

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи

УДК 541.64.678.661.

МАКСУМОВА АЙТУРА СИТДИКОВНА

**ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВ
НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО-АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

05.17.06 – Технология и переработка пластмасс и стеклопластиков

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

ТАШКЕНТ - 2005

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Функционально-активные полимеры — перспективный класс химии высокомолекулярных соединений, отличающихся наличием в макромолекулах реакционно-активных групп, на основе которых путем химической реакции можно получить материалы с заданными свойствами. Функционально-активные полимеры широко используются в различных сферах народного хозяйства — это полимерные электролиты, флокулянты, эмульгаторы, антистатики, биомедицинские препараты, ингибиторы коррозии металлов, структурообразователи почвы, ингредиенты композиции для облагораживания хлопковых волокон и другие. Среди большого класса функционально-активных полимеров существенное место занимают полимерные четвертичные 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.

Целью исследования является разработка способа получения функционально-активных полимеров на основе N,N-диалкиламиноэтилметакрилатов, N-винилфталимида при пониженных температурах, выявление закономерностей процесса, изучение их физико-химических свойств и создание на их основе многофункциональных полимерных материалов.

Достижение поставленной цели дает возможность решение следующих основных задач исследования:

- изучение комплексно-радикальной полимеризации мономерных четвертичных солей аминоалкилакрилатов, определение кинетических параметров реакции. Исследование образования донорно-акцепторного комплекса между мономерной солью и инициатором, определение состава, строения образующего комплекса, значение его константы комплексообразования и термодинамических параметров процесса;
- квантово-химическое изучение реакции комплексообразования, в частности, определение геометрической конфигурации комплекса и его энергетических параметров (заряды на атомах, длины и порядки связи);

- разработка способов получения полимерных четвертичных солей на основе аминоалкилакрилатов с различными галоидсодержащими алкил, и аллиловыми соединениями;
- исследование радикальной сополимеризации мономерных четвертичных солей аминоалкилакрилатов с N-виниловыми мономерами. Определение константы сополимеризации и кинетических параметров реакции;
- изучение возможности осуществления регулируемой комплексно-радикальной полимеризации и сополимеризации N-винилфталимида при умеренных температурах. Установление кинетических параметров реакции полимеризации. Изучение комплексообразования между виниловым мономером и инициатором. Определение константы комплексообразования и термодинамических параметров реакции;
- исследование процесса самопроизвольной полимеризации протекающей при взаимодействии систем, образующих аммониевые группы и разработка технологии производства антипиренов на основе этих полимеров;
- определение физико-химических и прикладных свойств синтезированных функционально-активных полимеров и сополимеров;
- создание технологии получения макропористых и кольцеобразных пластических масс на основе синтезированных полимеров.

Научная новизна работы:

- разработаны научные основы процесса образования новых высокомолекулярных соединений на основе мономерных четвертичных солей аминоалкилакрилатов и N-винилфталимида, начиная с момента их синтеза до практического применения. Впервые показана возможность осуществления комплексно-радикальной полимеризации мономерных четвертичных солей N,N-диметиламиноэтилметакрилата с йодистым изопропилом, моноiodуксусной кислотой и бромистым аллилом при сравнительно невысоких температурах (293-313K) в присутствии радикального инициатора. Показано, что в исследуемых условиях образуется донорно-акцепторный комплекс между мономерной солью и инициатором, распад которого обуславливает инициирование реакции полимеризации;
- квантово-химическим методом исследовано взаимодействие реагирующих компонентов и представлены его молекулярная и энергетическая диаграммы. Показано, что молекулярная масса образующихся при этом полимеров существенно выше, чем у полимеров, полученных традиционной радикальной полимеризацией;
- показана возможность осуществления радикальной сополимеризации мономерных четвертичных солей N,N-диметил, N,N-диэтиламиноэтилметакрилата с виниловыми мономерами;
- исследована комплексно-радикальная и фотохимическая полимеризация N-винилфталимида. Определены значения элементарных констант роста и обрыва цепи.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Созданы новые функционально-активные полимерные материалы с улучшенными свойствами, в том числе относительно высокой молекулярной

массой, узкой полидисперсностью и повышенной термостойкостью. Получены модифицированные волокна на основе сополимеров акрилонитрила и мономерных солей с улучшенной окрашиваемостью. Применение сополимеров на основе четвертичных аммониевых солей и N-винилфталимида в качестве структурообразователя керамических масс приводит к значительному увеличению пластичности полуфабрикатов и механической прочности изделия. Из композиционных материалов на основе синтезированных четвертичных аммониевых полимеров методом залива в формы, с применением реакции полимеризации, получены макросетчатые, кольцеобразные пластические массы с развитой удельной поверхностью. Разработаны водорастворимые полимерные композиции на основе полимерных четвертичных солей для обработки хлопковых волокон и результаты апробированы на филиалах Бухарского хлопчатобумажного производственного объединения. Синтезированные полимерные четвертичные соли успешно испытаны в качестве антимикробных препаратов в 1-ом Ташкентском Государственном медицинском институте и показали высокую эффективность против таких микробов, как эшерихии, сальмонеллы, стафилококки и энтерококки.

На защиту выносятся:

- результаты исследования кинетических особенностей и механизма комплексно-радикальной полимеризации мономерных четвертичных аммониевых солей на основе аминоалкилакрилатов и N-винилгетероциклических соединений;
- результаты исследования геометрической конфигурации молекулярных комплексов мономерных четвертичных аммониевых солей с инициатором, рассчитанные значения зарядов на атомах, длин связей, значения констант равновесия, термодинамические параметры реакции;
- результаты исследования сополимеризации мономерных четвертичных аммониевых солей на основе N,N-диметил, N,N-диэтиламиноэтилметакрилата и N-винилфталимида с акрилонитрилом при умеренных температурах;
- основные физико-химические, физико-механические свойства синтезированных полимеров и сополимеров;
- результаты исследования по практическому применению полученных полимерных материалов в различных отраслях народного хозяйства.

Апробация работы. Материалы, приведенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

Всесоюзная научно-техническая конференция по проблемам "Азотсодержащие полиэлектролиты", Свердловск, 1989. III конференция молодых ученых Рижского политехнического института, Рига, 1989. Научно-техническая конференция "Применение новых полимерных материалов в строительстве", Караганда, 1990. IV Всесоюзное совещание по химическим реактивам, Баку, 1991. I Республиканская научно-практическая конференция по химии ВМС "Узбекистан МАКРО-92", Ташкент, 1992. Республиканская конференция "Химическая технология текстильных материалов", Ташкент, 1992. Межвузовская конференция молодых ученых, (Ташкент, 1991-1994),

Международная научно-техническая конференция "Экологическое образование и проблемы охраны окружающей среды в промышленности", Ташкент, 1997. Республиканская научная конференция "Полимеры – 2002" Ташкент, 2002, Республиканская научно-техническая конференция "Актуальные проблемы химии и химической технологии", Ташкент, 2002. XVI Международная научная конференция "Математические методы в технике и технологиях", Санкт-Петербург, 2003г; Кострома 2004г.

