

С. А. ШОИНБЕКОВА

КАТИОННАЯ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ РЕДОКС-МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА И ХИНОНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Методом полярографии изучена катионная гомополимеризация новых производных на основе винилового эфираmonoэтаноламина и хинонов различного строения в среде ДМФА–вода. Установлено, что редокс-мономеры в отличие от винилового эфира monoэтаноламина достаточно легко вступают в реакцию и их реакционная способность зависит от структуры хинона. Наибольшую активность проявляет дизамещенное производное винилового эфира monoэтаноламина и хлоранила. Определены оптимальные условия, рассчитаны основные кинетические характеристики. Изучено влияние различных растворителей на процесс. Показано, что в ДМФА реакция идет активнее, чем в ацетоне.

В последние годы синтезировано множество новых высокомолекулярных соединений, отличающихся тепловыми, механическими, химическими и электрическими характеристиками. Однако в большинстве случаев лишь небольшая их доля удовлетворяет возрастающим практическим требованиям, что является дополнительным стимулом для исследований. Все это приводит к интенсивному развитию нового направления – созданию «функциональных» полимерных материалов, где понятие «функциональность» в приложении к высокомолекулярным соединениям природного и синтетического происхождения имеет чрезвычайно широкий смысл [1]. Конечно, полимеры должны быть прежде всего ре-

акционноспособными, а способ их получения – простым и экономичным. Другим немаловажным фактором являются доступность и дешевизна исходных реагентов.

Синтез функциональных полимеров заключается в получении высокомолекулярных соединений с присоединенными активными группами, такими, как эпоксидные, винильные, ангидридные, альдегидные, хлорметильные, аминогруппы и т.д. Традиционно такие соединения получают методами полимеризации, поликонденсации и модификации известных полимеров. Но не всегда введение функциональных групп дает необходимый эффект. Зачастую наряду с улучшением качества и необходимых для эксплу-

атации свойств полимеров можно наблюдать и негативное влияние активных групп: снижение механических свойств, повышение стабильности полимеров за счет образования дополнительных водородных связей, приводящих к их нерастворимости или ограниченной набухаемости, что ухудшает кинетические характеристики, и т.д. Все эти проблемы актуальны и в области синтеза окислительно-восстановительных полимеров: ограниченный ассортимент мономеров, сложный, многостадийный способ получения, недостаточные механические, сорбционные и окислительно-восстановительные свойства и т.д.

В лаборатории ионообменных смол разработан одностадийный способ получения редокс-мономеров на основе малоактивного побочного продукта карбидного производства – винилового эфираmonoэтаноламина (ВЭМЭА) и хинонов различного строения. Наличие аминогруппы в структуре ВЭМЭА исключает сложную стадию – аминирование и придает мономерам и полимерам гидрофильные свойства. Идентифицирована структура, изучены физико-химические и окислительно-восстановительные свойства производных [2].

Синтезированные хиноидные производные можно отнести к замещенным простым виниловым эфирам этаноламинов (ПВЭ), которые, как известно [3–5], по химическим свойствам отличаются от винилалкиловых эфиров и проявляют меньшую активность к реакциям, протекающим по радикальному и ионному механизму. Это объясняется сочетанием в молекулах виниловых эфиров кратной связи и двух центров, способных образовывать одиевые соединения (O и N), а также возможностью существования водородных связей. Однако взаимодействием хинонов различного строения с ВЭМЭА получены новые производные, отличающиеся большей реакционной способностью и достаточно легко вступающие как в радикальную гомо-, так и сополимеризацию, тогда как ВЭМЭА не гомополимеризуется, а хиноны являются ингибиторами этой реакции [2–12]. При этом активность мономеров зависит от структуры хинонов. Большой интерес вызывает поведение редокс-мономеров в полимеризации по катионному механизму.

Цель данной работы – изучение реакционной способности новых редокс-мономеров на основе ВЭМЭА и различных хинонов в катионной гомополимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Редокс-мономеры на основе ВЭМЭА и различных хинонов получали по методике [2]. Использовали концентрированную соляную кислоту марки «о.с.ч.», $d=1,179 \text{ г/см}^3$. N, N-диметилформамид (ДМФА) очищали по методике [13].

