

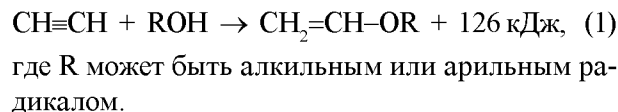
К. Ж. АБДИЕВ

СИНТЕЗ (СО)ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ (Обзор)

В обзорной статье рассмотрены методы получения (со)полимеров простых виниловых эфиров и их свойства.

Полимеры на основе простых виниловых эфиров (ПВЭ) широко применяются в производстве оргстекла, лаков, клеев, искусственной кожи, смазок, пластификаторов, загустителей, смазочных масел, паст, антифризов, коагулянтов, а также в качестве рН и термочувствительных полимеров и в медицине [1-4].

Существуют множество способов получения ПВЭ. В монографиях [1; 5-7] описаны способы получения ПВЭ, рассмотрен механизм превращений, полимеризации, изучены свойства синтезированных новых соединений на основе ПВЭ. Однако считается, что наиболее удобным методом получения ПВЭ является реакция взаимодействия спиртов с ацетиленом при $140 \div 150^\circ\text{C}$ под давлением $12 \div 16$ атм. и в присутствии щелочи ($5 \div 10$ мас. %), предложенная еще в 1940 г. А.Е. Фаворским и М.Ф. Шостаковским [5]:



В составе винилалкиловых эфиров $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$ со стороны алкокси группы проявляется (+M) мезомерный эффект, что усиливает нуклеофильное свойство двойной связи и повышает стабильность, образующегося карбкатиона. По этой причине ПВЭ охотно полимеризуются по катионному механизму в присутствии минеральных кислот или электроноакцепторных катализаторов [8; 9]. А в присутствии обычных радикальных инициаторов образование гомополимеров ПВЭ идет очень незначительно, и образуются в основном олигомеры [7].

Высокомолекулярные гомополимеры ПВЭ могут быть получены методом радиационной полимеризации [10-16]. При этом скорость поли-

меризации зависит от содержания следов воды в образце мономера. Присутствие воды в мономере снижает скорость реакции полимеризации, что, по мнению авторов [10], связано с образованием катион-радикалов, которые в сыром образце мономера быстро взаимодействуют с молекулами воды.

Хотя ПВЭ проявляют низкую реакционную способность в реакциях радикальной гомополимеризации, они легко сополимеризуются со многими другими мономерами в присутствии радикальных инициаторов. Исследованию закономерностей радикальной сополимеризации ПВЭ с другими мономерами посвящены работы М.Ф.Шостаковского и А.М.Хомутова [17-21], Б.А.Жубанова, Е.М.Шайхутдинова и З.С.Нуркеевой с сотрудниками [7; 22-31].

В монографии [7] обобщены исследования радикальной гомо- и сополимеризации ПВЭ, проведенные в период 50÷85 годы прошлого столетия. Представлены сведения о реакционной способности винилалкиловых и винилариловых эфиров при радикальной сополимеризации их с другими мономерами. На основании анализа литературных данных сделаны следующие заключения [7]:

1. В отличие от простых эфиров гликолей и этаноламинов винилариловые и винилалкиловые эфиры хорошо полимеризуются по катионному механизму.

2. ПВЭ обладают низкой реакционной способностью в радикальной гомополимеризации. При этом активность винилалкиловых эфиров меньше, чем простых виниловых эфиров, содержащих две или три двойные связи. Некоторые ПВЭ легко полимеризуются в присутствии серы. Гомополимеры с высокой молекулярной массой могут быть получены методом радиационной полимеризации ряда ПВЭ.

3. ПВЭ легко вступают в реакцию радикальной сополимеризации со многими мономерами и в большинстве случаев они проявляют низкую активность, чем сомомеры.

4. Наиболее общей закономерностью для ПВЭ является уменьшение скорости сополимеризации и ММ сополимеров по мере возрастания их доли в исходной смеси.

5. Для ПВЭ характерно явление предела полимеризации, т.е. замедление, а затем и полное прекращение реакции по мере израсходования сомономеров.

6. При сополимеризации ПВЭ с акрилатами и метакрилатами скорость реакции и ММ сополимеров чаще всего уменьшаются в гомологическом ряду акрилатов и увеличиваются с ростом числа метиленовых групп метакрилатов.

7. В отличие от винилалкиловых эфиров, при радикальной сополимеризации виниловых эфиров гликолей и этаноламинов, а также винилглицидиловых эфиров возможна сшивка макромолекул за счет побочных реакций между функциональными группами мономеров.

В данной статье рассмотрены работы, посвященные синтезу (со)полимеров на основе ПВЭ, и выполненные начиная с конца прошлого столетия.