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 62 научных статьях, включая 4 патента РУз и 2 авторских свидетельства.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, пяти глав, выводов, списка использованной литературы, экспериментальной части и приложения. Во введении сформулирована актуальность и цель работы, научная новизна и практическая ценность исследований. В первой главе обсуждены литературные данные, касающиеся гомо- и сополимеризации мономерных четвертичных аммониевых солей на основе аминокатионообразующих эфиров акриловых и метакриловых кислот. Также приведен анализ по синтезу полимеров и сополимеров N-винилгетероциклических соединений. Во второй главе представлены и обсуждены кинетические особенности комплексно-радикальной полимеризации мономерных четвертичных аммониевых солей N,N-диалкиламиноэтилметакрилатов инициированной донорно-акцепторными комплексами и сополимеризация их с N-виниловыми мономерами. Приведены результаты исследования самопроизвольной полимеризации протекающей при взаимодействии систем, образующих аммониевые группы.

В третьей главе описаны закономерности реакции полимеризации и сополимеризации N-винилфталимида при умеренных температурах. В четвертой главе приводятся физико-химические свойства синтезированных полимеров, сополимеров, а в пятой главе области их применения. В экспериментальной части приведены характеристики исходных веществ и излагаются методики эксперимента.

Автор выражает глубокую благодарность доктору химических наук профессору Джалилову А.Т. за научные консультации при выполнении данной диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Особенности реакции полимеризации четвертичных аммониевых солей на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата

Изучены реакции полимеризации мономерных четвертичных солей на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата с йодистым изопропилом (ДМАЭМА•ИПИ), монохлоруксусной кислотой (ДМАЭМА•ЙУК), бромистым аллилом (ДМАЭМА•БА), йодистым аллилом (ДМАЭМА•ЙА), которые протекают в присутствии инициатора при температурах 293-313К в среде органических растворителей.

Экспериментами установлено, что при полимеризации указанных мономеров образуются водорастворимые полимеры, соответствующие структуре и составу исходных мономеров. Химический состав и структура полученных полимеров подтверждены элементным анализом и данными ИК, ПМР-спектров. Для установления кинетических закономерностей исследуемой полимеризации изучено влияние различных факторов на процесс полимеризации: природы растворителей, концентрации мономера, инициатора и температуры.

Исследования влияния природы растворителя на кинетику процесса полимеризации показали, что скорость реакции для изученных мономерных солей увеличивается пропорционально с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя.

Наблюдаемое ускорение начальной скорости реакции с ростом диэлектрической проницаемости растворителей, которое ранее обнаружено и во многих работах при изучении обычной радикальной и радиационной полимеризации мономерных четвертичных солей аминокатионообразующих эфиров акриловых и метакриловых кислот и может зависеть от многих 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.

Влияние мономера и инициатора на процесс полимеризации изучали в широком диапазоне их концентраций до малых степеней превращения на примере полимеризации DMAEMA•BA и DMAEMA•IPI.

Определение порядков реакции по концентрации инициатора показало половинный порядок, что указывает на бимолекулярный характер обрыва растущих цепей. Порядок реакции по концентрации мономеров больше единицы, что указывает на возможность участия исследуемых мономерных солей в актах инициирования. Этот факт подтвержден опытами по определению скорости инициирования с помощью метода ингибиторов при полимеризации DMAEMA•IPI. В этом случае при увеличении концентрации мономера (от 0,5 моль/л до 1,0 моль/л) наблюдалось соответствующее возрастание скорости

инициирования (от $V_{ин} = 0,65 \cdot 10^{-8}$ мол/л.с до $V_{ин} = 1,0 \cdot 10^{-8}$ мол/л.с).

На основании результатов кинетических исследований общая скорость полимеризации мономерных четвертичных солей в присутствии инициатора при умеренных температурах описывается уравнением:

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

По температурной зависимости констант начальной скорости реакции определены суммарные энергии активации полимеризации ДМАЭМА•БА, ДМАЭМА•ИПИ, которые равны 53,7 кДж/моль, 41,8 кДж/моль соответственно. Энергия активация процесса инициирования при полимеризации ДМАЭМА•ИПИ равна $E_{ин} = 42,6$ кДж/моль.

Вычисленные значения энергий активации указанных реакций в два раза меньше, чем энергия активация распада инициатора.

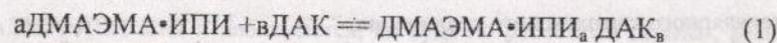
Проведенные исследования влияния концентрации мономерной четвертичной соли, инициатора и температуры показывают, что скорость изучаемой полимеризации возрастает с увеличением в реакционной системе концентрации мономера, инициатора и температуры. При этом молекулярная масса образующихся полимеров растет с повышением концентрации мономерной соли и уменьшается с увеличением концентрации инициатора и температуры.

Из результатов кинетических исследований следует, что исследуемая полимеризация выше перечисленных четвертичных солей подчиняются основным закономерностям характерным для ионогенных соединений: с увеличением длины углеводородного радикала (N-алкила) и длины N-алкильного бокового заместителя (алифатического) в ряду C_2H_5 , C_3H_7 скорость реакции полимеризации уменьшается.

Таким образом, протекание реакции полимеризации при 293-303К, исключающий термический распад инициатора, завышенное значение порядка реакции по мономеру и имющиеся литературные данные позволяют предположить образование молекулярного комплексного соединения между мономерной солью и инициатором, распад которого приводит к образованию активных центров полимеризации.

Образование комплексного соединения между мономерной солью и инициатором исследовались методом электронной спектроскопии в диапазоне длин волн 260-500 нм. В электронных спектрах смесей ДМАЭМА•ИПИ-ДАК, ДМАЭМА•БА-ПК наблюдается появление новых полос поглощения, сдвинутая в длинноволновую область при 346 нм и 328 нм, отсутствующая в спектрах исходных компонентов. Образование новой полосы свидетельствует о существовании молекулярного комплекса донорно-акцепторного типа, характеризующий перенос электрона от одной молекулы к другой.

Состав образующегося комплекса определяли по методу "изолярных серий". Зависимость оптической плотности системы ДМАЭМА•ИПИ-ДАК от соотношения компонентов проходит через максимум, и максимальное значение оптической плотности соответствует эквимолярному составу компонентов и в растворе данной системы существует следующее равновесие:



когда $a = b = 1$



тогда константа равновесия указанной реакции равняется

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

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

Учитывая зависимости оптической плотности от концентрации можно записать следующее уравнение:

$$K_c = D_k \cdot l \cdot \epsilon_k / C_{\text{ДМАЭМА} \cdot \text{ИПИ}} \cdot \epsilon_k - D_k \cdot (C_{\text{ДАК}} \cdot l \cdot \epsilon_k - D_k) \quad (3)$$

где: D_k - оптическая плотность комплекса, ϵ_k - коэффициент молярной экстинкции комплекса, l - ширина кюветы, $C_{\text{ДМАЭМА} \cdot \text{ИПИ}}^0$, $C_{\text{ДАК}}^0$ - начальные концентрации мономерной соли и инициатора.

