

*Е.Е.ЕРГОЖИН, А.И. НИКИТИНА, Г.А. ТОЛЕГЕН, С.А.ШОИНБЕКОВА*

## **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА И 1,4-БЕНЗОХИНОНА**

Изучена возможность получения линейных редокс-полимеров на основе винилового эфираmonoэтаноламина и 1,4-бензохинона методом катионной полимеризации. Найдены оптимальные условия и кинетические характеристики реакции.

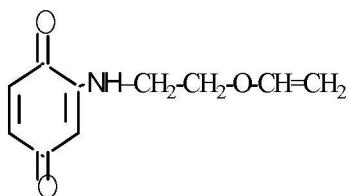
Перспективным классом высокомолекулярных соединений являются окислительно-восстановительные полимеры, с помощью которых можно решать различные задачи гидрометаллургии, водоподготовки, химической промышленности и т.д. [1-3]. В связи с этим актуальна разработка способов синтеза мономеров и полимеров, обладающих окислительно-восстановительными свойствами. Ранее в работах [4-8] установлено, что производные винилового эфира monoэтаноламина и различных хинонов способны с достаточно высокой скоростью всту-

пать в реакции радикальной гомо- и сополимеризации в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты.

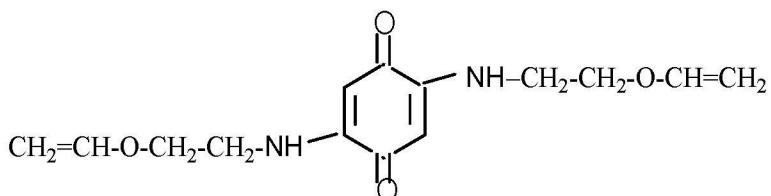
Цель данной работы – исследование возможности катионной полимеризации моно- и дизамещенных производных винилового эфира monoэтаноламина и 1,4-бензохинона.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Мономеры на основе винилового эфира monoэтаноламина (ВЭМЭА) и 1,4-бензохинона получали по методике [9]:



ВЭМЭА-1,4- бензохинон



ВЭМЭА-1,4- бензохинон -ВЭМЭА

Полимеризацию ВЭМЭА-1,4-бензохинон и ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА осуществляли ампульным методом, загружая в нее сначала мономер, ДМФА и соляную кислоту («о.с.ч»,  $d=1.179 \text{ г/см}^3$ ), затем после растворения мономера, - воду. Объемное соотношение  $\text{H}_2\text{O}$  : ДМФА = (0-3) : 1; концентрации HCl и редокс-мономера соответственно 0.04–0.38 моль/л и 10–50 г/л; температура 7–45°C; продолжительность 0.5–5.0 ч. Конверсию мономеров в процессе полимеризации контролировали методом классической полярографии.

Полярограммы снимали на фоне фосфатного буферного раствора с pH 7.4 в 25%-ном ДМФА в терmostатированной ячейке при 25±0.5°C на полярографе ПУ-1, используя ртутный капающий электрод. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Кислород из растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [10], что радикальная гомо- и со-полимеризация простых виниловых эфиров протекает значительно труднее, чем катионная. По химическим свойствам простые виниловые эфиры этаноламинов отличаются от других виниловых эфиров тем, что они проявляют значительно меньшую активность к реакциям, протекающим по ионному механизму. Это объясняется сочетанием в их молекулах кратных связей и двух центров (O и N), способных образовывать одиесные соединения, а также возможностью существования межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей. Представляет интерес выяснить, как изменится активность винилового эфираmonoэтаноламина при введении в его структуру электроноакцепторного заместителя – 1,4-бензохинона, непосредственно связанного с атомом азота.

Установлено [10,11], что реакционная способность простых виниловых эфиров в реакциях, про-

текающих по катионному механизму, повышается в присутствии концентрированных минеральных кислот. Кроме того, имеются сведения об активирующем влиянии воды на ряд мономеров при их полимеризации [12,13]. Поэтому была исследована катионная полимеризация ВЭМЭА-1,4-бензохинон и ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА в зависимости от содержания воды в реакционной среде (рис. 1) и от количества катализатора (рис.2).