Авторами [32-45] методом γ -инициированной (со)полимеризации получен широкий круг новых полимеров анионного, катионного и амфотерного типов на основе гидрофильных (виниловый эфир этиленгликоля (ВЭЭГ), виниловый эфир диэтиленгликоля (ВЭДЭГ), виниловый эфир моноэтаноламина (ВЭМЭА)) и гидрофобных (винилбутиловый эфир (ВБЭ), винилізобутиловый эфир (ВиБЭ)) ПВЭ. В частности в [37] осуществлен синтез новых рН-чувствительных водорастворимых и водонабухающих полимеров при γ -инициированной сополимеризации ВБЭ и ВиБЭ эфиров с акриловой кислотой (АК) в этаноле. В качестве источника γ -излучения использована установка Co^{60} «МРХ- γ -25М. Установлено, что в мономерных смесях АК является более реакционноспособным мономером по сравнению с винилалкиловыми эфирами (ВАЭ). Например, константы сополимеризации мономеров следующие:

$$r_1(\text{ВБЭ})=0,01 \text{ и } r_2(\text{АК})=5,12;$$

$$r_1(\text{ВиБЭ})=0,01 \text{ и } r_2(\text{АК})=5,65.$$

По этой причине сополимеры, получаемые в ходе реакции сополимеризации, обогащаются звеньями АК по сравнению с составом исходной мономерной смеси и содержание ПВЭ в составах сополимеров не превышает 50 %. С увеличением содержания ВАЭ в исходной мономерной смеси наблюдается заметное снижение общего выхода сополимеров. Уменьшение выхода сополимера в среднем на 10-20 мас. % происходит также при переходе от ВБЭ к ВиБЭ.

Низкая активность ВАЭ в реакции радикальной сополимеризации, согласно [35], обусловлена выраженными электронодонорными свойствами их винильной связи. А меньшая реакционная

способность ВиБЭ связана с изостроением его алкильного заместителя, который обладает большим положительным индуктивным эффектом по сравнению с радикалом нормального строения, что увеличивает электронодонорные свойства двойных связей ВиБЭ и снижает их активность в реакциях присоединения к свободным радикалам.

Установлено также, что из-за значительного различия констант сополимеризации исходных мономеров в ходе реакции образуются в основном композиционно неоднородные сополимеры АК-ВАЭ благодаря изменению концентраций сомономеров в реакционной смеси с конверсией. При этом сополимеры с минимальной неоднородностью образуются в условиях избытка малоактивного компонента ВАЭ при конверсиях, не превышающих 10 %.

На ранних стадиях сополимеризации образуются макроцепи, обогащенные звеньями более активной АК, а по мере ее расходования сополимеры обогащаются гидрофобными фрагментами винилалкилового эфира.

Новые полимерные гидрогели (ПГ) на основе ПВЭ гликолей и аминокспиртов получены авторами [34; 36; 38; 41; 43] методом γ -инициированной трехмерной полимеризации в присутствии сшивающего агента (СА). При этом в качестве СА были использованы вещества с различной активностью:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$
дивиниловый эфир диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ) [41; 43],

$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_2-\text{C}=\text{O}$
 N,N' -бис(2-винилоксиэтил)мочевина (БМ) [38],

$[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2]_2$
 N,N' -бис(2-винилоксиэтил)этиленуретан (БЭУ) [38] и

$\{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}[\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2]_x\}_n$
аллилоксиэтилцеллюлоза (АОЭЦ), $M \approx 50000$ [38].

Установлено, что во всех случаях применения указанных СА с ростом дозы облучения увеличивается выход гель-фракций ПВЭЭГ. А при применении ДВЭДЭГ, БМ и БЭУ в качестве СА с ростом дозы облучения (Д) и концентрации СА наблюдается также увеличение модуля упругости ПВЭЭГ, а величина равновесной степени набухания (α) гидрогеля при этом снижается. При

чем различия в структуре СА с близкими по активности винильными группами, ответственными за образование поперечных связей в сетках, не оказывает заметного влияния на особенности структурообразования в ПГ.

В отличие от других СА, при применении БАА в качестве сшивающего агента обнаруживаются аномальные зависимости степеней набухания и сшивания гидрогеля (n_c) ПВЭЭГ от дозы облучения. А именно, с ростом дозы облучения зависимость α -Д проходит через максимум, а зависимость n_c -Д, соответственно, через минимум. Такие аномальные эффекты обусловлены [38] особенностями трехмерной сополимеризации при существенной разнице в активности мономера и СА. БАА, как более активный СА, расходуется при малых конверсиях, что приводит к формированию плотно сшитой сетки с низким α и высокими n_c . По мере исчерпания БАА скорость полимеризации уменьшается и образуется слабо сшитая сетка ПВЭЭГ. α при этом возрастает до некоторого максимального значения, а n_c падает до минимума. Далее с ростом дозы облучения начинают доминировать процессы сшивания в структуре слабо сшитых сеток ПВЭЭГ, что сопровождается снижением степени набухания и увеличением степени сшивания.

В присутствии АОЭЦ ($M \approx 50000$), как СА полимерной природы, выход гель-фракций ПВЭЭГ увеличивается также с ростом концентрации сшивающего агента. При этом равновесное набухание ПГ различным образом зависит от условий синтеза – уменьшается с ростом дозы облучения и существенно возрастает с повышением концентрации СА, в отличие от других рассмотренных СА. Обнаружено также, что использование АОЭЦ как СА позволяет получать ПГ неионного типа с высокими параметрами набухания (свыше 100 г/г), более характерными для полиэлектролитных сеток.

Авторами [4] методом γ -инициированной сополимеризации осуществлен синтез стимул-чувствительных новых растворимых и сшитых сополимеров катионного типа на основе ВЭЭГ, ВБЭ и ВЭМЭА. Изучено влияние различных факторов (рН, температура и ионная сила) на набухающее поведение катионных сетчатых сополимеров. Показано, что выход сополимеров уменьшается с увеличением содержания ВЭМЭА в исходной мономерной смеси, что можно объяснить

малой активностью данного мономера в реакциях радикальной полимеризации из-за наличия первичной аминогруппы.