Преобразованием уравнение (3) получено:

$$C_{\text{ДМАЭМА} \cdot \text{ИПИ}}^0 \cdot C_{\text{ДАК}}^0 / D_k (C_{\text{ДМАЭМА} \cdot \text{ИПИ}}^0 + C_{\text{ДАК}}^0) = 1 / K_c \cdot \epsilon_k (C_{\text{ДМАЭМА} \cdot \text{ИПИ}}^0 + C_{\text{ДАК}}^0) + 1 / \epsilon_k \quad (4)$$

Проведенные измерения оптической плотности при постоянной концентрации одного из реагентов системы с изменением концентрации другого во времени показывают, что их спектры имеют один максимум. Эти данные дают основание полагать, что в системе ДМАЭМА•ИПИ - ДАК образуется комплекс одного типа.

Значения константы комплексообразования (K_c) и коэффициента молярной экстинкции комплекса ($\epsilon_{\text{да}}$) найдены графическим методом их величины для системы ДМАЭМА•ИПИ - ДАК равны: $K_c = 41,7$ л. моль⁻¹, $\epsilon_k = 11,3$ л. моль⁻¹ см⁻¹.

Вычисленные термодинамические параметры молекулярного комплекса - энтальпия образования комплекса (ΔH), свободная энергия образования комплекса (ΔG), энтропия (ΔS) имеют следующие значения: $\Delta H = -39,6$ кДж/моль; $\Delta G = -13,5$ кДж/моль; $\Delta S = -0,089$ 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.

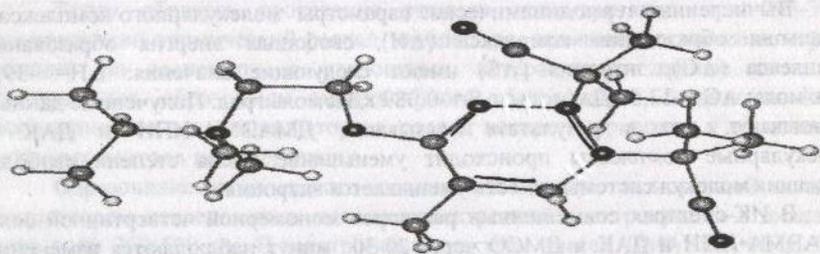
В ИК-спектрах совмещенных растворов мономерной четвертичной соли ДМАЭМА•ИПИ и ДАК в ДМСО через 20-30 минут наблюдаются изменения формы полос поглощения, относящихся к колебаниям $C=C$ и карбонильной группы при 1640 см⁻¹ и 1720 см⁻¹ соответственно. При этом значительно уменьшается интенсивность полос поглощения карбонильной группы ДМАЭМА•ИПИ, а также полосы поглощения валентных колебаний $C=C$, что свидетельствует об участии этих групп в образовании донорно-акцепторной связи с ДАК.

Для изучения геометрического, электронного строения и механизма реакции образования молекулярного комплекса между мономерной солью и инициатором проведены квантово-химические исследования на примере ДМАЭМА•ИПИ с ДАК. Вычисления проводились по методу РМЗ с полной оптимизацией всех геометрических параметров ДМАЭМА•ИПИ, ДАК и их

молекулярного комплексного соединения.

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, в квантово-химических расчетах выбраны модели циклической и плоской конфигураций ДМАЭМА•ИПИ. 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 этим образуются два энергетических уровня, соответствующие молекулярным орбиталям неподделенных электронных пар. Азогруппа в ДАК плоская и может существовать в виде цис- и транс- конфигурациях.

Исследование пространственных изменений, при взаимодействии ДМАЭМА•ИПИ с ДАК показали, что при приближении ДМАЭМА•ИПИ с транс конфигурацией ДАК отсутствует перекрытие между парами граничных молекулярных орбит (МО) указанных партнеров. Следовательно, этот путь приближения невыгоден из-за того, что реакции препятствует наличие пространственных затруднений у обеих партнеров, т.е. силы отталкивания молекул в плоскости оказываются сильнее их сил притяжения. Наоборот, при приближении ДМАЭМА•ИПИ с цис-конфигурацией ДАК, обеспечивается наилучшее перекрытие граничных МО взаимодействующих фрагментов в пространстве, что ведет к стабилизации комплекса в виде шестичленного циклического строения:



Как видно, донорно-акцепторная связь образуется при участии $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ групп мономерной соли ДМАЭМА•ИПИ и неподделенной пары электронов двух атомов ($-\text{N}^1=\text{N}^2-$) азота инициатора. При этом структура молекулы ДАК не претерпевает существенных изменений.

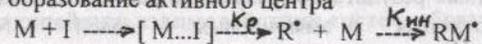
Анализ данных электронного строения комплексного соединения показывает, что в результате комплексообразования на атоме азота N_1 появляется небольшой положительный заряд. Образование комплекса сопровождается передачей $\sim 0,06$ ед. заряда от атома азота N_1 молекулы ДАК к молекуле ДМАЭМА•ИПИ, следовательно, донором является инициатор, а акцептором мономерная соль. Передача заряда с 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.

Показано, что исследуемая полимеризация ДМАЭМА•ИПИ с ДАК полностью ингибируется эффективными ингибиторами радикальной полимеризации, такими как гидрохинон и стабильными иминоксильными радикалами. Радикальный характер указанного процесса исследован методом спиновых ловушек ЭПР-исследований в присутствии N,N -диметил- p -нитрозоанилина (ДМНА).

На основании полученных результатов и литературных источников при комплексно-радикальной полимеризации мономерных четвертичных солей аминокрилатов в присутствии инициатора в среде органических растворителей при умеренных температурах необходимо учитывать следующие реакции:

I – стадия: образование активного центра



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

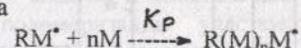
$[\text{M}\dots\text{I}]$ – молекулярный комплекс,

R^* – активный центр, радикальной природы.

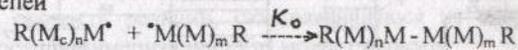
$K_{рас}$ – константа распада комплекса.

$K_{ин}$ – константа скорости иницирования.

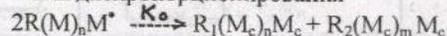
II – стадия: реакция роста цепи – взаимодействие активного центра с молекулами мономера



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



или диспропорционирования



где K_0 – константа скорости обрыва.

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

$$V_{ин} = K_{ин} [\text{M}] [\text{I}] \quad (1)$$

Уравнение реакции роста цепи:

$$V_p = K_p [\text{M}_c] [\text{R}^*] \quad (2)$$

где K_p – константа скорости роста.

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

$$V_0 = K_0 [\text{R}^*]^2 \quad (3)$$

где $[\text{R}^*]$ – стационарная концентрация свободных радикалов.

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

$$V_{ин} = V_0 = K_{ин} [\text{M}] [\text{I}] = K_0 [\text{R}^*]^2 \quad (4)$$

Концентрация свободных радикалов из (4) имеет вид:

$$[R^*] = \left[\frac{K_{ин}}{K_0} \right]^{0,5} [M_c]^{0,5} [I]^{0,5} \quad (5)$$

Постановка значения $[R^*]$ в уравнение для скорости радикальной полимеризации дает следующее:

$$V_{II} = K_p [M_c] [R^*]$$

тогда

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

Следует отметить, что полученное расчетным путем кинетическое уравнение указанной полимеризации совпадает с экспериментальными результатами.