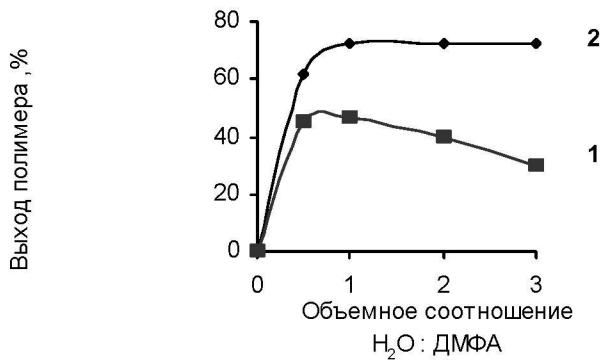


Рис. 1. Влияние воды на выход полимера при катионной полимеризации ВЭМЭА-1,4-бензохинона (1), ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА (2):  $C_{\text{мон.}}=20 \text{ г/л}$ ,  $C_{\text{HCl}}=0.041 \text{ моль/л}$ ,  $T = 21^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 5 \text{ ч}$

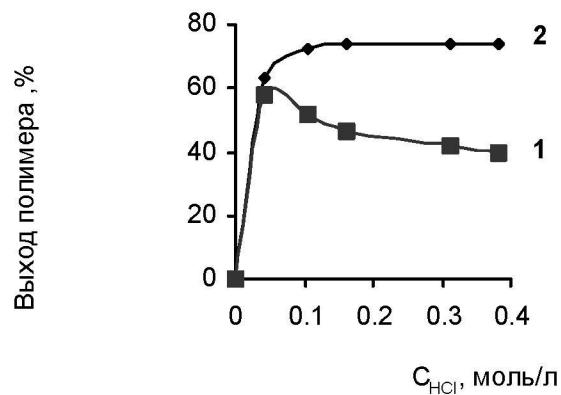


Рис. 2. Зависимость конверсии ВЭМЭА-1,4-бензохинона (1) и ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА (2) в катионной полимеризации от количества катализатора ( $C_{\text{мон.}}=20 \text{ г/л}$ ,  $\text{H}_2\text{O}: \text{ДМФА}=1:1$ ,  $T = 21^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 5 \text{ ч}$ )

Таблица. Кинетические характеристики катионной полимеризации мономеров на основе ВЭМЭА и 1,4-бензохинона

Мономер	T, K	k, с <sup>-1</sup>	lg k	E <sub>акт</sub> , кДж/моль
ВЭМЭА-1,4-бензохинон- ВЭМЭА	280	0.000171	-3.77	
	287	0.000234	-3.63	28.80
	294	0.000302	-3.52	
	294	0.000170	-3.77	42.4
	301	0.000256	-3.59	
	308	0.000372	-3.43	

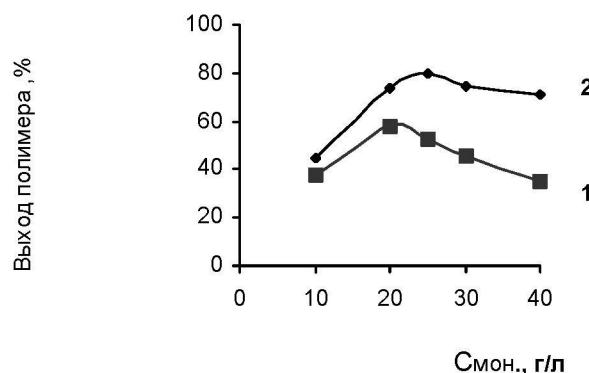


Рис. 3. Зависимость выхода полимера от концентрации ВЭМЭА-1,4-бензохинона (1,  $C_{\text{HCl}} = 0.041$  моль/л,  $\text{H}_2\text{O}$ :ДМФА = 1:1, 21°C,  $\tau = 5$  ч) и ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА (2,  $C_{\text{HCl}} = 0.163$  моль/л,  $\text{H}_2\text{O}$  : ДМФА = 3 : 1,  $T=21^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 5$  ч) при катионной полимеризации