Обнаружена нижняя критическая температура растворения (НКТР) для линейных сополимеров ВЭЭГ-ВБЭ-ВЭМЭА, что обусловлена способностью макромолекул к гидрофобным взаимодействиям, усиливающимися с повышением температуры [50]. При этом с уменьшением pH среды наблюдается увеличение значений НКТР, что подтверждает катионную природу сополимера: в области кислых pH происходит протонирование аминогрупп макромолекул сополимера и в результате этого повышается его растворимость, соответственно возрастает НКТР.

При росте ионной силы водных растворов, наоборот, наблюдается снижение НКТР, что связано с ухудшением термодинамического качества растворителя, а также подавления полиэлектролитного эффекта.

Сшитые сополимеры ВЭЭГ-ВБЭ-ВЭМЭА были получены путем трехмерной γ -инициируемой радикальной полимеризации в присутствии ДВЭДЭГ как сшивающего агента в массе. Показано, что увеличение концентрации ВБЭ в исходной смеси приводит к снижению выхода полимера и увеличению сорбционной способности гидрогелей к воде и изопропанолу.

Изучением влияния pH среды и температуры обнаружено, что при изменении pH в интервале 2,6÷4,2 наблюдается резкая контракция гидрогеля ВЭЭГ-ВБЭ-ВЭМЭА, что связано с его катионной природой. А при повышении температуры наблюдается монотонное сжатие образцов в связи с усилением гидрофобных взаимодействий.

В работе [4] была проведена модификация стимул-чувствительных свойств гидрогелей ВЭЭГ-ВБЭ-ВЭМЭА анионным поверхностно-активным веществом (ПАВ) – додецилсульфатом натрия (ДДСNa). Установлено, что образец гидрогеля, помещенный в водный раствор ДДСNa в равновесно-набухающем состоянии, сначала подвергается резкой контракции во времени, а затем набухает с восстановлением исходной степени набухания. Коллапс образцов гидрогелей, наблюдаемый на начальных стадиях, по мнению авторов, обусловлен образованием комплексов с анионным ПАВ посредством электростатических взаимодействий. Последующее набухание

связано с дополнительной сорбцией ПАВ сеткой за счет гидрофобных взаимодействий с последующей перезарядкой гидрогеля.

Авторы работы [51] методом γ -радиационной сополимеризации ВЭЭГ и ВЭМЭА синтезировали новые водорастворимые и водонабухающие катионные сополимеры. Установлено, что согласно кинетическим данным и константам сополимеризации реакционная способность ВЭМЭА меньше, чем ВЭЭГ. Из вискозиметрических данных следует, что новые сополимеры обладают катионными свойствами. Что касается трехмерной сополимеризации ВЭМЭА с ВЭЭГ (сшивающий агент ДВЭДЭГ), то с ростом дозы облучения уменьшается равновесная степень набухания и увеличивается плотность сшивки полимерных сеток. Разбавление мономерной смеси водой приводит к резкому ускорению трехмерной сополимеризации и формированию более сшитых структур (активирующее действие воды). Показано, что синтезированные полимерные гидрогели относятся к катионным сеткам и проявляют типичную pH-зависимость.

Закономерность получения новых полимерных гидрогелей на основе ВЭМЭА и малеинового ангидрида (МА) методом трехмерной сополимеризации под действием γ -излучения и в присутствии ДВЭДЭГ в качестве СА изучена в [48]. Обнаружено, что на равновесную степень набухания и модуль упругости значительное влияние оказывают как доза облучения, так и концентрация СА. Плотность сшивания новых полимерных сеток также определяется дозой облучения, значение которой растет с увеличением значений последней.

Показано, что минимальные значения α соответствуют изоэлектрической точке (ИЭТ) полиамфолитных гидрогелей (pH=4.5), где макромолекулы находятся в сжатой конформации. Сдвиг pH в обе стороны от ИЭТ вызывает резкий рост α , связанный с избыточными положительными или отрицательными зарядами на макромолекулярных цепях. Присутствие низкомолекулярных солей приводит к снижению значений α и выравниванию кривых зависимостей α - pH.

Возможность получения одностадийным способом хиноидных окислительно-восстановительных мономеров на основе ВЭМЭА и синтеза полимеров на их основе обсуждена в [52]. В частности показано, что процесс сополимеризации

протекает в мягких условиях: в течение 20-30 мин. при комнатной температуре и применение хинонов различного строения в качестве редокс-агентов и ВЭМЭА позволяет значительно упростить технологию получения, повысить качество и снизить стоимость целевых редокс-полимеров. При этом получаемые полимеры обладают высокой окисляющей способностью, зависящей от строения исходного хинона.

В работе [53] методом радикальной сополимеризации ВЭЭГ и бутилметакрилата (БМА) получены новые сополимеры линейной и сетчатой структуры. Полимерные сетки на основе БМА и ВЭЭГ получены методом трехмерной радикальной сополимеризации в присутствии ВЭДЭГ в качестве СА. Расчет констант сополимеризации показал, что ВЭЭГ ($r_1=0,02$) проявляет значительно меньшую активность по сравнению с БМА ($r_2=4,1$).

Установлено, что с повышением содержания более активного сомономера – БМА – существенно возрастает выход гель-фракции и плотность сшивания полимерных сеток, а равновесная степень набухания при этом заметно снижается.