С учетом полученных результатов, разработанная технология получения полимерных четвертичных аммониевых солей N,N-диметиламиноэтилметакрилата с галогенсодержащими соединениями методом комплексно-радикальной полимеризации приведена на рис. 1.

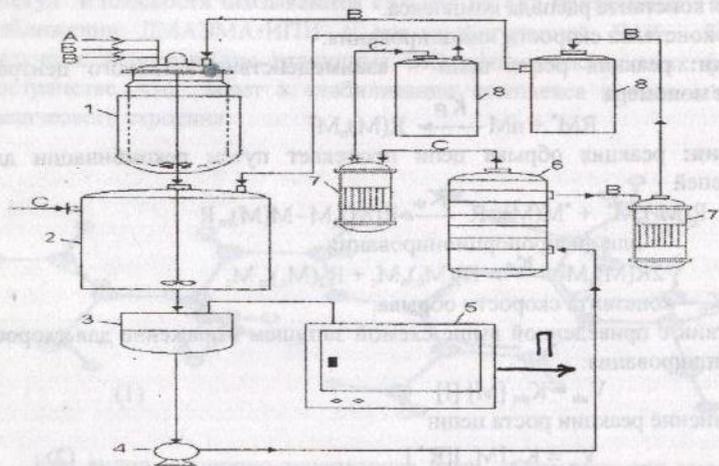


Рис. 1. Технологическая схема получения полимерных четвертичных солей на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата с галогенсодержащими соединениями методом комплексно-радикальной полимеризации: 1-реактор со смесителем; 2-емкость; 3-нутч-фильтр; 4-насос; 5-вакуум-сушильный шкаф; 6-вакуум перегонный аппарат; 7-холодильник; 8-приемник. А – мономерная четвертичная соль, В-инициатор, В- растворитель, С- ацетон.

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.

Исследование процесса самопроизвольной полимеризации, протекающей при взаимодействии систем, образующих аммониевые группы

Установлено, что при взаимодействии N,N-диметил-, и диэтиламиноэтилметакрилата с хлористым и бромистыми аллилами, ортофосфорной кислотой и в массе и в среде различных растворителей при температурах 288-313К происходит самопроизвольная полимеризация. Данные ИК-, ПМР-спектров, элементного анализа и кинетических измерений показывают, что в самопроизвольной полимеризации участвуют только кватернизованные молекулы мономера, т.е. полимеризация протекает при образовании четвертичной соли, причем аллильная связь в полимере сохраняется. Тогда, суммарную скорость реакции, складывающуюся из скорости кватернизации (V_k) и скорости полимеризации (V_{II}) можно записать:

$$V_{сум} = V_k + V_{II}$$

Экспериментально установлено, что радикальные ингибиторы, гидрохинон и 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксил, кислород воздуха не оказывают существенного ингибирующего действия, т.е. полностью исключается радикальный механизм реакции.

Итак, самопроизвольная полимеризация состоит из двух стадий: реакции кватернизации и полимеризации, вследствие чего исследование каждого процесса необходимо осуществлять раздельно.

Исследование кинетических закономерностей реакции кватернизации N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) с галоидаллилами проводили дилатометрическим методом на примере взаимодействия ДМАЭМА с бромистым аллилом (БА) при температурах 293-323К в среде органических растворителей: этанол, водно-этанольный раствор, диметилсульфоксид. Исследовано влияние различных факторов на процесс кватернизации: концентрации исходных реагентов, природы растворителей, температуры. Обнаружено, что в соответствии с общими закономерностями, характерными для реакции Меншуткина, скорость исследуемой реакции возрастает с ростом

полярности растворителя. Для дальнейшего систематического изучения использован этиловый спирт, так как реакция при этом протекает в гомогенных условиях. Показано, что увеличение концентрации исходных мономеров приводит к возрастанию скорости реакции и порядок реакции по концентрациям ДМАЭМА и БА равен единице. Из данных по скорости реакции кватернизации ДМАЭМА с БА, вычислена константа скорости реакции кватернизации при различных температурах.

В температурном интервале 293-323К определено значение энергии активации реакции кватернизации ДМАЭМА с БА, что составляет 58,5 кДж/моль. Полученные данные показывают, что при взаимодействии ДМАЭМА с БА в первой стадии наблюдается только реакция кватернизации, а вторая стадия-реакция полимеризации начинается через некоторый промежуток времени, когда в реакционной системе образуется значительное количество мономерной соли. Для снятия индукционного периода полимеризации в исходные растворы добавляли заранее синтезированную четвертичную соль ДМАЭМА-БА. При этом наряду с уменьшением индукционного периода наблюдается и увеличение скорости реакции полимеризации. С добавлением в исходные растворы мономерной четвертичной соли ДМАЭМА-БА в концентрации 0,25-1,0 моль/л полимеризация начинается без заметного индукционного периода. Изучено влияние скорости исследуемой полимеризации от исходной концентрации мономерной четвертичной соли ДМАЭМА-БА. Полученные данные показывают, что изучаемая полимеризация характеризуется первым порядком скорости по концентрации реагентов реакции кватернизации, и вторым порядком скорости по концентрации мономерной четвертичной соли. Тогда уравнение (1) приобретает следующий вид:

$$V = k[\text{ДМАЭМА}]^{1,0} [\text{БА}]^{1,0} [\text{ДМАЭМА-БА}]^{1,94}$$

Для выяснения механизма исследуемой самопроизвольной реакции, в реакционную систему $[\text{ДМАЭМА}] = [\text{БА}] = [\text{М.Ч.С.}] = 1 \text{ моль/л}$ добавляли (1 моль/л) стирол и акрилонитрил (АН). Изучение спектра продукта полимеризации указанных систем со стиролом показывает, что в области 1600 см^{-1} отсутствует спектр характерный для монозамещенных ароматических соединений. Это показывает о том, что в составе образовавшегося полимерного продукта отсутствуют стирольные звенья, который позволяет исключить катионный механизм реакции. Изучение спектра продукта процесса полимеризации в системе $[\text{ДМАЭМА}] = [\text{БА}] = [\text{М.Ч.С.}] = [\text{АН}]$ показывает об образовании сополимера, т.е. наблюдается появление полосы поглощения нитрильной группы в области 2250 см^{-1} и это указывает на то, что изучаемая самопроизвольная полимеризация имеет анионную природу

Также установлено, что при взаимодействии N,N-диметил-аминоэтилметакрилата с йодистым изопропилом в массе и в среде органических растворителей при температурах 285-323К протекает самопроизвольная реакция, приводящая к образованию высокомолекулярного продукта. Отметим, что в присутствии кислорода воздуха при взаимодействии N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) с йодистым изопропилом

(ИПИ) и в массе и в среде органических растворителей образуется только мономерная четвертичная аммонийная соль, а образование полимера не наблюдается. Эти данные свидетельствуют о том, что исследуемая самопроизвольная полимеризация имеет радикальную природу.