Полимеризацию редокс-мономеров проводили в интервале температур 7–45 °C и продолжительности синтеза 2 – 7 ч в смеси ДМФА и воды, варьируя их соотношение по объему от 4 : 0 до 1 : 3, в присутствии концентрированной соляной кислоты (0,04–0,61 моль/л); концентрация мономеров – 10–50 г/л. Реакцию проводили ампульным методом, загружая в ампулы мономер, ДМФА и соляную кислоту, после растворения мономеров – воду. За ходом реакции следили, определяя концентрацию непрореагированного мономера полярографическим методом, а также гравиметрически, по выходу полимера, выпадавшего в осадок.

Полярограммы снимали на полярографе ПУ-1 в терmostатированной ячейке при $25\pm0,5^\circ\text{C}$, на фоне фосфатного буферного раствора с pH 7,4 в 25%-ном ДМФА, используя ртутный капающий электрод с характеристикой капилляра при разомкнутой цепи $m^{2/3}t^{1/6} = 4,38 \text{ mg}^{2/3}\text{c}^{-1/2}$. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Кислород из растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катионную гомополимеризацию проводили в смеси ДМФА и воды в присутствии концентрированной соляной кислоты. При диссоциации катализаторов – протонных кислот образуется катион водорода, который реагирует с мономером [14]. Кроме того, известно, что добавление воды к реакционной смеси увеличивает скорость и степень полимеризации [15,16]. Поэтому было изучено влияние количества воды, концентрации мономеров, катализатора HCl, температуры и продолжительности процесса на выход полимеров и определены их оптимальные значения. Данные приведены в табл. 1.

Эффективным средством, помогающим разобраться в механизме любой химической реакции, является изучение кинетики. Оно включает измерение скорости реакции и рассмотрение различных факторов, влияющих на нее: концентрации реагентов (или каких-либо других соединений, введенных в реакционную смесь), температуры, при которой

Таблица 1. Оптимальные условия катионной гомополимеризации редокс-мономеров

Мономер	ДМФА : Н ₂ O (по объему)	Смон, г/л	C _{HCl} , моль/л	T, °C	τ, ч	Выход полимера, %
ВЭМЭА-Х	1 : 1	20	0,041	21	1	57,7
ВЭМЭА-Х-ВЭМЭА	1 : 3	25	0,160	35	2	80,2
ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА	1 : 2	20	0,110	21	2	96,0
ВЭМЭА-ДХДЦХ	1 : 2	25	0,290	21	5	83,0
ВЭМЭА-1,4-НФХ	1 : 3	20	0,124	21	1	51,4
ВЭМЭА-ДХНФХ	1 : 3	35	0,110	21	5	94,0

Таблица 2. Кинетические характеристики катионной полимеризации редокс-мономеров

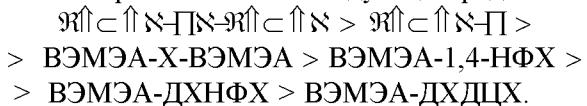
Мономер	T синтеза		1/T, K ⁻¹	1/T·10 ³ , K ⁻¹	k, с ⁻¹	lg k	E _{акт} , кДж/моль
	°C	K					
ВЭМЭА-Х	7	280	0,00357	3,57	0,0001710	-3,77	28,80
	14	287	0,00348	3,48	0,0002340	-3,63	
	21	294	0,00340	3,40	0,0003020	-3,52	
	21	294	0,00340	3,40	0,0001700	-3,77	
	28	301	0,00332	3,32	0,0002560	-3,59	
	35	308	0,00325	3,25	0,0003720	-3,43	
ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА	7	280	0,00357	3,57	0,0002070	-3,68	42,40
	14	287	0,00348	3,48	0,0002382	-3,62	
	21	294	0,00340	3,40	0,0002795	-3,55	
ВЭМЭА-ДХДЦХ	7	280	0,00357	3,57	0,0000438	-4,36	65,75
	14	287	0,00348	3,48	0,0000875	-4,06	
	21	294	0,00340	3,40	0,0001892	-3,72	
ВЭМЭА-1,4-НФХ	7	280	0,00357	3,57	0,0000900	-4,05	50,70
	14	287	0,00348	3,48	0,0001520	-3,82	
	21	294	0,00340	3,40	0,0002480	-3,61	
ВЭМЭА-ДХНФХ	7	280	0,00357	3,57	0,0000453	-4,34	63,32
	14	287	0,00348	3,48	0,0000867	-4,06	
	21	294	0,00340	3,40	0,0001780	-3,75	