Исследование термочувствительности новых гидрогелей ВЭЭГ-БМА показало, что полимерная сетка, полученная в условиях большого избытка ВЭЭГ (95 мол. %) в исходной мономерной смеси, характеризуется способностью к непрерывному термоиндуцируемому коллапсу, в то время как при высоком содержании БМА (20 мол. %) в исходной реакционной смеси образующаяся полимерная сетка с повышением температуры практически не изменяет своего объема.

Методом γ -инициированной трехмерной сополимеризации новые рН и термочувствительные анионные полимерные гидрогели на основе сополимеров АК и акрилата натрия с ПВЭ гидрофильной (ВЭЭГ) и гидрофобной (ВБЭ, ВиБЭ) природой получены в работе [54]. Установлено, что полученные ПГ обладают высокими значениями равновесной степени набухания, характерными для полиэлектролитов. При этом значение α можно регулировать концентрацией не только гидрофильных, но и гидрофобных фрагментов в структуре сетки. Для термоиндуцированного коллапса сшитых сополимеров ВЭЭГ-ВБЭ и ВЭЭГ-ВиБЭ обнаружены уменьшение температуры перехода в сколлапсированное состояние и суже-

ние температурного интервала при повышении содержания более гидрофобных звеньев ВиБЭ.

Многокомпонентной сополимеризацией ВЭЭГ, ВБЭ и АК с ДВЭДЭГ в качестве СА синтезированы рН-зависимые термоактивируемые полимерные гидрогели, для которых характерны явление вторичного набухания и осциллирующего изменения объема полимерной сетки.

Возможность применения полимерных гидрогелевых материалов на основе ПВЭ гликолей в медицине отмечена авторами работ [55; 56]. В частности показано, что ПГ на основе ПВЭ гликолей обладают уникальной устойчивостью к биодеструкции в агрессивных средах. Это отличие от известных и применяемых на практике полимерных гидрогелевых материалов объясняется отсутствием в структуре полимеров на основе ПВЭ гликолей легко гидролизующихся химических связей.

Авторами [57] методом трехмерной радикальной сополимеризации ВЭЭГ, БМА и АК в присутствии бифункционального СА – ДВЭДЭГ – получены новые рН и термочувствительные ПГ. Установлено, что с повышением температуры, а также при переходе к средам с более кислыми значениями рН синтезированные гели подвергаются контракции. Показано, что взаимодействие ПАВ катионного и анионного типа – додецил сульфоната натрия (ДДСН) и цитилпиридиний бромида (ЦПБ) – с сополимером ВЭЭГ-БМА-АК характеризуется эффектом дополнительного набухания, что свидетельствует о комплексообразовании дифильных молекул ПАВ с полимерной сеткой. При изменении температуры комплексообразование ПАВ с гелями ВЭЭГ-БМА-АК сопровождается заметной модификацией их стимул-чувствительного поведения.

В работе [58] методом радикальной сополимеризации ВЭЭГ с БМА, гидроксиэтил акрилатом (ГЭАК) и гидроксиэтил метакрилатом (ГЭМАК) получены новые термочувствительные полимерные гидрогели. Показано, что для водорастворимых сополимеров ВЭЭГ-ГЭМАК характерно наличие НКТР в воде, значение которой зависит от состава сополимера. ПГ сополимеров ВЭЭГ-БМА обладают относительно низкой чувствительностью к воздействию температуры, которую удастся регулировать путем введения в структуру полимерных сеток ионогенных звеньев АК. Установлено, что полимерные сет-

ки ВЭЭГ-ГЭМАК проявляют комплекс физико-химических свойств, характерных для типичных термочувствительных гидрогелей.

Новые водорастворимые и водонабухающие сополимеры линейной и сетчатой структуры на основе ВЭЭГ и АА синтезированы авторами [59]. Обнаружено, что в реакции радикальной сополимеризации АА обладает значительно большей активностью по сравнению с ВЭЭГ. Например, при большем содержании (70-90 мол. %) последнего в мономерной смеси в составе сополимера его содержание не превышает 50 мол. %.

Возможность радикальной сополимеризации гидрохлорида ВЭМЭА с МАК в различных растворителях (в массе, диоксане, метаноле и ДМФА) при различных исходных соотношениях мономеров обсуждена в работе [60]. Для изученных систем определены константы сополимеризации, порядок реакции по инициатору и мономеру, суммарная энергия активации процесса. Показано, что природа растворителя существенно влияет на состав сополимера, константы сополимеризации и кинетику процесса. Например, наименьшую активность ВЭМЭА проявляет в метаноле, наибольшую - в массе и ДМФА, что можно объяснить способностью метанола образовывать комплексы с ВЭМЭА путем установления водородных связей.

Новые сополимеры ВЭДЭГ со стиролсульфонатом калия (КССК) получены автором [61] методом радикальной сополимеризации мономеров в водной среде в присутствии $K_2S_2O_8$ в качестве инициатора. Установлено, что образующиеся сополимеры по составу обогащены более реакционноактивным мономером – КССК. Гидродинамические показатели полученных сополимеров свидетельствуют о значительной зависимости конформационного состояния макромолекул от ионной силы раствора, которая обусловлена присутствием в составе полимера мономерных звеньев КССК.