Следует отметить, что при добавлении растворов ДМАЭМА к ИПИ появляется бледножелтая окраска, которая в ходе реакции постепенно исчезает. Это показывает о том, что в указанной системе в начальной стадии образуется промежуточное комплексное соединение между реагирующими компонентами. Для подтверждения наличия комплексного соединения между реагентами проведены УФ-спектральные исследования. В спектре поглощения смеси ДМАЭМА с ИПИ в соотношении 1:1 при 293К наблюдается появление новой длинноволновой полосы поглощения в области 335-370 нм, которая отсутствует в спектрах поглощения индивидуальных компонентов и ее можно отнести к промежуточному молекулярному комплексу,

Изучение влияния концентрации исходных компонентов на процесс полимеризации показывает, что с увеличением концентрации ДМАЭМА и ИПИ увеличивается скорость реакции. Порядок реакции по концентрации ДМАЭМА составляет 1,3, а по концентрации ИПИ равен 0,7. Эксперименты показывают, что увеличение температуры приводит к росту самопроизвольной реакции. Вычисленные значения энергии активации в этиловом спирте и диметилсульфоксиде составляют 35,6; 27,7 кДж/моль, соответственно. Такое низкое значение энергии активации процесса реакции и завышенное значение порядка скорости реакции по концентрации ДМАЭМА указывает на участие некоторой части мономерного амина, кроме реакции кватернизации и в реакции образования промежуточного молекулярного комплексного соединения.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при взаимодействии N,N-диметиламиноэтилметакрилата с изопропил йодистым протекает самопроизвольная полимеризация, лимитирующей стадией которой является реакция Меншуткина, т.е. образование четвертичной аммониевой соли, которая взаимодействует с ДМАЭМА и образует молекулярное комплексное соединение. Таким образом, при взаимодействии ДМАЭМА и ИПИ протекают три параллельные реакции: реакция кватернизации, реакция образования молекулярного комплексного соединения и реакция полимеризации.

Сополимеризация мономерных четвертичных солей на основе N,N-диметил-, N,N-диэтиламиноэтилметакрилата с N-винилпирролидоном и акрилонитрилом

Изучена сополимеризация мономерных четвертичных солей ДМАЭМА•ИПИ, ДМАЭМА•ЙУК с N-винилпирролидоном (ВП) и йодистого этила N,N-диметил, и диэтиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА•ЙЭ), (ДЭАЭМА•ЙЭ) с акрилонитрилом (АН) в среде органических растворителей при температурах 303-323К в присутствии инициатора ДАК. Для определения влияния состава исходной смеси мономеров на состав образующихся сополимеров реакцию проводили при различных мольных соотношениях

сополимеров (табл.1).

Состав и структура сополимеров определены по данным элементного анализа, потенциометрического титрования, методами ИК-спектроскопии и по признакам растворимости. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси показала наличие азеотропного состава, которое подтвердилось при расчете констант сополимеризации. Значения констант сополимеризации, вероятность распределения звеньев мономеров в цепи вычислены по методу конечной модели. Значения факторов активности Q и полярности e вычислены с использованием уравнения Алфрея и Прайса (табл.2). Из таблицы 2 видно, что константы сополимеризации r_1 и r_2 для исследованных систем меньше единицы, что свидетельствует о том, что образующийся радикал значительно быстрее реагирует со вторым мономером, чем со своим.

Таблица 1

Влияние исходного соотношения мономеров на состав сополимеров
($T=303K$; $DAK = 0,004$ моль/л; $M_2 = N$ -винилпирролидон и акрилонитрил;
среда - ДМСО; $t=1,5$ час)

Исходное соотношение		Содержание йода, %	Выход, %	Состав сополимера моль доли	
M_1	M_2			M_1	m_2
1	2	3	4	5	6
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
ДМАЭМА-ИУК-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
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
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

Различие в полярности ДМАЭМА-ИПИ, ДМАЭМА-ИУК и ВП обуславливает чередование сомономеров в процессе сополимеризации. Это подтверждается малыми значениями произведений r_1 и r_2 .

На основании найденных значений констант сополимеризации для систем ДМАЭМА-ИЭ-АН, ДЭАЭМА-ИЭ-АН, по формулам Уолла и Медведева определено распределение звеньев сомономеров в макромолекуле сополимера и суммарная длина звеньев. Результаты показывают, что структура сополимеров зависит от состава исходной смеси мономеров.

На основании найденных значений констант сополимеризации для систем ДМАЭМА-ИЭ-АН, ДЭАЭМА-ИЭ-АН, по формулам Уолла и Медведева определено распределение звеньев сомономеров в макромолекуле сополимера и суммарная длина звеньев. Результаты показывают, что структура сополимеров зависит от состава исходной смеси мономеров.

Таблица 2

Параметры сополимеризации ДМАЭМА-ИПИ и ДМАЭМА-ИУК с N-винилпирролидоном и ДМАЭМА-ИЭ, ДЭАЭМА-ИЭ с акрилонитрилом (для ВП: $Q = 0,14$; $e = -1,14$, для АН: $Q = 0,60$; $e = 1,20$)

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-ИУК-ВП	0,16	0,35	6,2	2,8	0,056	0,13	0,56
ДМАЭМА-ИЭ-АН	0,20	0,80	5,0	1,3	0,16	1,05	2,55
ДЭАЭМА-ИЭ-АН	0,18	0,50	5,6	2,0	0,09	0,70	2,75

Построены вероятности образования различных диадных и триадных последовательностей в макромолекуле сополимера. Кривые диадных распределений в сополимерах показывают, что с увеличением содержания ДМАЭМА-ИЭ и ДЭАЭМА-ИЭ в системе вероятность образования их гомоиад возрастает, причем гомоиад АН уменьшается, а гетероиад $m_1 m_2$ проходит через максимум. Диаграмма образования триадных распределений в сополимере также показывает, что с увеличением содержания одного из компонентов в исходной смеси рост цепи происходит с образованием гомотриады $m_1 m_1 m_1$ или $m_2 m_2 m_2$, доли чередующихся триад имеют экстремальную зависимость с максимумом.

Особенности реакции полимеризации N-винилфталимида

Благодаря содержанию атома азота и двух карбонильных групп в пятичленном гетероцикле, N-винилимидные мономеры образуют интересные в практическом отношении полимеры, так как на их основе можно получить пленочные материалы, термо-, и светостабилизаторы, лекарственные препараты, фотоматериалы. По анализу литературных данных выяснено, что имеются немногочисленные работы, посвященные получению и исследованию N-винилимидных полимеров, в том числе поливинилфталимида. В связи с этим в данной работе представляет интерес изучение процесса полимеризации и сополимеризации N-винилфталимида при пониженных температурах.

Для установления основных кинетических закономерностей реакции полимеризации проведены кинетические исследования N-винилфталимида (ВФИ) при различных концентрациях мономера и инициатора в температурном интервале 293-313К, определено влияние полярности растворителя. Влияние природы инициатора на процесс полимеризации показывает, что наибольшая скорость реакции и выход полимера достигается в присутствии инициатора ДАК. Поэтому кинетические закономерности полимеризации ВФИ при умеренных температурах исследовались с применением ДАК. Химический состав и структуру полученных полимеров подтверждали элементным анализом и данными ИК, ПМР - спектров.