проводится реакция, природы растворителя. Кинетика реакции определяется ее механизмом, т.е. последовательностью тех элементарных актов, в результате которых исходные вещества превращаются в конечные продукты реакции. Поэтому обычно главная цель кинетических исследований состоит в получении данных, позволяющих сделать заключения относительно механизма реакции [17].

Анализ кинетических кривых расходования редокс-мономеров, линейная зависимость логарифма концентрации мономера от продолжительности синтеза показывают, что в начальный период катионная полимеризация является реакцией первого порядка. С использованием соответствующего уравнения были рассчитаны константы скорости реакции при различных температурах (табл. 2).

Из полученных зависимостей Аррениуса найдены значения энергии активации. Данные расчетов приведены в табл. 2, из которой видно, что синтезированные редокс-мономеры имеют достаточно низкие энергии активации и легко гомополимеризуют-

ся по катионному механизму, причем наибольшую активность проявляет дизамещенное производное ВЭМЭА и хлоранила, выход $-[$ ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА-]_n – составляет 96,0%. По реакционной способности к катионной полимеризации редокс-мономеры можно расположить в следующий ряд:



Природа мономеров влияет не только на их активность, но и на свойства получаемых полимеров. В табл. 3 приведены некоторые физико-химические свойства синтезированных окислительно-восстановительных полимеров.

Синтезированные высокомолекулярные соединения представляют собой окрашенные порошкообразные вещества, обладающие хорошей растворимостью в полярных растворителях и не растворимые в воде. Невысокая характеристическая вязкость, вероятно, связана с образованием олигомеров, что характерно для простых виниловых эфиров [3–5].

Таблица 3. Физико-химические характеристики синтезированных галоидсодержащих полимеров

Мономер	$\eta_{\text{ДМФА}, 25^\circ\text{C}}$	$T_{\text{пп.}}^\circ\text{C}$	$\text{СОЕ}_{\text{HCl.}} \text{ (мг-экв)/г}$	ОВЕ, (мг-экв)/г	$E_{\text{o.}} \text{ В}$
ВЭМЭА-Х	0,37	170	6,50	3,80	-
ВЭМЭА-Х-ВЭМЭА	0,43	218	8,70	4,20	-
ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА	0,20	190	2,12	5,32	0,58
ВЭМЭА-ДХДЦХ	0,12	172	2,60	5,88	0,39
ВЭМЭА-1,4-НФХ	0,31	184	7,10	3,20	-
ВЭМЭА-ДХНФХ	0,18	145	2,42	4,86	0,40

Установлено, что редокс-мономеры легко вступают как в радикальную, так и в катионную полимеризацию. При этом активность хиноидных производных зависит от структуры хинонов. Катионная полимеризация является более энерго- и ресурсосберегающим процессом: синтез идет без нагревания, расход ДМФА при этом в 2 раза меньше, не требуется осадителя для выделения полимера, наблюдается более высокий выход редокс-полимеров.