В работе [62] изучена радикальная сополимеризация 1-(3-бутен-1-инил)-циклогексан-1-ола (БЦГ) с ВЭЭГ в ДМСО при различных исходных соотношениях мономеров в присутствии ДАК. Из значений констант сополимеризации установлено, что БЦГ ($r_1=1,77$) является более реакционно активным мономером, по сравнению с ВЭЭГ ($r_1=0,02$). Поэтому радикалы последнего взаимодействуют исключительно с чужим

мономером в отличие от БЦГ, радикалы которого легко взаимодействуют как со своим, так и чужим мономером. Количество БЦГ в сополимерах в зависимости от соотношения мономеров в исходной смеси находится в пределах 56-79 мол. %. Показано, что с увеличением доли БЦГ в исходной смеси мономеров происходит повышение относительной скорости реакции, а с ростом содержания БЦГ в сополимере наблюдается повышение $[\eta]$ растворов сополимеров.

Сополимеры ВЭЭГ с N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом (ДМДААХ) в водной среде [63; 64] и в метаноле [65] получены методом радикальной сополимеризации мономеров в присутствии ПК в качестве инициатора. Установлено, что сополимеризация протекает с образованием сополимеров со статическим распределением мономерных звеньев в макроцепи. При этом значения эффективных констант сополимеризации, определенные методами Майо-Льюиса и Келена-Тюдеша, составили:

$$\begin{aligned} \text{в водной среде } r(\text{ДМДААХ}) &= \\ &= 2,18 \text{ и } r(\text{ВЭЭГ}) = 0,01; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{в метанольной среде } r(\text{ДМДААХ}) &= \\ &= 1,50 \text{ и } r(\text{ВЭЭГ}) = 0,18. \end{aligned}$$

Из этих данных следует, что в реакции радикальной сополимеризации более активным является мономер ДМДААХ и при проведении реакции в водной среде происходит заметное понижение относительной активности ВЭЭГ.

Уменьшение относительной активности ВЭЭГ в водной среде обусловлено образованием прочных водородных связей ВЭЭГ с молекулами воды, что приводит к вытеснению ВЭЭГ из сольватных слоев растущих цепей. Кроме этого, в водной среде понижаются силы электростатического отталкивания ионизированной молекулы ДМДААХ от растущего радикала, оканчивающегося звеном ДМДААХ [63]. В результате этих факторов макроцепь обогащается ДМДААХ по сравнению с процессом сополимеризации этой системы в метаноле.

Из кинетических данных установлено, что природа растворителя практически не влияет на значение эффективной энергии активации (в воде 97,4 кДж/моль [63]; в метаноле 94,9 кДж/моль [64]) и существенно влияет на скорость и порядок реакции сополимеризации ДМДААХ с ВЭЭГ. Начальная скорость и порядок реакции по моно-

меру в водной среде значительно выше, чем в метаноле.

Методом ЯМР-спектроскопии показано, что ДМДААХ вступает в реакцию сополимеризации с ВЭЭГ с участием обеих двойных связей, как в водной среде, так и в метаноле. В результате этой реакции протекает с образованием пирролидониевых циклов в полимерной цепи. Результаты термомеханических испытаний и термического анализа свидетельствуют о том, что сополимер ДМДААХ с ВЭЭГ (состав 0,5:0,5) имеет область высокоэластического состояния: температура стеклования составляет 46°C, температура текучести равна 72°C. Температура начала интенсивного разложения сополимеров лежит выше 200°C.

Как уже было отмечено, простые виниловые эфиры относятся к классу мономеров, плохо вступающих в радикальную сополимеризацию, что не позволяет в широких пределах изменять состав и свойства сополимеров на их основе. В работах Е.Е.Ергожина с сотрудниками [66-77] для повышения реакционной способности двойной связи ВЭМЭА и получения редокс-мономеров в одну стадию осуществлена модификация ВЭМЭА электроноакцепторными заместителями – хинонами различного строения (1,4-бензохиноном (X) и 1,2-нафтахиноном (1,2-НФХ)). Модификация ВЭМЭА хинонами, обладающими сильными электроноакцепторными свойствами, приводит к перераспределению электронной плотности и смещению π -электронных облаков в сторону заместителя. Такое смещение сопровождается уменьшением степени взаимного перекрывания облаков π -электронов двойной связи, снижением энергетических затрат на раскрытие двойной связи ВЭМЭА и ее поляризацию. В результате этого повышается реакционная способность мономера и образующиеся хиноидные производные эфира достаточно легко вовлекаются в радикальную гомо- и сополимеризацию [75].

Исследована радикальная сополимеризация производных ВЭМЭА и X и 1,2-НФХ с акриловой кислотой (АК), 4-винилпиридином (4-ВВП), 2-винилпиридином (2-ВВП), N-ВП и стиролом (Ст). Сополимеризация осуществлена в ДМФА при 68°C в присутствии инициатора ДАК.

В случае сополимеризации с АК установлено, что активность редокс-мономеров – ВЭМЭА-Х-ВЭМЭА, ВЭМЭА-Х и ВЭМЭА-1,2-НФХ – во

всех системах выше активности АК, а образующиеся сополимеры больше обогащены хиноидными производными ВЭМЭА. По активности они располагаются следующим образом: ВЭМЭА-Х-ВЭМЭА > ВЭМЭА-1,2-НФХ > ВЭМЭА-Х.

Изучение реакции сополимеризации дизамещенного производного X и ВЭМЭА (ВЭМЭА-Х-ВЭМЭА) с АК, Ст, 2-ВВП, 4-ВВП и N-ВП показало, что наибольшая конверсия достигается в системе ВЭМЭА-Х-ВЭМЭА-АК и составляет 63,3% при соотношении мономеров 80:20. Со стиролом выход сополимера не превышает 20%. Сополимеры с 4-ВП и N-ВП занимают промежуточное положение: их максимальный выход составляет 27,4 и 31,3% соответственно.

