Вместе с тем, увеличение содержания ИК в мономерной смеси должно сопровождаться увеличением длины звеньев итаконовой кислоты, между которыми всё реже и реже вклиниваются звенья ДМДААХ. Таким образом, создается ситуация, когда итаконовая кислота в большей степени подвергается процессу гомополимеризации, чем сополимеризации. Известно, что благодаря наличию аллильной группировки, итаконовая кислота в процессах гомополимеризации, в отличие от сополимеризации, является активным передатчиком цепи, что ведет к образованию олигомеров. При выделении сополимеров из таких реакционных смесей методом осаждения с последующим переосаждением, такие олигомеры уходят в раствор. Поэтому при увеличении содержания итаконовой кислоты в исходной реакционной смеси наблюдается снижение выхода образующихся сополимеров.

Переходя от мономерного ДМДААХ к макромономеру ПДМДААХ, при изучении его радикальной сополимеризации с итаконовой кислотой, необходимо в первую очередь отметить отсутствие аллильной группировки в составе макромолекул ПДМДААХ, которые способствовали бы деградиционной передаче цепи на мономер. Таким образом, ПДМДААХ проявляет себя в реакциях сополимеризации более реакционноспособным по сравнению с

итакановой кислотой. Это подтверждается значениями относительных активностей, вычисленными нами методом Келена-Тюдеша для смесей сомономеров, содержащих $\geq 1,5$ % макромономера ПДМДААХ ($r_1=0,40\pm 0,04$ для ИК и $r_2=8,80\pm 0,62$ для ПДМДААХ). Произведение $r_1 \cdot r_2=3,52$ в присутствии АБАПДГХ в обычной радикальной сополимеризации не встречается. Однако, принимая во внимание тот факт, что исследуемый нами процесс предусматривает «построение» сополимеров из уже готовых блоков одного из сомономеров (ПДМДААХ) и мономерных единиц второго (ИК) (причем макрономер в отдельности не полимеризуется), такое высокое значение произведения констант сополимеризации вполне объяснимо и свидетельствует об образовании сополимеров, по структуре аналогичных блок-сополимерам.

Таким образом, увеличение содержания менее реакционноспособной ИК, ведет к снижению молекулярной массы образующихся сополимеров.

При содержании ПДМДААХ в мономерной смеси менее 1,5 % (50 % по КЗ) образуются не растворимые в воде сополимеры. Такое поведение можно объяснить следующим образом. При увеличении содержания ИК в мономерной смеси рН раствора снижается. В этих условиях может происходить гомополимеризация итакановой кислоты, поэтому длина звеньев итакановой кислоты в составе сополимера увеличивается. При этом катионные группы (ПДМДААХ) одной макромолекулы связываются с анионными группами (поли-ИК) другой макромолекулы, образуя поликомплекс, не растворимый в воде. Такие же процессы могут происходить и внутри макромолекулы сополимера. Это свойство разнозаряженных макромолекул, называемое «зиппер-эффектом», нашло свое применение при очистке сточных вод от сложных загрязнений различной природы методом двойной флокуляции.

Закономерности процесса радикальной сополимеризации ПДМДААХ с ИК в присутствии другого инициатора – ПСА, отличаются от закономерностей данной реакции, наблюдаемых при использовании инициатора амидинового типа (АБАПДГХ), описанных выше. В этом случае, с увеличением содержания ИК в исходной сомономерной смеси характеристическая вязкость сополимеров увеличивается, а их выход падает (табл. 13).

Сополимеризация ПДМДААХ с ИК при различных соотношениях сомономеров: $[ПСА]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[M_{\text{сумм}}]=0,5$ моль/л, $T=60^{\circ}\text{C}$

Состав исходной мономерной смеси, % (мольн.)		Состав сополимера, % (мольн.)		[η], дл/г	Выход, %
ПДМДААХ/ИК	КЗ/ИК	ПДМДААХ/ИК	КЗ/ИК		
11,92/88,05	90/10	49,75/50,25	98,5/1,5	0,45	79
5,69/94,31	80/20	32,77/67,23	97,0/3,0	0,45	75
3,40/96,60	70/30	22,26/77,74	95,0/5,0	0,50	69
2,21/97,79	60/40	15,68/84,32	92,5/7,5	0,60	56
1,48/98,52	50/50	11,83/88,17	89,9/10,1	0,64	47
0,99/99,01	40/60	сополимер не растворим в воде			
0,38/99,62	20/80	сополимер не растворим в воде			
0,17/99,83	10/90	сополимер не растворим в воде			

При проведении сополимеризации ПДМДААХ с ИК в присутствии ПСА в системе возможно образование некоторого количества итаконата аммония, который, будучи более реакционноспособным по сравнению с итаконовой кислотой, может приводить к увеличению значения молекулярной массы образующихся сополимеров, а также способствовать более полному вхождению итаконовой кислоты (в виде итаконата) в состав сополимера. Т.е. в этом случае может протекать тройная сополимеризация итаконовой кислоты, итаконата аммония и ПДМДААХ. Этим и объясняется повышение молекулярной массы образующихся сополимеров при увеличении содержания итаконовой кислоты в исходной сомономерной смеси. Вместе с тем наблюдается снижение выхода образующихся сополимеров. Это может быть обусловлено следующим фактором: молекулярная масса сополимеров повышается за счет увеличения длины звеньев итаконовой кислоты, между которыми все реже и реже вклиниваются звенья ПДМДААХ. Таким образом, создается ситуация, когда итаконовая кислота в большей степени подвергается процессу гомополимеризации, чем сополимеризации. Известно, что благодаря

