

*На правах рукописи*

**БЕГИЕВА МАДИНА БИЛЯЛОВНА**

**Радикальная полимеризация производных  
N-алкил-N,N-диаллиламинов и исследование свойств  
водорастворимых полимеров на их основе**

02.00.06– высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Нальчик – 2015

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им Х. М. Бербекова.»

Научный консультант: **Малкандуев Юсуф Ахматович**,  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет», проректор

Официальные  
оппоненты: **Заиков Геннадий Ефремович**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБУН «Институт биохимической физики  
им. Н.М.Эмануэля» РАН, руководитель отдела биологической и химической физики полимеров

**Джалилов Абдулахат Турапович**  
доктор химических наук, профессор,  
ГУП «Ташкентский научно-исследовательский Институт  
Химической Технологии», директор

**Дербишер Вячеслав Евгеньевич**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный техниче-  
ский университет», профессор кафедры «Технология вы-  
сокомолекулярных и волокнистых материалов»

Ведущая организация: **ФГБОУ ВПО «Российский химико-  
технологический университет  
им. Д.И. Менделеева», г. Москва.**

Защита состоится «5» июня 2015 г. в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 в Кабардино-Балкарском государственном университете им Х.М. Бербекова по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, зал заседаний диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им Х.М. Бербекова

Автореферат разослан « » 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

**Борукаев Т.А.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Азотсодержащие синтетические полиэлектролиты диаллильной природы играют важную роль в науке, технике, медицине и могут быть использованы в качестве коагулянтов, флокулянтов, структураторов почв, а также для очистки питьевых и сточных вод. Наряду с этим в настоящее время наблюдается новый подъем интереса исследователей к химической модификации лекарственных препаратов природными аминокислотами и соединениями с диаллильными группами для повышения транспортной функции и уменьшения их токсичности. Поэтому синтез новых диаллильных мономеров и полимеров, содержащих функциональные гидрофильные и гидрофобные группы, а также соответствующих полиэлектролитов с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом и кислотно-основными свойствами является весьма **актуальной задачей**.

В связи с этим существенное значение приобретает исследование механизма радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламинов и их протонированных форм при начальных степенях превращения в водных и водно-органических растворах. Разработка способов регулирования подобных реакций может открыть новые возможности для синтеза высокомолекулярных продуктов реакции, т.е. соответствующих полиаминов с достаточно высокими значениями молекулярных масс, что позволит, в свою очередь, рассматривать возможности практического применения этих полимеров в различных областях техники и промышленности.

**Цель работы** – разработка методов синтеза новых ионогенных мономеров диаллильной природы ряда N-алкил-N,N-диаллиламина и (со)полимеров на их основе с регулируемыми свойствами, новых ионогенных водорастворимых полифункциональных мономеров и полимеров на основе производных аминокарбоновых кислот, изучение кинетики и механизма радикальной полимеризации синтезированных мономеров в гомогенных средах, а также изучение особенностей их образования, строения, физико-химических и практически полезных свойств.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Синтезированы и идентифицированы третичные амины ряда диаллильной природы N-алкил-N,N-диаллиламина, где в качестве N-алкильного заместителя были использованы группы: метил, бутил, гептил, додецил.
2. Рассмотрены закономерности радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламина в различных протонодонорных средах.
3. Получены протонированные формы третичных аминов – N-алкил-N,N-диаллиламоний дигидрофосфаты и N-алкилпроизводные аминокарбоновых кислот диаллильной природы.
4. Определены оптимальные условия полимеризации синтезированных мономеров.
5. Исследованы кинетические закономерности и механизмы реакций радикальной полимеризации синтезированных мономеров, установлено влияние природы N-алкильного заместителя на процесс полимеризации, определены значения эффективной константы передачи цепи на мономер и отношения элементарных констант роста и обрыва цепи. Методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектроскопии показано образование полимера циклолинейной структуры при полимеризации производных N-алкил-N,N-диаллиламинов.
6. Изучены реакции радикальной сополимеризации N-алкил-N,N-диаллиламмоний дигидрофосфатов с N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлоридом, а также N-алкилпроизводных аминокарбоновых кислот с винилацетатом и установлены количественные закономерности процессов.
7. Получены и исследованы структуры новых композитов на основе N-алкилпроизводных аминокарбоновых кислот и натриевой формы монтмориллонита.
8. Проведен комплекс исследований по изучению структурных, физико-химических, комплексообразующих, поверхностно-активных свойств и биологической активности полимерных материалов, а также термических характеристик синтезированных композитов.
9. Исследованы практически полезные свойства полученных материалов.