Установлено, что дизамещенная производная ВЭМЭА-Х-ВЭМЭА по отношению к другим винильным мономерам ведет себя по-разному. Если активность редокс-мономера выше активности АК, 4-ВВП и 2-ВВП и образующиеся сополимеры обогащены хиноидными производными ВЭМЭА, то по отношению к Ст и N-ВП он ведет себя несколько иначе: при сополимеризации с N-ВП и Ст он проявляет меньшую активность и образующиеся сополимеры ВЭМЭА-Х-ВЭМЭА – N-ВП и ВЭМЭА-Х-ВЭМЭА – Ст обогащены звеньями N-ВП и Ст, соответственно. При этом установлена более высокая реакционная способность производной ВЭМЭА-Х-ВЭМЭА по отношению к 2-ВВП по сравнению с 4-ВВП [77].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Михантьев Б.И.* Мономеры и высокомолекулярные соединения. Воронеж: ВГУ, 1969. 101 с.
2. *Николаев А.Ф.* Синтетические смолы и пластмассы на их основе. Л.: Химия, 1966. 768 с.
3. *Нуркеева З.С., Мун Г.А.* // Вестн. Каз НУ. Серия химическая. -2003. -№ 2 (30). –С. 32-35.
4. *Кан В.А., Мун Г.А., Нуркеева З.С., Шайхутдинов Е.М.* // Вестн. Каз НУ. Серия химическая. 2001. № 3 (23). С. 19-23.
5. *Шостаковский М.Ф.* Простые виниловые эфиры. - М.: Химия, 1952. 280 с.
6. *Михантьев Б.И.* и др. Некоторые винильные мономеры. -Воронеж: Химия. 1970. 260 с.
7. *Жубанов Б.А., Шайхутдинов Е.М., Осадчая Е.Ф.* Простые виниловые эфиры в радикальной полимеризации. Алма-Ата: Наука, 1985. -160 с.
8. *Шостаковский М.Ф., Богданова А.В.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1950. № 3. С. 321-327.
9. *Богданова А.В.* и др. // Высокомолекул. соедин. 1960. Т. 2. С. 576-580.
10. *Suzuki Y., Shudger A., Konney J.M.* // J. Macromol. Sci. 1977. V(A). 11. P. 115.