наличию аллильной группировки, итаконовая кислота в процессах гомополимеризации, в отличие от сополимеризации, является активным передатчиком цепи, что ведет к образованию олигомеров. При выделении сополимеров из таких реакционных смесей методом осаждения с последующим переосаждением, такие олигомеры уходят в раствор.

Образование не растворимых в воде сополимеров в случае проведения радикальной сополимеризации в присутствии ПСА смесей ПДМДААХ с ИК, содержащих менее 1,5 % ПДМДААХ (50% по КЗ) (табл. 13), по-видимому, обусловлено тем же процессом, что и в случае проведения радикальной сополимеризации ПДМДААХ с ИК в присутствии 2,2-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорида, а именно, образованием не растворимого в воде поликомплекса.

Методом Келена-Тюдеша были оценены значения относительных активностей ИК (r_1) с ПДМДААХ (r_2) при их сополимеризации в присутствии ПСА при содержании $\geq 1,5$ % ПДМДААХ. Вычисленные значения относительных активностей в присутствии ПСА составляют: $r_1=0,11\pm 0,01$ и $r_2=6,14\pm 0,57$. Такие значения относительных активностей сомономеров свидетельствуют о том, что при сополимеризации ИК с макромономером ПДМДААХ в присутствии ПСА, так же как и в случае АБАПДГХ, итаконовая кислота является менее реакционноспособной по сравнению с ПДМДААХ. Отметим, что при сополимеризации ИК с ДМДААХ, итаконовая кислота выступала в роли более реакционноспособного сомономера. Это подтверждается уже имеющимися данными по сополимеризации ИК с виниловыми и аллиловыми сомономерами.

Таким образом, в процессе сополимеризации ПДМДААХ (катионный макромономер) с итаконовой кислотой (анионный сомономер) в выбранных нами условиях удалось получить полиамфолиты, содержащие в своем составе до 25 мол. % анионных звеньев итаконовой кислоты (табл. 11). Сополимеризация смесей, содержащих более 50% анионного сомономера (в пересчете на катионные мономерные звенья ДМДААХ в составе макромономера ПДМДААХ), приводит к образованию нерастворимых

макромолекулярных комплексов. Конверсия ИК не превышает 50%, а характеристическая вязкость полиамфолитов, образованных макрономером ПДМДААХ и итаконовой кислотой, намного ниже, чем у сополимеров на основе ПДМДААХ и виниловых сомономеров (АА и ИПАА). Тем не менее, выход и характеристическая вязкость сополимеров макромономера ПДМДААХ с ИК выше, чем аналогичные характеристики сополимеров ДМДААХ с ИК. Поэтому использование итаконовой кислоты для модификации макромономера ПДМДААХ открывает новые возможности в области получения полиамфолитов, содержащих, с одной стороны, катионные звенья макромономера циклолинейного строения, и с другой стороны, звенья анионной природы с двумя карбоксильными группами. Расширение области составов таких сополимеров, а также увеличение их молекулярной массы является целью дальнейших исследований.

Таким образом, можно получать сополимеры ПДМДААХ с различными сомономерами, как винильного, так и аллильного строения, причем свойства полученных сополимеров можно спрогнозировать для различных применений, используя сомомеры различной природы и варьируя соотношение сомономеров в реакционном растворе и условия проведения процесса сополимеризации.

4. Практически полезные свойства синтезированных полимеров

4.1. Исследование флокулирующей способности сополимеров поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом.

Для определения флокулирующей способности сополимеров поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом использовали турбидиметрический метод.

Была изучена зависимость оптической плотности стандартной суспензии Блаутона от концентрации растворов сополимеров ПДМДААХ с АА, содержащих 6 и 9 % катионных групп в своем составе. Результаты представлены на рис. 7.