**Научная новизна** заключается в синтезе новых ионогенных мономеров диаллильной природы ряда N-алкил-N,N-диаллиламина, выявлении закономерностей их радикальной полимеризации и разработке способов получения новых водорастворимых полиэлектролитов диаллильной природы на основе этих мономеров. Разработаны способы получения новых мономеров: N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата, N,N-диаллил-N-бутиламмоний дигидрофосфата, N,N-диаллил-N-гептиламмоний дигидрофосфата, N,N-диаллил-N-додециламмоний дигидрофосфата, N,N-диаллиламиноэтановой кислоты, N,N-диаллилизопентановой кислоты, N,N-диаллилизовалериановой кислоты, N,N-диаллилизогексановой кислоты, N,N-диаллилбутандиовой кислоты, а также методом радикальной полимеризации получены новые полимеры на их основе. Проведены систематические количественные исследования закономерностей радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламинов в протонодонорных средах. Изучены кинетические закономерности радикальной полимеризации производных N-алкил-N,N-диаллиламинов в широком диапазоне концентраций мономера и инициатора, температуры и продолжительности реакции в гомогенных средах. Определены значения скоростей инициирования, полимеризации, констант скорости роста и обрыва цепи, эффективных констант передачи цепи на мономер. Исследованы реакции сополимеризации N-алкил-N,N-диаллиламмоний дигидрофосфатов с N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлоридом, N-алкилпроизводных аминокислот диаллильной природы с винилацетатом при малых степенях конверсии.

В целом проведенные исследования открыли возможность получения циклолинейных полимеров с регулируемыми гидрофильно-гидрофобными и кислотно-основными свойствами.

Получены нанокompозиты на основе N-алкилпроизводных аминокислот диаллильной природы и натриевой формы монтмориллонита, физико-механические свойства которых позволяют использовать их в качестве конструкционных материалов.

**Практическая значимость работы.** Показано, что синтезированные целевые продукты могут быть использованы в качестве олигомерных и полимерных поверхностно-активных веществ, флокулянтов, агентов для закрепления красителей на волокне. Поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота и поли-N,N-диаллиламинобутандиовая кислота и сополимеры на их основе обладают эффективными комплексообразующими свойствами, биологической активностью, проявляют высокую чувствительность и оказывают бактерицидное и бактериостатическое действие на различные возбудители внутрибольничных инфекций (штаммы золотистого стафилококка (*S. aureus*), штаммы кишечной палочки (*E. coli*)), в первую очередь на грамположительные бактерии, и являются нетоксичными веществами. Синтезированные (co) полимеры и нанокompозиты могут быть использованы в качестве полимерной матрицы при создании перевязочных средств, так называемых «раневых покрытий», в составе различных моющих средств, в качестве ионообменных и сорбционных материалов для очистки сточных вод, в сельском хозяйстве для предпосевной обработки. Диаллильные производные аминокислот могут быть использованы для достижения хорошей совместимости органического и неорганического компонентов, путем проникновения молекул в пространства между силикатными слоями на поверхности частиц наполнителя.

Приведены результаты по практическому применению этого класса полимеров. Подобные исследования являются актуальными в плане создания научных основ процессов полимеризации этой группы мономеров и выявления возможностей направленного синтеза соответствующих полиэлектролитов.