11. Goinea A.M., Kohler J., Stannet V. // J. Macromol. Sci. 1977. V(A). 11. P. 99.
12. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988. ...с.
13. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987.
14. Нуркеева З.С., Ергожин Е.Е., Сигитов В.Г., Исанов Р.К. // Изв. АН Каз ССР. Серия химическая. 1990. № 3. С. 47-51.
15. Нуркеева З.С. Водорастворимые и водонабухающие полимеры виниловых эфиров гликолей и аминокспиртов. Автореф. дис. ... доктор. хим. наук. М.: МГУ, 1993. 45 с.
16. Нуркеева З.С., Касаикин В.А., Ивлева Е.М., Дауренбекова Г.Б., Легкунец Р.Е., Сигитов В.Б., Ергожин Е.Е. // Высокомогл. соедин. 1990. Т(Б). 31, № 6. С. 415-418.
17. Шостаковский М.Ф., Хомутов А.М. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1953. № 6. С. 1048-1055.
18. Шостаковский М.Ф., Хомутов А.М. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1955. № 1. С. 133-139.
19. Хомутов А.М. // Высокомогл. соедин. 1969. Т(Б). 11. С. 608-610.
20. Шостаковский М.Ф., Хомутов А.М., Алимов А.П. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1963. № 10. С. 1839-1843.
21. Хомутов А.М. // Высокомогл. соедин. 1963. Т. 5. С. 1121-1126.
22. Шайхутдинов Е.М., Хусаинова С.Х., Жубанов Б.А., Рафиков С.Р. // Препринты Междун. симпозиума по макромогл. химии. Будапешт, 1969. Т. 3. С. 155-156.
23. Шайхутдинов Е.М., Хусаинова С.Х., Жубанов Б.А., Сагындыкова А.Б. // Изв. АН Каз ССР. Серия химическая. 1969. №5. С. 51-56.
24. Шайхутдинов Е.М. // Матер. юбилей. конф., посвящен. 100-летию со дня рождения В.И.Ленина и 50-летия Каз ССР. Алма-Ата, 1970. С. 9.
25. Жубанов Б.А., Шайхутдинов Е.М., Макарская В.И. // В кн.: Химия и хим. технология. Алма-Ата, 1971. Вып. 12. С. 82-89.
26. Шайхутдинов Е.М., Жубанов Б.А., Хусаинова С.Х. // Высокомогл. соедин. 1973. Т(Б). 15. С. 869-870.
27. Шайхутдинов Е.М., Жубанов Б.А., Курманалиев О.Ш. // В кн.: Химия и хим. технология. Алма-Ата, 1971. Вып. 11. С. 93-96.
28. Шайхутдинов Е.М., Шаяхметов Ш.Ш., Хусаинова С.Х. // В кн.: Химия и хим. технология. Алма-Ата, 1972. Вып. 13. С. 38-43.
29. Шайхутдинов Е.М., Жубанов Б.А., Курманалиев О.Ш. // В кн.: Химия ацетилена и технология карбида кальция. Алма-Ата, 1972. С. 181-190.
30. Шайхутдинов Е.М., Раскин Я.Л., Якубов Р.Д., Салихова М.Ф., Курманалиев О.Ш. // Сб. работ по химии. Алма-Ата, 1972. Вып. 2. С. 92-99.
31. Шайхутдинов Е.М. Исследование в области радикальной сополимеризации простых виниловых эфиров с некоторыми виниловыми мономерами. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Алма-Ата, 1975. 58 с.
32. Нуркеева З.С., Шайхутдинов Е.М., Сеитов А.З., Сайкиева С.Х. // Высокомогл. соедин. Серия А. 1987. Т. 29, № 5. -С. 932-937.
33. Нуркеева З.С., Голубев В.Б., Мун Г.А., Шалтыкова Д.Б., Сигитов В.Б., Ергожин Е.Е. // Высокомогл. соедин. Серия Б. 1990. Т. 31, № 11. С. 874-878.
34. Нуркеева З.С., Ергожин Е.Е., Сигитов В.Б., Исанов Р.К. // Изв. АН Каз ССР. Серия химич. 1990. № 3. С. 47-51.
35. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Golubev V.B. // Macromol. Chem. 1991. V. 193. P. 1117-1122.
36. Нуркеева З.С., Хазренова Г.Г., Сигитов В.Б. // Высокомогл. соедин. 1992. Т(Б). 34, № 11. С. 62-66.
37. Мун Г.А., Нуркеева З.С., Нам И.К. // Вестн. КазГУ. Серия химич. 1998. № 12 (4). С. 43-48.
38. Мун Г.А., Нуркеева З.С., Ермухамбетова Б.Б., Абдыкалыкова Р.А., Шайхутдинов Е.М. // Вестн. КазГУ. Серия химич. 1998. № 12 (4). С. 58-63.
39. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Koblanov S.M., Yermukhambetova B.B., Abdylalykova R.A., Khutoryanskiy V.V. // Radiat. Phys. Chem. 2002. V. 64, N 1. P. 9-12.
40. Shaikhutdinov E.M., Nurkeeva Z.S., Ermukhambetova B.B., Mun G.A. // Докл. НАН РК. 1994. № 5. С. 50-54.
41. Шалтыкова Д.Б. Механизм образования и структура полимерных гидрогелей виниловых эфиров гликолей. Дисс. канд. хим. наук. Алматы, 1996. 109 с.
42. Нуркеева З.С., Мун Г.А., Ермухамбетова Б.Б. // Вестн. КазГУ. Сер. орг. хим. 1996. Вып. 3. С. 86-93.
43. Нуркеева З.С., Мун Г.А., Ермухамбетова Б.Б., Хазренова Г.Г. // Высокомогл. соедин. Серия Б. 1995. Т. 37, № 6. С. 1100-1103.
44. Sergaziev A.D., Khutoryanskiy V.V., Kan V.V., Shaikhutdinov E.M. // The 5th Internat. Symp. of Scientists of Turkic Languages Countries on Polymers and Polymer Composites: The 2nd Beremzhanov's Congress on Chemistry and Chemical Technology, Proceedings. Almaty, 6-9 September 1999. -Алматы: Қазақ университеті, 1999. -С. 238-329.
45. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Nam I.K., Karzhaubaeva R.G. // The 5th Internat. Symp. of Scientists of Turkic Languages Countries on Polymers and Polymer Composites: The 2nd Beremzhanov's Congress on Chemistry and Chemical Technology, Proceedings. Almaty, 6-9 September 1999. Алматы: Қазақ университеті, 1999. С. 277-283.
46. Кобланов С.М. Синтез и физико-химические свойства катионных и амфотерных полимеров линейной и сетчатой структуры на основе винилового эфира моноэтаноламина: Дис. канд. хим. наук. Алматы: Каз НУ, 2003. 110 с.
47. Жатқанбаев Е.Е., Нуркеева З.С., Мун Г.А., Шайхутдинов Е.М. // Вестн. КазГУ. Сер. химич. 1998. № 12 (4). С. 74-80.
48. Шайхутдинов Е.М., Жатқанбаев Е.Е., Нуркеева З.С., Ушанов В.Ж. // The 5th Internat. Symp. of Scientists of Turkic Languages Countries on Polymers and Polymer Composites: The 2nd Beremzhanov's Congress on Chemistry and Chemical Technology, Proceedings. Almaty, 6-9 September 1999. Алматы: Қазақ университеті, 1999. С. 201-205.
49. Мун Г.А. Гидрофильные полимеры простых виниловых эфиров линейной и сетчатой структуры и интерполимерные комплексы на их основе. Автореф. дис. докт. хим. наук. Алматы: Каз НУ, 1999. 46 с.
50. Пчелин В.А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах. М.: Химия, 1971. 120 с.
51. Mun G.A., Koblanov S.M., Ermukhambetova B.B., Abdylalykova R.A., Burkytbaev G. // The 5th Internat. Symp. of Scientists of Turkic Languages Countries on Polymers and Polymer Composites: The 2nd Beremzhanov's Congress on Chemistry and Chemical Technology, Proceedings. Almaty, 6-9 September 1999. Алматы: Қазақ университеті, 1999. С. 206-210.