Установлено, что скорость реакции возрастает с увеличением в системе, как концентрации мономера, так и инициатора. При этом характеристическая вязкость растворов полимеров растет с увеличением концентрации мономера и падает с увеличением концентрации инициатора. Скорость полимеризации ВФИ увеличивается с повышением температуры и ее зависимость от обратного значения температуры в интервале 298-313К подчиняется уравнению Аррениуса. Найденное значение эффективной энергии активации для указанных мономеров равно 57,3 кДж/моль. Показано, что порядок реакции по концентрации мономера составляет 1,4, а по инициатору 0,5. Завышенный порядок по мономеру и невысокая энергия активации реакции позволяют предположить образование молекулярного комплекса в условиях полимеризации ВФИ с инициаторами ДАК или ПБ. Для установления этого явления были сняты УФ спектры для системы ВФИ-ДАК в растворах. В электронном спектре эквимольной смеси указанных систем имеется новая полоса поглощения в области 285 нм, отсутствующая в спектре исходных соединений, что указывает на образование в изучаемых системах молекулярных комплексных соединений. УФ спектроскопические исследования оптической плотности "изомольных серий" молекулярного комплекса ВФИ-ДАК соответствует их эквимольному соотношению.

Константа комплексообразования (K_c) и коэффициент молярной экстинкции комплекса (ϵ_k) найденные графическим методом для системы ВФИ-ДАК равны: $K_c = 7,6 \text{ л моль}^{-1}$; $\epsilon_k = 4 \cdot 10^{-2} \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Из температурной зависимости констант равновесия определены термодинамические параметры реакции комплексообразования N-винилфталимида с ДАК: изменения энтальпии (ΔH), свободной энергии (ΔG) и энтропии (ΔS). Найдено: $\Delta H = -49,72 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G = -11,28 \text{ кДж/моль}$; $-\Delta S = -0,016 \text{ кДж/моль.град}$.

С целью определения абсолютных значений констант скорости реакции роста (K_p) и обрыва (K_o) цепи исследованы кинетические закономерности фотополимеризации N-винилфталимида. Исследования проводились в среде диоксиана под действием УФ-облучения ($\lambda = 365 \text{ нм}$) в присутствии ДАК. Концентрацию мономера варьировали в пределах 0,40-3,6 моль/л и инициатора 0,31-2,45 10^{-2} моль/л.

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. Порядок

по мономеру больше единицы, что позволяет предположить участие молекул мономера в актах инициирования полимеризации. Определяя значения скорости инициирования и общей скорости полимеризации, можно вычислить соотношение $K_p/K_o^{0.5}$, которое в изучаемых условиях составило $4,10 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Для определения значений констант скорости реакции роста (K_p) и обрыва (K_o) цепи использован метод вращающегося сектора. Измерены скорости полимеризации при различной продолжительности облучения и затемнения. На основании результатов эксперимента построена зависимость $V_{пр}/V_{непр}$ от $\lg T/\tau$, из которой найдено среднее время жизни радикалов. Из совокупности данных, полученных методом стационарной кинетики, и методом вращающегося сектора определены абсолютные значения констант роста K_p и обрыва K_o цепи: $K_p = 87 \text{ л/моль с}$; $K_o = 4,48 \cdot 10^{-8} \text{ л/моль с}$.

Также изучена сополимеризация N-винилфталимида с акрилонитрилом в присутствии инициатора ДАК в среде органических растворителей, таких, как диметилформамид, дихлорэтан, диоксан при температуре 293-313 К.

Для определения влияния соотношения исходных мономеров на состав образующегося сополимера совместную полимеризацию N-винилфталимида с акрилонитрилом изучали в широком диапазоне соотношений мономеров. Диаграмма состава сополимера показывает, что с увеличением содержания N-винилфталимида в исходной смеси его содержание в сополимере возрастает и отмечается образование азеотропной области при 0,45-0,55 мольные доли мономерных звеньев.

На основании найденного состава сополимеров при различных соотношениях исходной смеси вычислены значения констант сополимеризации N-винилфталимида (r_1) и акрилонитрила (r_2): $r_1 = 0,24 + 0,02$; $r_2 = 0,43 + 0,01$; $r_1 r_2 = 0,1032$. Полученные данные показывают, что обе константы (r_1 и r_2) меньше единицы, следовательно, оба растущих радикала предпочтительно реагируют с "чужим" мономером, чем с своим.

На основании вычисленных значений r_1 и r_2 построены графики зависимости состава сополимера от начального исходного состава мономеров, вероятности образования диадных и триадных распределений мономеров в цепи макромолекул сополимера.

Структура и состав сополимеров определены методом ИК спектроскопии и элементным анализом.

В ИК-спектрах синтезированных сополимеров обнаружены полосы поглощения при 1200-1400; 1700-1780 см^{-1} , относящиеся N-винилфталимиду, а в области 2240 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. Полосы поглощения двойной связи (C=C) при 1640 см^{-1} в ИК- спектрах сополимеров отсутствуют, что указывает на протекание реакции за счет связей винильных групп N-винилфталимида и акрилонитрила.

Изучение физико-химических свойств синтезированных (со)полимеров

Для установления возможных сфер использования синтезированных полимеров и сополимеров изучены некоторые их основные характеристики: 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. По-видимому, способ получения полимера методом донорно-акцепторного инициирования способствует ориентации реагирующих молекул, что приводит к более высоким значениям физико-химических показателей.

Упорядоченность структуры синтезированных полимеров показывают данные рентгеноструктурного анализа. На дифрактограммах гомополимеров и сополимеров N-винилфталимида с акрилонитрилом наблюдается более высокая интенсивность рефлекса, что может быть свидетельством об упорядоченности структуры.

Показано, что синтезированные полимерные четвертичные соли являются типичными полиэлектролитами, зависимость приведенной вязкости водных растворов резко возрастает при разбавлении и описывается вогнутой кривой. Зависимость приведенной вязкости от концентрации водных растворов полученных полимеров в присутствии 0,1 н KCl имеет обычный линейный характер и их характеристическая вязкость по молекулярной массе от 1,5 до 6,2 дл/г.

Исследование поверхностно-активных свойств синтезированных мономерных и полимерных четвертичных солей N,N- диэтиламиноэтилметакрилата по методу Вильгельми показывает, что поверхностное натяжение водных растворов мономерной и его полимерной солей в начале резко уменьшается, а с ростом концентрации наблюдается излом, начиная с критической концентрации, почти не меняется. Это обусловлено адсорбцией и ориентацией молекул на границах раздела фаз и подтверждает, что мономерные и полимерные соли являются поверхностно-активными веществами (ПАВ).

Для синтезированных ионогенных ПАВ зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации ПАВ отличается от аналогичной зависимости для растворов простых электролитов. На 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. В точке критической концентрации мицеллообразования наблюдается также уменьшение удельной электропроводности.

Известно, что одним из важных характеристик полимеров определяющих

комплекс их разнообразных свойств является молекулярная масса. Для определения молекулярной массы и константы K и α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка использован метод ультрацентрифугирования. В связи с этим проведено фракционирование (методом дробного осаждения, растворитель – диметилсульфоксид, осадитель-ацетон) сополимера ДМАЭМА•ИПИ с N – винилпирролидоном состава 1:1. Методом вискозиметрии исследованы вязкости растворов фракционированных образцов (табл.3).

