Калязина Оксана Викторовна. Особенности радикальной сополимеризации поли-N, N-диметил-N, N-диаллиламмоний хлорида с виниловыми и аллиловыми мономерами : диссертация... кандидата химических наук : 02.00.06 Москва, 2007 104 с. РГБ ОД, 61:07-2/421

МОСКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА

**61:07-2/421**

На правах рукописи

КАЛЯЗИНА ОКСАНА ВИКТОРОВНА

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

ПОЖ-НЫ-ДИМЕТИЛ-Ы,Ы-ДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА

С ВИНИЛОВЫМИ И АЛЛИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки РФ,

доктор химических наук, профессор Грицкова Инесса Александровна

МОСКВА 2007

**СОДЕРЖАНИЕ**

Введение 3

1. Литературный обзор 5

1. Особенности радикальной полимеризации диаллильных четвертичных аммониевых соединений 5
2. Особенности радикальной сополимеризации акриламида и его производных 9
3. Особенности радикальной сополимеризации итаконовой кислоты 19

2. Экспериментальная часть 27

1. Реагенты 27
2. Синтез г4,>1-диметил-М,Ы-диаллиламмоний хлорида и его полимеризация 28
3. Кинетические измерения при полимеризации 30
4. Выделение и очистка полимеров 31
5. Измерение относительной вязкости мономеров 31
6. Измерение характеристической вязкости полимеров 31
7. Методы исследования и методики эксперимента 32
8. Определение содержания звеньев поли-М,Ы-диметил-Ы,Ы-диаллиламмоний хлорида в составе сополимеров 32
9. Определение содержания звеньев итаконовой кислоты в составе сополимеров 33
10. ЯМР-спектроскопия 36
11. Радикальная сополимеризация поли- Ы,М-диметил-г4,М-диаллиламмоний хлорида с акрил амидом 37
12. Радикальная сополимеризация поли- Ы,К-диметил-М,Ы-диаллиламмоний хлорида с N-изопропилакриламидом 65
13. Радикальная сополимеризация поли-Щ^-диметил-МДЧ-диаллиламмоний хлорида с итаконовой кислотой 77
14. Практически полезные свойства синтезированных полимеров 88

6.1. Исследование флокулирующей способности сополимеров поли-^И-  
диметил-Ы^-диаллиаммоний хлорида с акриламидом. 88

6.2. Определение возможностей очистки стоков от фтора и нитратов с  
использованием сополимеров на основе ПДМДААХ и акриламида. 91

Выводы 92

Приложение 93

Литература 98

**ВВЕДЕНИЕ**

Химия водорастворимых полимеров (полиэлектролитов) привлекает внимание ученых уже в течение довольно длительного времени. Начиная с 60-х годов прошлого столетия исследования в области синтеза и применения полиэлектролитов, используемых главным образом в нефтяной, бумажной, текстильной промышленностях и в процессах очистки сточных вод и водоподготовки, представляют интерес не только с научной, но и с экономической точки зрения для многих компаний **[1].** В последние годы благодаря разработке новых технологий в данных областях возникла необходимость получения новых и модификации уже известных полиэлектролитов, которые обладали бы заданными свойствами. Это связано с тем, что применение разработанных ранее материалов сопровождается рядом сложностей, не позволяющих в полном объеме решить проблемы, возникающие в современных технологических системах.

В ряду материалов, используемых в настоящее время для указанных целей, наиболее широкое распространение получили сополимеры на основе акриламидов, в том числе ионогенные сополимеры с заряженными функциональными группами (катионными и анионными) и сополимеры, имеющие в своем составе гидрофильные и гидрофобные группы.

Большой интерес представляют, в частности, сополимеры с заряженными функциональными группами катионной природы. Среди них особое место занимают сополимеры, содержащие звенья диаллильных четвертичных аммониевых соединений, которые вносят заряд непосредственно в основную цепь сополимера, что обеспечивает высокую плотность заряда и выгодно отличает их от других сомономеров катионной природы, заряд которых находится на ответвлениях основной цепи.