Из литературы известно [18], что ионная полимеризация весьма чувствительна к реакционной среде. Это связано с тем, что процессы образования полимера для определенной пары мономер-инициатор в растворителях, отличающихся полярностью, значительно различаются по скоростям реакции, могут подчиняться разным закономерностям и приводить к макромолекулам различного строения. Влияние среды в ионной полимеризации можно свести к двум эффектам: стабилизации образующихся заряженных частиц и изменению реакционной способности активных центров [19]. Первая необходима при возникновении активных центров процесса. Изменение их активности в различных растворителях может происходить за счет: а) влияния полярности среды; б) ее сокаталитического действия; в) специфической сольватации; г) образования комплексов с компонентами системы. Кроме того, установлено активирующее действие добавок воды на полимеризацию разных мономеров [4, 16]. В связи с этим было изучено влияние природы растворителя и количества воды в смеси на катионную полимеризацию ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА. Исследования показали, что вода значительно активирует процесс и в ДМФА, и в ацетоне (рис. 1, а, б). В смеси ДМФА с водой полимер с максимальным выходом образуется при объемном соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{ДМФА} = 2 : 1$ (рис. 1, а), в водно-ацетоновой смеси – при объемном соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{ацетон} = 0,14 : 1$ (рис. 1, б), т.е. в присутствии гораздо меньшего количества воды. По-видимому, это обусловлено более низкой

растворимостью мономера ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА в водно-ацетоновом растворе, чем в смеси ДМФА с водой.

Исследование катионной полимеризации ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА в различных растворителях в целях определения оптимальных условий показало, что природа растворителя не оказывается на концентрации мономера, температуре и продолжительности процессов и существенно влияет на количество воды и концентрацию соляной кислоты, необходимые для проведения реакции (рис. 1, 2).

Из кинетических кривых катионной полимеризации ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА в смеси ДМФА-вода и водно-ацетоновом растворе (рис. 3, а, б) был найден порядок и при разных температурах рассчитаны константы скорости реакции. Установлено, что процесс полимеризации ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА является реакцией первого порядка по мономеру в обо-

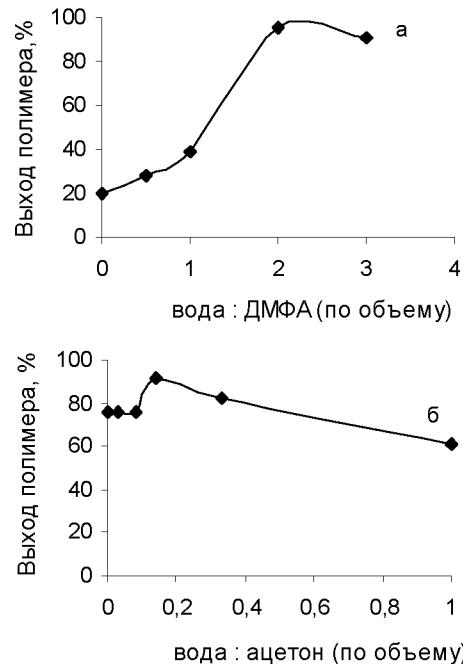


Рис. 1. Зависимость выхода полимера при катионной полимеризации ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА от объемного соотношения вода : растворитель (а – ДМФА, б – ацетон)

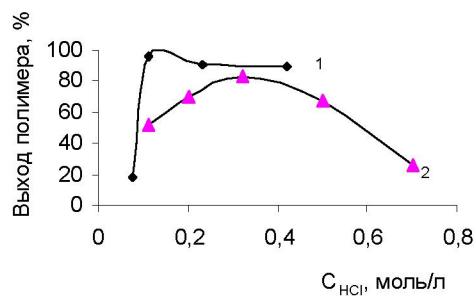


Рис. 2. Влияние катализатора на выход полимера при кационной полимеризации ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА в ДМФА (1) и ацетоне (2)

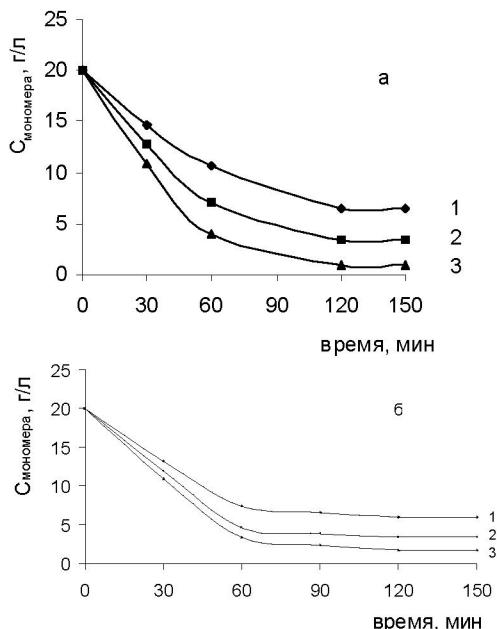


Рис. 3. Зависимость концентрации мономера ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА в: а – ДМФА (1–7 °C, 2–14 °C, 3–21 °C), б – ацетоне (1–10 °C, 2–15 °C, 3–21 °C)