**Личный вклад автора** заключается в формировании цели и определении задач исследования, в выборе объектов и методов исследования, в экспериментальном и теоретическом обосновании путей их реализации и в непосредственном выполнении исследований, анализе и обобщении полученных результатов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях: Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Казань, 2003), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), IV-VII Междунар. Научно-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2008-2014); 13<sup>th</sup> International Conference «Polymeric Materials-2008» (Germany, Halle/Saale, 2008); 28 Междунар. конф. «Композиционные материалы в промышленности» (Крым, Ялта, 2008); Междунар. научной конф. «Перспектива-2009» (Нальчик, 2009); XIII Междунар. научно-практ. конф. «Современные технологии в машиностроении» (Пенза, 2009); Междунар. научно-технич. конф. «Композиционные строительные материалы. Теория и практика» (Пенза, 2010); VI Междунар. научной конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (Иваново, 2010); IV Международная научно-практическая конференция «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки» (Владикавказ, 2013).

**Публикации.** Основное содержание диссертации изложено в 61 работе, включая 15 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК и 10 патентах на изобретение.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, а также выводов, списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 247 страницах машинописного текста, содержит 33 таблицы, 112 рисунков, список использованной литературы состоит из 217 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Объекты и методы исследования**

Радикальную полимеризацию N-алкил-N,N-диаллиламинов, производных N-алкил-N,N-диаллиламинов и N-алкилпроизводных аминокарбоновых кислот диаллильной природы проводили в концентрированных растворах кислот в интервале концентрации инициатора ( $4 \times 10^{-4}$ – $5 \times 10^{-3}$ ) моль/л в отсутствие кислорода в интервале температур 20–80 °С. Кинетику радикальной

полимеризации синтезированных мономеров изучали дилатометрическим и гравиметрическим методами в широком диапазоне концентрации мономеров и инициатора. В работе использовались физико-химические методы исследования – элементный анализ, УФ-, ЯМР-, ИК-спектроскопия<sup>1</sup>, вискозиметрия, сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения.

Во **введении** обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования. Обсуждаются научная новизна и практическая значимость работы.

## **I. Литературный обзор**

Представлен обзор литературных данных по тематике исследования. Рассматриваются работы, посвященные особенностям синтеза и свойств производных диаллиламинов, алкилированных  $\alpha$ -аминокислот и комплексообразующих свойств производных диаллиламина. Описываются практически полезные свойства и возможные направления практического использования водорастворимых полиэлектролитов на основе производных N-алкил-N,N-диаллиламинов, N-алкилпроизводных аминокарбоновых кислот диаллильной природы.

## **II. Экспериментальная часть**

Описаны методики впервые синтезированного ряда мономеров на основе N-алкил-N,N-диаллиламинов, производных N-алкил-N,N-диаллиламинов и N-алкилпроизводных аминокарбоновых кислот диаллильной природы: N,N-диаллил-N-метиламин (ДАМА), N,N-диаллил-N-бутиламин (ДАБА), N,N-диаллил-N-гептиламин (ДАГА), N,N-диаллил-N-додециламин (ДАДА), N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфат (МГФ), N,N-диаллил-N-бутиламмоний дигидрофосфат (БГФ), N,N-гептил-N-метиламмоний дигидрофосфат (ГГФ), N,N-диаллил-N-додециламмоний дигидрофосфат (ДГФ), N,N-диаллиламиноэтановая кислота (ДААУК), N,N-диаллиламинопропановая кислота (ДААПК), N,N-диаллилизопентановая кислота (ДААВК), N,N-

---

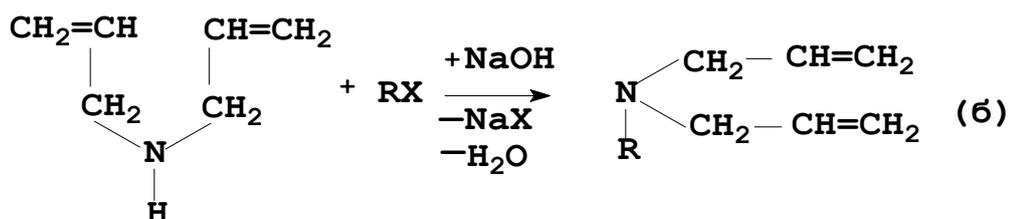
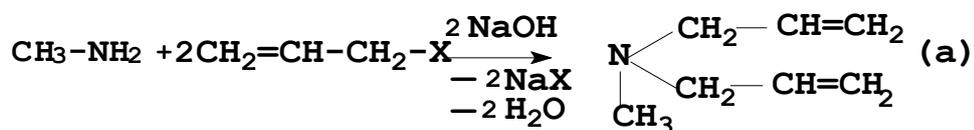
<sup>1</sup> Автор считает своим долгом выразить благодарность всем своим соавторам, сотрудникам ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» и НОЦ «Полимеры и композиты» при КБГУ им. Х.М. Бербекова за оказанную помощь в проведении исследования.