52. *Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А., Нуранбаева Б.М.* // Матер. 1-Междун. научн. конф. «Современ. пробл. органич. химии, экологии и биотехнологии». г. Луга. Июнь 2001 г. Луга: Крестьянский гос. ун-т им. Кирилла и Мефодия, 2001. Т. 1. Органич. химия. С. 149-150.
53. *Тазетдинов Д.И., Мун Г.А., Нуркеева З.С., Сарсенгалиев Р.Р.* // Изв. научн.-техн. об-ва «Кахак». 2002. Вып. 6. С. 26-30.
54. *Нуркеева З.С., Мун Г.А., Шайхутдинов Е.М.* // Матер. 3-го Междун. Беремжановского съезда по хим. и хим. технол. г. Усть-Каменогорск, 10-11 сентября 2001. Усть-Каменогорск: ВКГУ, 2001. С. 280-285.
55. *Мун Г.А., Нуркеева З.С., Нам И.К., Хуторянский В.В., Кан В.А.* // Юбил. науч.-практ. конф. АНТОК СНГ. г. Москва, 21-23 июня 2001 г. М.: Президиум РАН, 2001. С. 85-90.
56. *Нуркеева З.С., Шайхутдинов Е.М.* // Сб. тезисов междун. конф. «Синергетика макромолекулярных структур». Г. Ташкент, 2-4 октября 2000г. Ташкент, 2000. С. 42-43.
57. *Дергунов М.А., Тазетдинов Д.И., Архипова И.А., Шайхутдинов Е.М.* // Вестн. Каз НУ. Серия химич. 2003. №2. С. 165-168.
58. *Тазетдинов Д.И., Сарсенгалиев Р.Р., Дергунов М.А., Архипова И.А.* // Вестн. Каз НУ. Серия химич. 2003. № 2. С. 48-53.
59. *Рвайдарова Г.О., Уркимбаева П.И., Мун Г.А.* // Вестн. Каз НУ. Серия химич. 2003. № 2. С. 242-245.
60. *Осадчая Э.Ф., Парецкая Н.А.* // Вестн. Каз НУ. Серия химич. 2003. № 2. С. 204-207.
61. *Елигбаева Г.Ж.* // Поиск. Серия естест. и технич. наук. 2004. № 3. С. 11-13.
62. *Урмашев Б.А., Алиев Н.У.* // The 5th Internat. Symp. of Scientists of Turkic Languages Countries on Polymers and Polymer Composites: The 2nd Beremzhanov's Congress on Chemistry and Chemical Technology, Proceedings. Almaty, 6-9 September 1999. Алматы: Қазақ университеті, 1999. С. 220-224.
63. *Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Садыкова Г.Р., Паришина Л.Н., Трофимов Б.А., Монаков Ю.Б.* // Высокомолекулярное соединение. Серия Б. 2007. Т. 49, № 3. С. 571-576.
64. *Сагитова Д.Р., Садыкова Г.Р., Воробьева А.И.* // Матер. Междун. конфер. молодых ученых по фундамент. наукам «Ломоносов -2006. Химия. Т. 2. 12-15 апреля 2006 г. Москва, 2006. С. 43.
65. *Воробьева А.И., Онина С.А., Мусина И.Д., Колесов С.В., Муслухов Р.Р., Паришина Л.Н., Трофимов Б.А., Монаков Ю.Б.* // Высокомолекулярное соединение. Серия Б. 2004. Т. 46, № 2. С. 364-371.
66. *Никитина А.И., Жунусова Г.Н., Шоинбекова С.А., Мухитдинова Б.А., Ергожин Е.Е.* // Журн. приклад. хим. 2004. Т. 77, Вып. 10. С. 1689-1692.
67. *Нуранбаева Б.М., Никитина А.И., Шоинбекова С.А., Мухитдинова Б.А., Ергожин Е.Е.* // Изв. МОН РК, НАН РК. Серия химич. 2004. № 3. С. 102-106.
68. *Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Жунусова Г.Н.* // Журн. приклад. хим. 2004. Т. 77, Вып. 8. С. 1389-1398.
69. *Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Толеген Г.А., Мухитдинова Б.А., Ергожин Е.Е.* // Химич. журн. Казахстана. 2005. № 2. С.93-99.
70. *Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Нуранбаева Б.М.* // Изв. МОН РК, НАН РК. Серия химич. 2002. № 2. С. 108-114.
71. *Нуранбаева Б.М., Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Бергалиев Е.Ш., Мухитдинова Б.А., Ергожин Е.Е.* // Изв. МОН РК, НАН РК. Серия химич. -2002. -№ 3. -С. 111-115.
72. *Шоинбекова С.А., Нуранбаева Б.М., Никитина А.И., Мухитдинова Б.А., Ергожин Е.Е.* // Изв. МОН РК, НАН РК. Серия химич. 2002. № 4. С. 91-100.
73. *Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А., Нуранбаева Б.М.* // Изв. МОН РК, НАН РК. Серия химич. 2002. № 1. С. 24-27.
74. *Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Нуранбаева Б.М., Мухитдинова Б.А., Ергожин Е.Е.* // Изв. МОН РК, НАН РК. Серия химич. 2002. № 5. С. 51-57.
75. *Шоинбекова С.А.* // Изв. НАН РК. Серия химич. 2004. № 2. С. 86-101.
76. *Бектенов Н.А., Ергожин Е.Е., Базарбаева К.Ж.* // Изв. МОН РК, НАН РК. Серия химич. 2000. № 6. С. 3-8.
77. *Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Толеген Г.А., Мухитдинова Б.А., Ергожин Е.Е.* // Химич. журн. Казахстана. 2007. № 1 (14). С. 18-21.

Резюме

Шолу мақалада жай винил эфирлері негізінде (со)полимерлерді синтездеу әдістері мен олардың қасиеттері қарастырылған.

Поступила 22.04.2008 г.