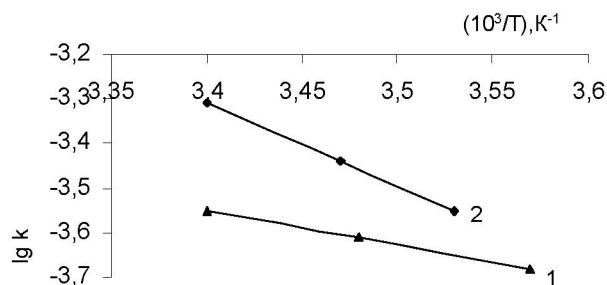


Рис. 4. Температурная зависимость $lg k$ при кационной полимеризации ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА в водно-органической среде: 1 – ДМФА; 2 – ацетон

их растворителях. Из аррениусовой зависимости (рис. 4) найдены энергии активации кационной полимеризации ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА в ДМФА и ацетоне (табл. 4).

Как следует из табл. 4, проведение реакции в ДМФА более выигрышно, процесс характеризует-

Таблица 4. Кинетические параметры кационной полимеризации ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА в водно-органической смеси ДМФА и ацетона

Среда	T, °C	$k, \text{с}^{-1}$	$E_{акт}, \text{КДж/моль}$
ДМФА	7	0,0002070	14,42
	14	0,0002382	
	21	0,0002795	
Ацетон	10	0,0002800	33,52
	15	0,0003547	
	21	0,0004842	

ся меньшим значением энергии активации, чем в ацетоне, и скорость кационной полимеризации ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА в ДМФА выше по сравнению с ацетоном. Вероятно, это обусловлено более высокой полярностью ДМФА ($\epsilon = 36,7$) по сравнению с ацетоном ($\epsilon = 20,7$). Значительные добавки воды (значение диэлектрической проницаемости в смеси вода – ДМФА $\epsilon = 78,5$) могут выполнять роль сокатализатора.

Кроме того, известно [5], что доминирующим свойством растворителя в кационной полимеризации является полярность среды. Обычно при ее увеличении повышается скорость инициирования и уменьшается скорость обрыва, вследствие чего возрастают общая скорость процесса и молекулярная масса полимера, что и имеет место при полимеризации ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА по кационному механизму. На ее кинетику влияет также сольватирующая способность растворителя [5]. ДМФА, являясь акцептором протонов, может образовывать комплексы с соединениями, содержащими активные функциональные группы с подвижными атомами водорода [20]. Этот растворитель способен к образованию водородных связей как с мономером ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА за счет наличия в нем $>\text{NH}$ -групп, так и с катализатором, в результате чего могут уменьшаться их активности. Этим, по-видимому, и объясняется более низкий выход полимера при кационной полимеризации ВЭМЭА-ХА-ВЭМЭА в ДМФА без добавления воды (см. рис. 1, б). Увеличение скорости радикальной полимеризации с повышением содержания воды в растворителе авторы работы [15] связывают с возможной преимущественной сольватацией растущих цепей молекулами воды, предотвращающей реакцию обрыва между двумя растущими макромолекулами. Активирующее действие полярных растворителей и прежде всего воды объясняется образованием прочных Н-комплексов мономеров и радикалов роста, которое изменяет не только их резонансную стабилизацию,

цию, но и в первую очередь полярность, усиливая электрофильные свойства, что приводит к увеличению константы скорости роста цепей [19]. Все эти факторы, очевидно, могут влиять и на катионную полимеризацию.