диаллилизогексановая кислота (ДААКК), N,N-диаллилбутандиовая кислота (ДААсК) и полимеров на их основе. Приводятся условия получения, выделения, очистки, методы исследования структуры мономеров и полимеров, методики кинетических исследований при полимеризации мономеров, комплексообразующих и биологически активных свойств поли-N,N-диаллил-аминоэтановой кислоты.

### III. Реакции радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллил-аминов и их производных

В работе были синтезированы мономеры ряда N-алкил-N,N-диаллиламинов (по схеме а и б) и соответствующие поликатионы на основе протонированных форм указанных аминов. Исследованы способы синтеза мономеров диаллильной природы, в молекулах которых содержатся положительно и отрицательно заряженные функциональные группы, путем взаимодействия хлористого аллила с исходными производными карбоновых кислот (по схеме в). Строение и состав синтезированных мономеров и полимеров подтверждены методами ЯМР- $^1\text{H}$ ,  $^{-13}\text{C}$ , ИК- спектроскопии и элементного анализа. Спектры ЯМР были измерены на приборе Bruker DRX500 (500.13 МГц для  $^1\text{H}$  и 125,76 MHz для  $^{13}\text{C}$ ) в  $\text{D}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Химические сдвиги были определены относительно остаточных протонов растворителя.

#### СХЕМА СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ



где R –  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{15}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ;



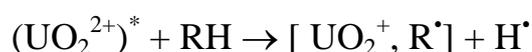
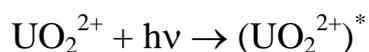
жительность фотополимеризации 7 часов. Из табл. 1 видно, что наиболее высокие значения ММ полимера получены в случае фотополимеризации ДАМА в растворе орто-фосфорной кислоты (86%-й водный раствор) в присутствии ДДУ в качестве инициатора, при этом было установлено, что ММ не зависят от соотношения амин/кислота.

Таблица 1

**Значения реакции фотополимеризации ДАМА в среде минеральных кислот,  
Т = 20 °С, λ ≥ 360 нм**

кислота	соотношение ДАМА/кислота, моль/моль	фотоинициатор	температура, °С	[η], дл/г, 0,1н NaCl
HCl	1:1	ДДУ	20	0,20
	1:2	ДДУ	20	0,15
	1:1	УП	20	0,10
HNO <sub>3</sub>	1:1	ДДУ	20	0,30
	1:2	ДДУ	20	0,27
	1:1	УП	20	0,21
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:1	ДДУ	20	0,80
	1:2	ДДУ	20	0,82
	1:1	УП	20	0,36
	1:1	ДДУ	0	0,96
	1:1	УП	0	0,44

Значения характеристической вязкости получаемых продуктов полимеризации, а также выход полимеров в случае фотополимеризации ДАМА в среде минеральных кислот выше, чем в случае полимеризации в присутствии термических инициаторов (60 °С). При этом следует отметить, что протекание катионной полимеризации исключается, т.к. в отсутствие иницирующей системы реакций полимеризации ДАМА в кислоте не наблюдается. Известно, что соли уранила при поглощении кванта света фотохимически восстанавливаются от U<sup>6+</sup> до U<sup>4+</sup>. При поглощении света ион уранила переходит в возбужденное состояние с образованием промежуточного продукта U<sup>5+</sup>.