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

Таблица 3

Данные для вычисления коэффициентов K и α для не фракционированного образца $[\eta] = 1,3$ дл/г

№ Фракции	Масса фракции, г	Весовая доля, W	Кумулятивная доля, W/M	$[\eta]$, дл/г	$M \cdot 10^4$	$S_0 \cdot 10^{-13}$, сВ	$(dW/dM) \cdot 10^{-4}$
1	0,34	0,10303	0,94849	2,1	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

В результате проведенных исследований найдены коэффициенты уравнения Марка-Куна-Хаувинка для сополимеров на основе ДМАЭМА•ИПИ с N-винилпирролидоном.

$$[\eta] = 4,36 \cdot 10^{-5} M^{0,84} \quad (11)$$

$$S_0 = 1,12 \cdot 10^{15} M^{0,46}$$

Проведенные выше исследования дали возможность определить полидисперсность сополимера, характеризующуюся интегральной и дифференциальной кривыми молекулярно-массового распределения. Результаты ММР показывают, что полученные сополимеры более однородны по молекулярной массе и имеют низкую степень полидисперсности.

Для оценки термостабильности и термодеструкции сополимеров N-винилфталимида с акрилонитрилом проведен дифференциально-термический анализ на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдеи.

Полученные кинетические кривые термической деструкции полиакрилонитрила и сополимеров ВФИ-АН состава 20:80 и 7:93 показывают, что сам ПАН термически менее устойчив, чем его сополимеры. Сополимеры ВФИ с АН состава 20:80 и 7:93 при нагреве до 573К теряют массу до 5,0%, а для полиакрилонитрила потеря в массе составляет 15%. При увеличении

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

Содержание, %		Количество растворителя, объемн. %	Количество полимера ДМАЭМА·ЙУК объемн. %	Количество сополимера ДМАЭМА·ЙУК-ВП, объемн. %	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, Wc, см ³ /г
ДВБ	Стирол					
растворитель – н. гептан						
40	60	50	0,1	-	97,4	0,64
		70	0,1	-	196	0,71
		100	0,1	-	188	1,50
60	40	50	0,1	-	98	0,74
		70	0,1	-	144	1,23
		100	0,1	-	103	1,67
Растворитель – н. декан						
40	60	70	0,1	-	160	1,27
		70	0,2	-	220	1,35
		70	0,3	-	250	1,10
		70	0,4	-	213	1,05
		84	-	0,1	560,0	2,520
		84	-	0,2	510,0	2,035
60	40	70	0,1	-	112	1,17
		100	0,1	-	89,7	0,51

Как видно из таблицы 4, физико-химические свойства полученных кольцеобразных образцов полимерной композиции в зависимости от условий их получения колеблется в широких пределах: $S_{уд} = 89,7 - 560,0$ м²/г; $W_c = 0,64 - 2,5$ см³/г.

Таким образом, проведение радикальной сополимеризации при формировании кольцеобразных образцов полимерной композиции на основе стирола, дивинилбензола, н.декана, инициатора, полимера ДМАЭМА·ИПИ или сополимера ДМАЭМА·ИПИ-ВП позволило увеличить удельную поверхность и эффективный радиус пор. По-видимому, при формировании полимерной композиции происходит статистическое распределение мостикообразователя по всему объему изделия, в связи с тем они обладают истинной пористостью и сильно развитой внутренней поверхностью. Разработанная технологическая схема получения кольцеобразных, макросетчатых пластических масс приведена на рис. 2.

Реакционную массу: стирол, дивинилбензол, ДАК, ПБ, полимер ДМАЭМА·ЙУК, н.декан смешивают в реакторе с мешалкой (1) в течении 20-25 мин. Полученную композицию заливают в форму (2), которая работает под

температуры до 673K потеря в массе для полиакрилонитрила 75,8 %, а для сополимеров ВФИ с АН составляет 9 и 10 % соответственно. Методом двойного логарифмирования найдены значения энергии активации процесса деструкции для сополимеров N-винилфталимида с акрилонитрилом при соотношении 20:80 и 7:93, которые составляют 138,06, 166,78 кДж/моль соответственно. Энергия активации термической деструкции исходного полиакрилонитрила равна 93,63 кДж/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.

Разработка технологии изготовления кольцеобразных, макросетчатых, изопористых пластических масс

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 формирования готового изделия.

В данной работе проведены исследования по получению кольцеобразных макросетчатых, изопористых пластических масс на основе композиционных материалов стирола, дивинилбензола, инициатора и синтезированных полимерных четвертичных солей и сополимеров, так как кольцеобразная форма обеспечивает носителям катализаторов и наружную, и внутреннюю удельную поверхность. Для получения кольцеобразных пластических масс варьировали количество добавляемых композитов и температуру. Реакция полимеризации проводилась в среде растворителя в присутствия смеси инициаторов ДАК и ПБ при 313-353 К.

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 сополимера стирола с дивинилбензолом и исследованы их физико-химические свойства (табл.4).

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 сополимера.

нием, создаваемым вакуум-насосом (3). В термостат (4) подается вода и нагревается до 60°C и выдерживается при этой температуре в течение 6 часов.

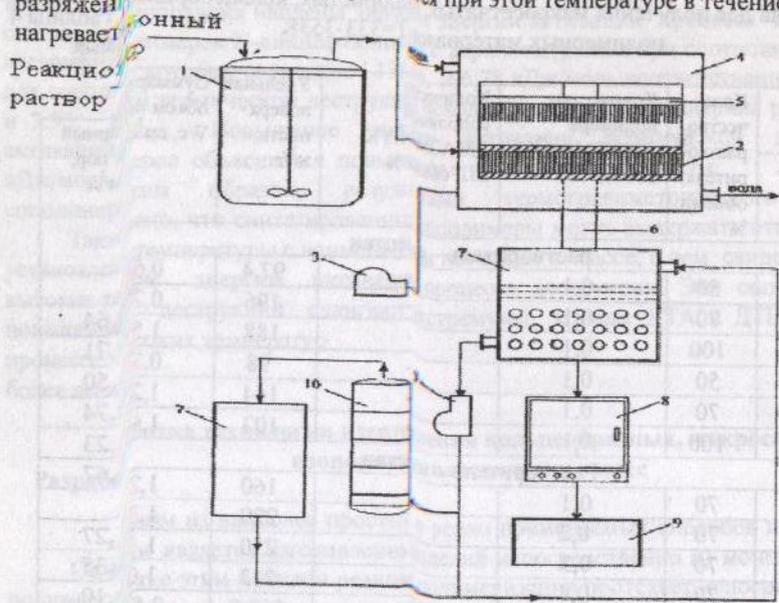


Рис. 2. Технологическая схема получения кольцеобразных, макросетчатых пластиковых масс:
1-реактор с мешалкой; 2-форма; 3-вакуум-насос; 4-термостат; 5-выталкиватель (поршень); 6-отверстие; 7-резервуар; 8-сушильный шкаф; 9-стол упаковки; 10-перегонный аппарат.