Таким образом, изучена катионная полимеризация новых редокс-мономеров. Определены оптимальные условия процессов, константы скорости и энергия активации. Установлено, что наиболее реакционноспособным является дизамещенное производное хлоранила и ВЭМЭА, найдены некоторые физико-химические характеристики полимеров. Изучено влияние органических растворителей и воды на протекание реакции. Обнаружено, что подбором растворителей и соотношения водно-органических фаз можно регулировать процесс. Синтезированные редокс-полимеры могут быть использованы в химической промышленности для окисления-восстановления различных неорганических и органических веществ, в гидрометаллургии, водоподготовке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимеры специального назначения / Под ред. Н.Исэ, И. Табуси . М.: Мир, 1983. 205 с.
2. Патент № 8813 (2003) РК. // Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А. // БИ. 2003. № 5.
3. Шостаковский М.Ф. Простые виниловые эфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 280 с.
4. Михантьев Б.И., Михантьев В.Б., Лапенко В.Л., Воинова В.К. Некоторые виниловые мономеры. Воронеж: ВГУ, 1970. 260 с.
5. Жубанов Б.А., Шайхутдинов Е.М., Осадчая Э.Ф. Простые виниловые эфиры в радикальной полимеризации. Алматы: Наука, 1985. 155 с.
6. Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Мухитдинова Б.А., Ергожин Е.Е. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74, вып.11. С.1847-1849.
7. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Нуранбаева Б.М., Жунусова Г.Н. // Журн. прикл. химии. 2004. Т.77, вып.8. С. 1389-1391.
8. Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Нуранбаева Б.М., Жунусова Г.Н., Мухитдинова Б.А., Ергожин Е.Е. // Журн. прикл. химии. 2004. Т.77, вып.10. С. 1689-1692.

9. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Нуранбаева Б.М., Жунусова Г.Н. // Химический журнал Казахстана. 2004. №2. С. 29-35.

10. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Нуранбаева Б.М., Жунусова Г.Н. // Журн. прикл. химии. 2005. Т.78, вып.1. С. 151-154.

11. Нуранбаева Б.М., Никитина А.И., Шоинбекова С.А., Мухитдинова Б.А., Ергожин Е.Е. // Изв МОН РК, НАН РК. Сер. хим. 2004. № 3. С. 102-107.

12. Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Shoinbekova S.A., Nuranaeva B.M., Moldagazieva, Zh.I., Zhunusova G.N. // Reactive and Functional Polymers. 2005. V. 65. P. 103-112.

13. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Химия, 1972. 415 с.

14. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кашиева В.Н. Введение в химию полимеров. М.: Высшая школа, 1988. 150 с.

15. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 256 с.

16. Шайхутдинов Е.М., Курманалиев О.Ш., Тульбаев Ш.С., Ермаганбетов М.Е. // Высокомолек. соед. 1979. Т.21(Б), №1. С.61-63.

17. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965. 772 с.

18. Ерусалимский Б.Л., Любецкий С.Г. Процессы ионной полимеризации. Л.: Химия, 1974. 256 с.

19. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т.1. 990 с.

20. Лавров Н.А., Писарев А.Г., Сивцов Е.В. О реакционной способности акриловых мономеров. // Пласт. массы. 2004. №3. С.31-35.

Резюме

Моноэтаноламиннің винил эфири мен құрылышы әртүрлі хинондар негізінде алынған туындылардың ДМФА ортасында жүргізілген катиондық полимерленуі полярография әдісімен зерттелді. Алынған заттардың полимерлену қабілеті бастапқы моноэтаноламиннің винил эфиріне қарғанды жогары және олардың белсенділігі құрамындағы хинондарға байланысты әртүрлі болады. Моноэтаноламиннің винил эфирі мен хлоранил негізінде алынған дитуындының белсенділігі ең жогары болып табылады. Осы реакциялардың онтайлы жағдайлары мен кинетика сипаттамалары анықталды. Жаңа редокс-мономерлерінің катиондық полимерленуіне әртүрлі еріткіштердің әсері зерттелді. Реакцияның жылдамдығы ДМФА ортасында ацетонға қарғанда біршама артатындығы көрсетілді.

Институт химических наук
им. А.Б. Бектурова МОН РК,
г. Алматы

Поступила 02.06.2006 г.