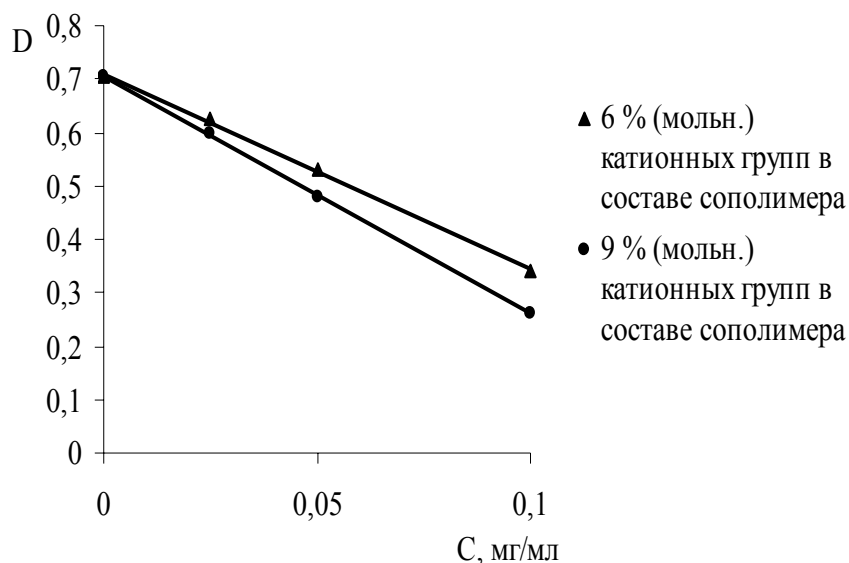


Рис. 7. Зависимость оптической плотности стандартной суспензии Блаутона, осажденной сополимерами ПДМДААХ с АА, от концентрации сополимера в растворе.

Как видно из графика, увеличение концентрации сополимера поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом сопровождается уменьшением оптической плотности раствора над осадком, т.е. скорость седиментации увеличивается. Причем, чем выше содержание катионных групп в сополимере, тем выше скорость осаждения. Эти данные говорят о хорошей флокулирующей способности сополимеров ПДМДААХ с акриламидом.

4.2. Определение возможностей очистки стоков от фтора и нитратов с использованием сополимеров на основе ПДМДААХ и акриламида.

Ввиду сложности очистки стоков от фтора и нитратов простой флокуляцией, наряду с сополимерами ПДМДААХ с АА, использовали анионный флокулянт на основе полиакриламида в растворе электролита, образованного сильным основанием и слабой кислотой. В табл. 14 представлены данные анализа стоков на фтор и нитраты до и после обработки флокулирующей системой (в таблицах указаны добавки на 100 мл стока).

На основании данных, приведенных в табл. 14 можно сделать вывод о высокой эффективности добавок сополимера ПДМДААХ с АА, содержащего в своем составе 9 % (мольн.) катионных групп, в флокулирующую систему при очистке стоков от фтора и нитратов.

Определение возможностей очистки стоков от фтора и нитратов с использованием сополимеров на основе ПДМДААХ и акриламида

Исходное содержание примеси	Содержание примеси после обработки 1*	Содержание примеси после обработки 2**
F=797,0 мг/л	F=162,0 мг/л	F=48,4 мг/л
F=35,0 мг/л	F=30,0 мг/л	F=7,63 мг/л
F=24,1 мг/л	F=17,4 мг/л	F=3,72 мг/л
NO ₃ =10 мг/л	NO ₃ =7,22 мг/л	NO ₃ =1,71 мг/л

*Обработка 1 – 4 мл электролит (10%)+4 мл анионный флокулянт (0,05%).

**Обработка 2 – 2 мл электролит (10%) + 2 мл анионный флокулянт (0,05%) + 2 мл сополимер ПДМДААХ с АА, содержащий 9 % (мольн.) катионных групп (0,1 %).

ВЫВОДЫ

1.Синтезированы и идентифицированы сополимеры различного состава поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом, N-изопропилакриламидом и итаконовой кислотой.

2.Изучены кинетические особенности реакции радикальной сополимеризации поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом. Определены порядки реакции по мономерам и инициатору.

3.Синтезированы сополимеры поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом с высоким содержанием катионных групп (до 50%). Показано, что состав полученных сополимеров зависит от состава исходной мономерной смеси.

4.Установлено, что начальная скорость сополимеризации поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом зависит от температуры и природы растворителя.

5. Синтезированы термочувствительные сополимеры поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с N-изопропилакриламидом. Показано влияние состава образующихся сополимеров на вязкость и способность их растворов проявлять НКТР.

6. Впервые синтезированы полиамфолиты на основе поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и итаконовой кислоты.

7. Выявлена высокая флокулирующая способность сополимеров поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Соловьева О.М., Калязина О.В., Мурзабекова Т.Г., Топчиев Д.А. Радиальная блок-сополимеризация с участием четвертичных диаллильных аммониевых солей. Тезисы докладов 2-го Всероссийского Каргинского симпозиума «Химия и физика полимеров в начале XXI века», 2000 г., том 2, С24, Черноголовка.
2. Кухарев Б.Ф., Лелюх Т.Ф., Калязина О.В., Мурзабекова Т.Г., Дошлов О.И. Катионные полиэлектролиты с третичным атомом азота в основной цепи. Вестник Иркутского Государственного технического университета, 2004 г., № 4, с. 133-136.
3. Калязина О.В., Мурзабекова Т.Г., Лелюх Т.Ф., Грицкова И.А. Исследование сополимеризации макромономера поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом. Известия Академии наук, сер. хим., 2007, № 3.
4. Капустин Д.В., Вихров А.А., Горохова И.В., Калязина О.В., Мурзабекова Т.Г., Зубов В.П. Многокомпонентные термочувствительные системы для биокатализа. Известия Академии наук, сер. хим., 2005, № 2, с. 443.