После этого температуру поднимают до 80°C и выдерживают в течение 4 часов. При сдавливании процессом полученные кольцеобразные образцы вынимают из реактора с помощью выталкивателя (поршня) 5. После чего образцы поступают через отверстие 6 в резервуар 7, куда поступает смесь изопропанола в соотношении 3:1 для промывки формованных образцов. Удаление избытка растворителя проводят в течение 15-20 минут с помощью вакуум-насоса 3. Потом образцы сушат при 50-60°C до постоянной массы в сушильном шкафу 8. Кольцеобразный готовый продукт поступает на стол упаковки 9. Оработанный ацетон-изопропанольный раствор поступает на перегонный аппарат 10 для регенерации, и очищенные реагенты обратно поступают по замкнутой системе в производство. На основании разработанной технологии получены опытные промышленные образцы макросетчатых пластиковых масс со следующими физико-химическими показателями:
плотность образцов - 2,25 г/см³; удельная поверхность, м²/г - 160; эффективный радиус пор, Å - 758,3;

Одним из химических волокон, производящихся в республике Узбекистан, является полиакрилонитрильное волокно (ПАН волокно) на основе тройного сополимера акрилонитрила, метилакрилата, и итаконовой кислоты. ПАН волокна, характеризуются низкой гигроскопичностью, их влагосодержание при нормальных условиях составляет только около 1,5%, вследствие чего волокно плохо окрашивается кислотными красителями. В связи с этим исследованы волокнообразующие свойства синтезированных сополимеров на основе акрилонитрила с мономерными четвертичными солями при содержании 0,03-0,07 мол доли. Формование волокон проводилось на лабораторной установке по мокрому способу, и в качестве осадителя ванны использован 50-60% диметилформамидный раствор.

После этого формованное волокно промывали холодной водой и сушили при комнатной температуре. Далее проводились исследования физико-механических свойств полученных волокон (табл.5).

Таблица 5

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

Волокна	Содержание мономерных солей в сополимере, мол. доли	Физико-механические свойства		
		Линейная плотность, ткс	Относительная разрывная прочность, сН/ткс	Влагопоглощение, %
Нитрон	-	0,33	35	1,2
ДМАЭМА•ИЭ-АН	0,07	0,32	48	6,5
ДМАЭМА•ИЭ-АН	0,05	0,30	49	4,3
ДЭАЭМА•ИЭ-АН	0,07	0,33	44	6,2
ДЭАЭМА•ИЭ-АН	0,05	0,31	35	4,6

Как видно, из результатов данных табл. 7 полученные волокна по сравнению с промышленным волокном "Нитрон" обладают улучшенными свойствами.

Изучено крашение полученных волокон кислотными и прямыми красителями. Так как, сополимеры на основе йодсодержащих мономерных четвертичных солей йодистого этила N,N-диметил-, N,N-диэтиламино-этилметакрилата с акрилонитрилом являются слабо основными, то их положительный ξ -потенциал обуславливает возможность окрашивания кислотными красителями: кислотный ярко-красный (150% парт. 2806), кислотный оранжевый (100% парт. 10431) и др. При крашении равновесие достигается за 10-15 минут вместо 40 минут для волокна "Нитрон" (при температуре 368 К). 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. Сущность процессов, протекающих при крашении кислотными красителями, сводится в основном к реакции солеобразования красителя с полиакрилонитрильным волокном.

Также исследована окрашиваемость полученных волокон и с прямыми красителями: прямой розовый 2С, прямой зеленый ХЖ, прямой оранжевый и др. Во всех модифицированных волокнах получена равномерная окраска глубоких и чистых тонов, хотя волокно "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. Поскольку в волокне есть йод ионного характера, а в красителе – натрий, то при окрашивании волокна, по-видимому, образуется связь ионного характера. В ИК-спектре окрашенного прямым розовым (2С) красителем волокна на основе ДМАЭМА•ИЭ-АН наблюдается появление валентных колебаний С-С связи бензольного ядра умеренной интенсивности при 1600 см⁻¹ и появление водородной связи в области 3200-3400 см⁻¹, что подтверждает вышесказанную версию.

Полимерные четвертичные соли на основе N,N-диметиламино-этилметакрилата с галогенсодержащими соединениями использованы в составе водорастворимой композиции для обработки средневолокнистого хлопкового волокна. Наличие в структуре полимерной соли различных функциональных групп, позволяет ему выполнять функции модификатора и поверхностно-активного вещества, образуя на поверхности волокна тонкую пленку, которая препятствует удалению влаги.

Проведением серии экспериментов выбран состав полимерной композиции и подобрано оптимальное количество компонентов в следующем соотношении (масс.%): поличетвертичная соль (п.ч.с.) - 0,5; многоатомный спирт (м.с.) - 5,0; вода - 94,5 и наносилась в количестве 1 % от массы хлопкового волокна (табл.6).

Таблица 6

Влияние состава водорастворимой полимерной композиции на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата с бромистым аллилом на физико-механические свойства хлопкового волокна

Наименование физико-механических показателей волокна	Состав полимерной композиции, %						
	П.ч.с	-	0,50	-	0,50	0,60	0,40
	М.с.	-	-	5,9	5,0	4,0	6,0
Разрывная нагрузка, г/с	Вода	100	99,50	95,0	94,50	95,40	93,60
Разрывное удлинение, %		3,4	4,2	3,9	4,6	4,1	4,2
Коэффициент вариации разрывного удлинения, %		13,0	12,4	13,2	14,2	12,8	13,5
		19,9	20,8	21,4	18,3	19,4	18,7

Число обрывов на прядильных машинах, на 100 вер/час	137	110	129	76	98	108
Влагосодержание, %	4,3	5,7	4,9	5,9	5,6	5,8

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.

Поверхностно-активные свойства и термостабильность синтезированных (со)полимеров позволяют использовать их в качестве структурообразователя в производстве фарфоровых изделий.

Для проведения исследований использовано фарфоровое сырье следующего состава в %: каолин - 39,0; полевой шпат - 20,0; кварцевый песок - 25,0-27,0; глина - 11,0; утильный бой - 4,5; ПАВ - 0,1-0,4 %. В качестве ПАВ использованы сополимеры ДМАЭМА•ИЭ с АН. Базовым объектом для сравнения выбрана фарфоровая масса, где в качестве ПАВ применяется сульфитно-спиртовая барда.

Таблица 7

Физико-механические характеристики фарфоровых масс

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 ² , 383 К	42,2	83,2	98,6	90,1
Механическая прочность при изгибе, кг/см ² , 1173 К	53,5	56,8	66,5	58,4
Усадка, %, при 383 К	4,2	4,3	4,3	4,3
Усадка, %, при 1173 К	0,2	0,2	0,2	0,2
Водопоглощение, % после 16233 К	0,03	0,03	0,03	0,03
Белизна	58,8	59,0	59,4	59,1

Результаты испытаний показали, что введение в состав фарфоровой массы указанного сополимера в количестве 0,1-0,4 % от массы приводит к увеличению пластичности от 4,5 до 5,1-6,2 кг/см² и прочности при изгибе фарфоровых полуфабрикатов от 42,2 до 98,6 кг/см² (табл. 7).

Это позволяет снижать отходы при оправке, сушке и транспортировке и тем самым экономить сырьевые материалы и энергетические ресурсы.

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 смешение 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 диметиламиноэтилметакрилата 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.8.

Таблица 8

Зависимость времени горения и кислородного индекса от содержания антипирена

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

где: ПС—полностью сгорает.

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.