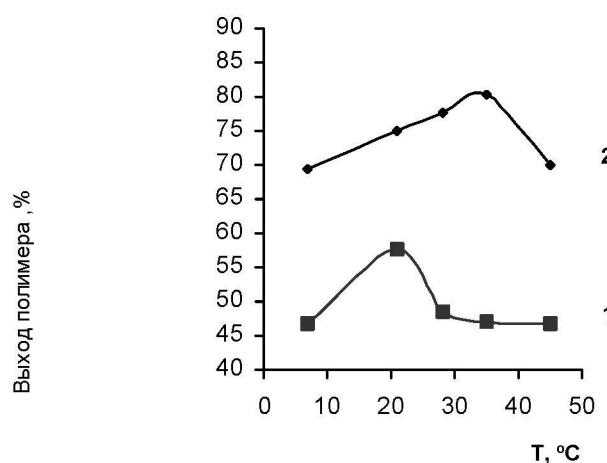


Рис. 4. Влияние температуры на конверсию ВЭМЭА-1,4-бензохинона (1,  $C_{\text{мон.}} = 20$  г/л,  $C_{\text{HCl}} = 0.041$  моль/л,  $\text{H}_2\text{O}$ :ДМФА=1:1), и ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА (2,  $C_{\text{мон.}} = 25$  г/л,  $C_{\text{HCl}} = 0.163$  моль/л,  $\text{H}_2\text{O}$  : ДМФА = 3 : 1,  $\tau = 5$  ч) в процессе катионной полимеризации

Добавление воды в реакционную систему до объемного соотношения  $\text{H}_2\text{O}$  : ДМФА = 1 : 1 повышает выход полимеров (рис.1), при дальнейшем увеличении содержания воды для мономера ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА он остается постоянным и незначительно уменьшается для

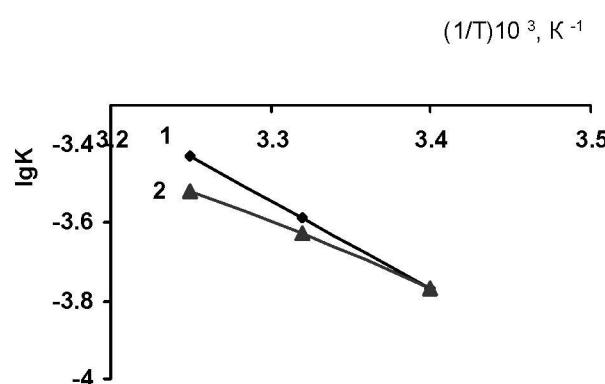


Рис.5. Зависимость логарифма константы скорости катионной полимеризации мономеров ВЭМЭА-1,4-бензохинон (1) и ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА (2) от 1/T

ВЭМЭА-1,4-бензохинон. В ДМФА, т.е. в отсутствие воды, в тех же условиях реакция не идет. Аналогичное катализирующее действие оказывает введение в реакционную смесь концентрированной соляной кислоты (рис. 2). Повышение выхода полимера на основе ВЭМЭА-1,4-бензохинон наблюдается при увеличении концентрации HCl в растворе до 0.04 моль/л. Использование больших количеств кислоты нежелательно, т. к. при этом выход полимера снижается на 18 %. Для ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА установлено, что выход полимера увеличивается при повышении концентрации соляной кислоты до 0,16 моль/л и далее не изменяется. Из зависимостей выхода полимера от концентрации мономера и температуры процесса (рис.3, 4) следует, что катионная полимеризация ВЭМЭА-1,4-бензохинон лучше протекает при его концентрации в растворе 20 г/л и комнатной температуре 21°C, а оптимальными условиями катионной полимеризации ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА являются: концентрация мономера 25 г/л и температура 35°C (выход полимера составляет 80,2%).