Радикальная пара при этом либо гибнет за счет внутриклеточных реакций либо диссоциирует с выходом в объем радикала R<sup>\*</sup>, который инициирует полимеризацию. На скорость фотохимического восстановления иона уранила

$U^{6+}$  до  $U^{4+}$  сильное ингибирующее действие оказывают анионы хлора, слабое ингибирующее действие оказывают нитратные анионы, и не оказывают заметного ингибирующего действия анионы орто-фосфорной кислоты. По всей видимости, это способствовало созданию эффективной иницирующей системы, в результате чего ДАМА способен полимеризоваться с образованием водорастворимого полимера. При этом было замечено, что при фотополимеризации ДАМА в присутствии ДДУ, в растворе орто-фосфорной кислоты выделяемые полимеры приобретают светло-зеленую окраску, что является одним из признаков образования комплексов. Для подтверждения предположения о том, что в анализируемой реакционной среде образуются комплексы с участием фотоинициатора ДДУ, методом УФ-спектроскопии были исследованы водные растворы фотоинициатора, взаимодействие водного раствора ДДУ с ортофосфорной кислотой, а также взаимодействие водного раствора ДДУ ( $c = 1 \times 10^{-6}$  моль/л) с 0,05 молярным раствором N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата (МГФ). Максимум спектра поглощения ДДУ находится в области  $\lambda \sim 400$  нм, при взаимодействии ДДУ с ортофосфорной кислотой максимум спектра поглощения смещается в область  $\lambda \sim 353$  нм, а при взаимодействии водного раствора ДДУ с МГФ максимум спектра поглощения смещается в область  $\lambda \sim 320$  нм. Смещение максимума спектра поглощения в область коротких волн наблюдается при увеличении концентрации мономера. Реакционный раствор при этом приобретает более интенсивную светло-зеленую окраску, что характерно и для выделяемых нами полимеров. В целом эти данные свидетельствуют об образовании в анализируемой системе комплексов с участием инициатора и молекул мономера.

В результате отмеченного комплексообразования должно происходить изменение скорости бимолекулярного обрыва цепи вследствие локального увеличения вязкости в зоне активных центров. Способность ортофосфорной кислоты образовывать комплексы с фотоинициатором, по-видимому, приводит к увеличению времени жизни образующихся макрорадикалов, что и способствует увеличению ММ (молекулярной массы) полимеров. Таким обра-

зом, в результате такого комплексообразования и соответствующего увеличения микровязкости в зоне активного центра, а также влияния стерического “экранирования”  $\text{CH}_2$ -группы в молекуле мономера приводит к затруднению актов деградиционной передачи цепи на мономер, что способствует получению более высоких значений ММ.