К настоящему времени проведен ряд исследований, касающихся полимеризации и сополимеризации диаллильных четвертичных аммониевых соединений **[2-20].** Эффективность применения таких полимеров определяется не только их высокой молекулярной массой, но в значительной степени зависит и от содержания положительно заряженных функциональных групп в полимерной цепи. Однако различная реакционная способность виниловых акриламидных мономеров и диаллильных четвертичных аммониевых солей не позволяет получать сополимеры с высоким содержанием последних. Для устранения этого недостатка нами

предлагается проведение радикальной сополимеризации акриламида с nofln-N,N-диметил-Ы,"Ы-диаллиламмоний хлоридом (ПДМДААХ) в качестве макромономера. Возможность проведения этой реакции определяется наличием концевых двойных связей в макромолекулах ПДМДААХ. На присутствие таких связей указывали радиохимические данные [18], а позднее это подтвердилось спектроскопией *ЯМ?* 13С [19].

Благодаря указанному выше приему оказывается возможным получение сополимеров ПДМДААХ как с акриламидом, так и с другими виниловыми и аллиловыми сомономерами. Причем, полученные сополимеры могут обладать высоким содержанием положительно заряженных функциональных групп с высокой плотностью заряда и, кроме того, обладают достоинствами, привносимыми вторым сомономером. Так, сомономеры с гидрофобными группами могут привести к получению так называемых «умных» сополимеров, которые обратимо реагируют на различные изменения свойств среды [21,22]. Акриламид придает довольно высокую молекулярную массу полученным сополимерам. Более того, особого внимания заслуживает тот факт, что высокое содержание в сополимере ПДМДААХ, обладающего способностью работать в широком диапазоне рН, в большой степени устраняет недостаток гомополимеров акриламида, склонных к щелочному и кислотному гидролизу, резко ограничивающему возможные области применения полиакриламидов.

Особый интерес в качестве возможного сомономера в рассматриваемой реакции сополимеризации представляет итаконовая кислота, сополимеры которой находят применение в технике, медицине, сельском хозяйстве и в текстильной промышленности [23], а также представляют большой научный интерес благодаря влиянию ее строения на реакционную способность при полимеризации и сополимеризации с виниловыми и аллиловыми мономерами.

Работа посвящена синтезу новых ионогенных сополимеров поли-Ы,К-диметил-НМ-диаллиламмоний хлорида с сомономерами различной природы, изучению их свойств и кинетических особенностей радикальной сополимеризации. Показаны также возможности практического использования полученных сополимеров.

выводы

1 .Синтезированы и идентифицированы сополимеры различного состава поли-  
М^-диметил-МД^-диаллиламмоний хлорида с акриламидом, N-

изопропилакриламидом и итаконовой кислотой.

2.Изучены кинетические особенности реакции радикальной сополимеризации поли-Н'ЬІ-диметил-Т^М-диаллиламмоний хлорида с акриламидом. Определены порядки реакции по мономерам и инициатору.