Из кинетических зависимостей был установлен первый порядок реакции по концентрациям

мономеров [14], по соответствующему уравнению были рассчитаны константы скорости реакции при различных температурах и из полученных зависимостей Аррениуса (рис.5) найдены энергии активации реакции (таблица).

Как показывают данные таблицы, катионная полимеризация ВЭМЭА-1,4-бензохинон характеризуется гораздо меньшей величиной энергии активации (28.80 кДж/моль), чем радикальная (76.71 кДж/моль [4]), т.е. инициирование данного процесса кислотой облегчает реакцию. Мономер ВЭМЭА-1,4-бензохинон-ВЭМЭА также является довольно активным в катионной полимеризации. Его повышенная реакционная способность по сравнению с исходным виниловым эфиром моноэтаноламина обусловлена, вероятно, введением в его структуру электроноакцепторного заместителя – 1,4-бензохинона.

Полученные методом катионной полимеризации редокс-полимеры представляют собой плавкие и растворимые в ДМФА, этаноле и некоторых других органических растворителях порошкообразные вещества вишневого цвета. Следовательно, они имеют линейную или слабо разветвленную структуру.

Таким образом, на основании проведенных исследований показано, что мономеры на основе ВЭМЭА и 1,4-бензохинона способны полимеризоваться по катионному механизму. Данный процесс в отличие от радикальной полимеризации обладает рядом преимуществ, которые приводят к энерго- и ресурсосбережению, поскольку снижаются температура процесса и расход ДМФА, исключается стадия осаждения полимера водой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кассиди Г.Дж., Кун К.А. Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры). Л.: Химия, 1967. 272 с.
2. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А. Редоксиониты. Алма-Ата: Наука, 1983. 288с.
3. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А. Окислительно-восстановительные ионообменники. Алматы : РИО ВАК РК, 2000. 221 с.
4. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Нуранбаева Б.М.// Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. 2002. №2. С. 108–114.
5. Шоинбекова С.А. Радикальная сополимеризация новых редокс-мономеров с некоторыми винильными соединениями // Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. 2004. № 2. С. 86–102.
6. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Жунусова Г.Н. // Журн. прикл. химии. 2004. Т.77. Вып. 8. С. 1389–1391.
7. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Нуранбаева Б.М., Жунусова Г.Н. // Хим. журн. Казахстана. 2004. №2. С. 29 –35.
8. Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Нуранбаева Б.М., Мухитдинова Б.А., Ергожин Е.Е. // Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. 2002. №4. С. 91–100.
9. Пат. 8813 РК. Производные винилового эфира моноэтаноламина с окислительно-восстановительными группами для синтеза редоксионитов / Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А. опубл. 15.05.03, Бюл. № 4.
10. Жубанов Б.А., Шайхутдинов Е.М., Осадчая Э.Ф. Простые виниловые эфиры в радикальной полимеризации. Алма-Ата: Наука, 1985. 160 с.
11. Михантьев Б.И., Михантьев В.Б., Лапенко В.Л., Воинова В.К. Некоторые винильные мономеры. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1970. 260 с.
12. Кабанов В.А., Зубов В.Т., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 256 с.
13. Шайхутдинов Е.М., Курманалиев О.Ш., Тульбаев Ш.С., Ермагамбетов М.Е. Влияние воды на радикальную полимеризацию 2,5-диметил- и 1,2,3- trimetil-4-винилэтинилпиперидолов-4 // Высокомолекулярные соединения. 1979. Т.21(Б). №1. С.67-63.
14. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколонян Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978. 320 с.
15. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.-Л.: Химия, 1966. 768 с.

#### Резюме

Катиондық полимерлену әдісімен моноэтаноламин-нің винилдік эфирі мен 1,4-бензохинон негізіндегі сыйықты редокс-полимерлер алуы зерттелген. Үрдістің оң-тайлы жағдайлары мен кейбір кинетикалық сипаттамалары табылды.

*Институт химических наук  
им. А.Б. Бектюрова,  
г. Алматы*

Поступила 5.05.2008 г.