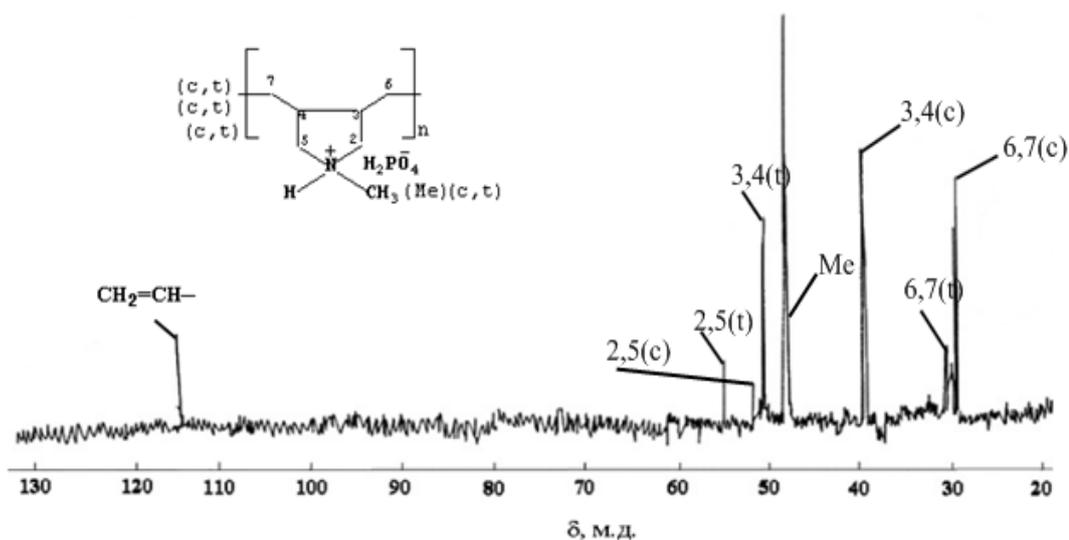


Рис.1. Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ПМГФ в растворе  $\text{D}_2\text{O}$

В спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР полимера отсутствуют сигналы при 135,68 м.д. и 117,49 м.д., характерные для двойных связей мономера, и появляются сигналы характерные для полимера с пирролидиновой структурой соответствующие  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ -группе в области 25–55 м.д., сигналы соответствующие концевым двойным связям полимера в области 115,49 м.д. (рис. 1).

Анализ  $^{13}\text{C}$ -ЯМР полимера свидетельствует о том, что полимеризация протекает по двойным связям диаллильных групп по циклолинейному механизму.

В связи с этим возникает закономерный вопрос – какое влияние будет оказывать увеличение длины N-алкильного заместителя на процесс фотополимеризации?

Для ответа на этот вопрос была проведена реакция фотополимеризации полученных ранее нами N-алкил-N,N-диаллиламинов с различной длиной N-алкильного заместителя в одинаковых условиях.

Было установлено, что увеличение длины углеводородного радикала при атоме азота в молекуле диаллиламина приводит к уменьшению значения характеристической вязкости образующихся полимеров. Результаты фотополимеризации аминов приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты реакции фотополимеризации аминов в орто-фосфорной кислоте. Соотношение амин/кислота=1:1(моль/моль), [ДДУ] =  $4 \times 10^{-4}$  моль/л, T = 20 °С,  $\lambda \geq 360$  нм, продолжительность реакции 7 часов**

Амины	$[\eta]$ , дл/г 0,1н NaCl
N,N-диаллил-N-метиламин (ДАМА)	0,80
N,N-диаллил-N-бутиламин (ДАБА)	0,65
N,N-диаллил-N-гептиламин (ДАГА)	0,60
N,N-диаллил-N-додециламин (ДАДА)	0,10*

\*Значение величины  $[\eta]$  было определено в ТГФ.

Радикальную полимеризацию N,N-диаллиламинокарбоновых кислот осуществляли в водных растворах в условиях радикального инициирования. Условия и результаты полимеризации представлены в табл. 3.

Таблица 3

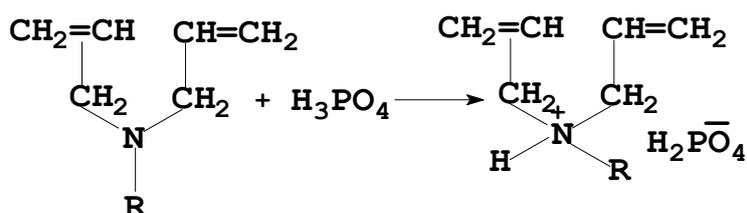
**Результаты реакции радикальной полимеризации N,N-диаллиламинокарбоновых кислот в водных растворах при [M] = 2 моль/л, [ПСА] =  $5 \times 10^{-3}$  моль/л**

мономер [M]= 2 моль/л	T, °С	выход, %	$[\eta]$ , в 0,5н NaCl, дл/г	T, °С	выход, %	$[\eta]$ , в 0,5н NaCl, дл/г
N,N-диаллиламино-этановая кислота	60	54	0,38	75	68	0,35
N,N-диаллил амино-пропановая кислота	60	48	0,25	75	59	0,30
N,N-диаллилизопентановая кислота	60	47	0,22	75	58	0,27
N,N-диаллилизовалериановая кислота	60	52	0,19	75	56	0,28
N,N-диаллил аминобутандиовая кислота	60	58	0,12	75	65	0,25

В отличие от ранее исследованных мономеров диаллильной природы предполагается, что в молекулах присутствует группа  $-\text{COO}^-$ , которая будет оттягивать на себя электронную плотность, в результате чего активируются двойные связи в аллильных группах, за счет чего и вклад деградиционной передачи цепи на мономер уменьшится, повышая эффективную передачу цепи

на мономер.