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

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

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

б.Впервые синтезированы полиамфолиты на основе поли-Ы,М-диметил-М,М-диаллиламмоний хлорида и итаконовой кислоты.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoover, M.F.// J. Macromolec. Sci.-Chem., 1970, A4 (6), p. 1327.
2. Butler, G.B., Crawshaw, A., and Miller, W.L.// J. Amer. Chem. Soc, 1958, 80, pp. 3615-3618.
3. Butler, G.B.// U.S. Patent 3 288 770 (August 12, 1969) to Calgon Corp.
4. Ottenbritte, R.M., Shillady, D.D.// Polymeric Amines and Ammonium Salts (IUPAC)//Ed. By Goethals E.J., Oxford; N. Y, 1980, p. 143.
5. Lancaster, J.E., Baccei, L., Panzer, H.P.// J. Polymer Sci. Polymer Letters, 1976, V. 14, № 9, p. 549.
6. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т., Крапивин A.M., Шрейдер B.A., Кабанов В.А.// Высокомолек. соед., Б, 1982, т. 24, № 6, с. 473.
7. Кабанов В.А., Топчиев Д.А.// Высокомолек. соед., А, 1988, т. 30, № 4, с. 675.
8. Топчиев Д.А., Бикашева Г.Т., Мартыненко А.И., Капцов Н.Н., Гудкова Л.А., Кабанов В.А.// Высокомол. соед., Б, 1980, т. 22, № 4, с. 269.
9. Топчиев Д.А., Бикашева Г.Т., Мартыненко А.И., Капцов Н.Н., Гудкова Л.А., Кабанов В.А. Полимерные амины: синтез мономеров, полимеризация и пути использования в народном хозяйстве. М., 1980, 114 с.
10. Нажметдинова Г.Т. Радикальная полимеризация галоидных солей ^Ы-диалкил-КЫ-диаллиламмония, Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1983.
11. Нажметдинова Г.Т., Шрейдер В.А., Топчиев Д.А., Кабанов В.А.// Изв. АН СССР, сер. хим., 1984, № 5, с. 1024.
12. Бабаев Н.А., Мартыненко А.И., Оппенгейм В.Д., Крапивин A.M., Эфендиев А.А., Топчиев Д.А.// Азерб. хим. журн., 1983, № 4, с. *89.*
13. Голубкова Н.А., Мартыненко А.И., Бабаев Н.А., Нечаева А.В., Эфендиев Н.А., Топчиев Д.А., Кабанов В.А.// Изв. АН СССР, сер. хим., 1986, № 2, с. 485.
14. Кабанов В.А., Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т.// Высокомолек. соед., Б, 1984, т. 26, №1, с. 51.
15. Jaeger, W., Hahn, М., Wandrey, Ch., Seehaus, F., and Reinish, G.// J. Macromolec. Sci.-chem., 1984, A 21 (5), pp. 593-614.
16. Jaeger, W., Trong, L., Philipp, Reinisch, G., Wandrey, Ch. Syntesis and Polycation - Polyanion Interaction of Poly(Dimetyl Diallyl Ammonium

98

Chloride). - N.Y.: Pergamon Press, 1980, pp. 155-161.

1. Negi, Y., Harada, S„ and Ishizuka, 0.// J. Polym. Sci., 1967 Part Al, 5 (8), pp. 1951-1965.
2. Wandrey, Ch., Yaeger, W., Reinisch, G., Hahn, M., Engelhardt, G., Yancke, H., and Ballschuh *DM* Acta Polym, 1981, V. 32, p. 177.
3. Кабанов B.A, Топчиев Д.А, Нажметдинова Г.Т.// Изв. АН СССР, Сер. хим., 1983, №9, с. 2146.
4. Baade, W, Hunkeler, D, and Hamielec, A.E.// Journal of Applied Polymer Science, 1989, V. 38, p. 185.
5. Галаев И.Ю.// Успехи химии, 1995,64 (5), с. 505.
6. McCormic, C.L, Nonaka, Т., and Johnson, C.B.// Polymer, 1988, V. 29, p. 731.
7. Erdener Karadag, Dursun Saraydin, and Olgun Guven// Polymers for Advanced Technologies, V. 8, p. 574.
8. Takahashi, S.// J. Polym. Sci, 1983, 7 (2), 924.
9. Зильберман E.H, Абрамова Л.И, Афоньшин P.H.// Высокомол. соед, 1980, сер. Б, т. 22, №10, с. 774.
10. Громов В.Ф, Хомиковский П.М, Абкин А.Д.// Высокомол. соед, 1970, сер. Б, т. 12, №10, с. 767.
11. Громов В.Ф, Хомиковский П.М, Розанова Н.А.// Высокомол. соед, 1968, сер. Б, т. 10, с. 754.
12. Громов В.Ф, Матвеева A.M., Абкин А.Д. и др.// ДАН СССР, 1968, т. 179, № 2, с. 374.
13. Абрамова Л.И. Полиакриламид, Москва: Химия, 1992.
14. Громов В.Ф, Хомиковский П.М.// Успехи химии, 1979, т. 48, № 11, с. 1943.
15. Shulz, R, Renner, G, Henglein, A. at al.// Macromolec. Chem., 1959, V. 12, p. 20.
16. Громов В.Ф, Матвеева A.M., Хомиковский П.М. и др.// Высокомол. соед, 1967, сер. А, т. 9, №7, с. 1444.