С целью более подробного рассмотрения особенностей радикальной полимеризации N,N-диаллил-N-алкиламинов в орто-фосфорной кислоте, а также влияния гидрофобных свойств мономера на процесс полимеризации были получены и идентифицированы протонированные соли: N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата (МГФ) и N,N-диаллил-N-додециламмоний дигидрофосфата (ДГФ) состава 1:1 следующей формулы:



где R – CH<sub>3</sub>; C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>.

Указанные мономерные соли обладают различными физическими свойствами, в частности, ДГФ является мономером с ярко выраженной гидрофобностью, обусловленной наличием додецильного заместителя при атоме азота, в отличие от МГФ. Интерес к исследованию кинетических особенностей МГФ и ДГФ также обусловлен и тем, что эти мономеры принадлежат к одному гомологическому ряду.

#### **IV. Кинетические особенности реакции радикальной полимеризации мономеров производных ряда N-алкил-N,N-диаллиламинов**

##### **Кинетические закономерности радикальной полимеризации N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата в водных растворах**

Закономерности гомогенной радикальной полимеризации, инициируемой термораспадом ПСА при 60°C, изучали dilatометрическим методом, а фотополимеризацию, инициируемую фотораспадом ДДУ при 20 °C, изучали гравиметрическим методом в широком интервале концентраций мономера и инициатора в гомогенной водной среде. Установлено, что с увеличением концентрации мономерной соли МГФ (0,25–2,0 моль/л) скорость полимеризации закономерно возрастает. Зависимость скорости полимеризации МГФ от концентрации мономера при полимеризации носит нелинейный характер

(рис. 2а). Этот эффект обусловлен торможением бимолекулярного обрыва цепи при увеличении концентрации мономера. С учетом вязкости мономера логарифмическая зависимость  $\lg v - \lg \{M \times \eta_{\text{отн.}}^{0,5}\}$  имеет вид прямой (рис. 2б), и характеризуется порядком реакции по мономеру, близким к единице ( $n = 1,2$ ) во всем исследованном интервале концентрации (рис. 2). Порядок реакции по инициатору, при постоянной концентрации мономера ( $[MГФ]=0,5$  моль/л) равен единице (рис. 3). Вместе с тем, сам факт наличия зависимости начальной скорости реакции от концентрации мономера (при  $[ПСА] = 5 \times 10^{-3}$  моль/л) означает, что наряду с актами деградиационной передачи цепи на мономер имеют место и акты эффективной передачи цепи на мономер. В противном случае порядок реакции по мономеру был бы равен нулю. С этим согласуется и факт выделения в результате реакции полимеризации олигомерного продукта с характеристической вязкостью  $[\eta] = 0,05-0,07$  дл/г (0,1н NaCl,  $T = 30$  °C). Для определения скорости инициирования ( $V_{\text{инц}}$ ) полимеризацию МГФ проводили в водном растворе с применением малых количеств ингибитора [Ing] 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-4-гидрокси-1-оксила (ТМГО) в интервале концентраций  $[Ing] = (1,0-5,0) \times 10^{-4}$  моль/л. Значение индукционного периода определяли из кинетических кривых зависимости конверсии полимеризации от продолжительности реакции при различных концентрациях ингибитора. Показано, что скорость инициирования  $V_{\text{ин}}$  при полимеризации МГФ в водных растворах практически не зависит от исходной концентрации мономера.

Постоянство отношения  $[Ing]/\tau$  при различных концентрациях ингибитора показывает, что в данных условиях все реакционные цепи реагируют с ингибитором. На основании результатов определения скорости инициирования и скорости полимеризации найдено отношение  $k_p/k_o^{0,5}$  по уравнению общей скорости полимеризации:

$$V_{\text{пол}} = k_p/k_o^{0,5} V_{\text{ин}}^{0,5} [M]$$

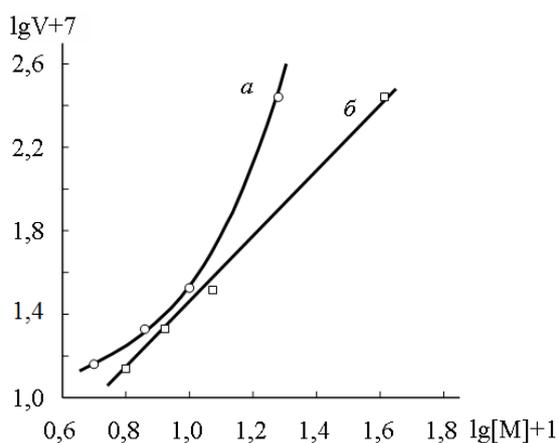


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации МГФ в водном растворе от концентрации мономера

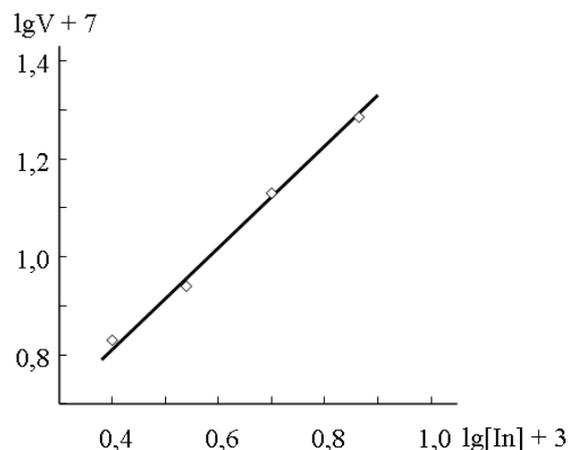


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации МГФ в водном растворе от концентрации инициатора ПСА, концентрация мономера  $[M]=0.5$  моль/л,  $T = 60$  °С

Показано, что кинетический порядок реакции по мономеру при фотополимеризации МГФ ( $[ДДУ] = (3,5-7,5) \times 10^{-3}$  моль/л,  $T = 20$  °С,  $\lambda \geq 360$  нм) равен единице (рис. 4), порядки реакции по фотоинициатору ( $[ДДУ]$ ,  $T = 20$ °С,  $\lambda \geq 360$  нм) были определены для концентрации  $[МГФ] = 1-3,5$  моль/л и находятся в интервале  $n = 0,33-0,47$  (рис. 5). Некоторое занижение порядка реакции по инициатору может быть результатом протекания в системе не только актов бимолекулярного обрыва цепи, но и актов обрыва растущих цепей на первичных радикалах. Зависимость приведенной скорости полимеризации  $V/[M]^2$  от обратной степени полимеризации позволила оценить величину  $S_m = k_{п}/k_{р}$  — эффективной константы передачи цепи на мономер. Данные приведены в табл. 8. Протекание полимеризации МГФ с достаточно высокими скоростями ( $\sim 10^{-4}$  моль/л $\times$ с) и с образованием высокомолекулярных продуктов может быть связано с комплексобразованием полимеризующихся частиц с молекулами фотоинициатора, которое может приводить к “неоднородности” распределения вязкости в исходных реакционных растворах.

В результате такого комплексобразования значение микровязкости в зоне активных центров может быть заметно выше среднего значения вязкости реакционного раствора. Этому дополнительно может способствовать гидрофобность дигидрофосфатных противоионов, присутствующих в исход-

ных мономерных солях, в результате чего может возрасти эффективное время жизни макрорадикалов, резко измениться скорость бимолекулярного обрыва цепи и возрасти вероятность гибели растущих макрорадикалов на первичных радикалах. Эти предположения подтверждаются и фактом некоторого "занижения" порядка реакции по инициатору, и фактом получения продуктов полимеризации в описанных условиях со значением характеристической вязкости  $[\eta] = 0,35-0,62$  дл/г (0.1н NaCl, 30 °С).

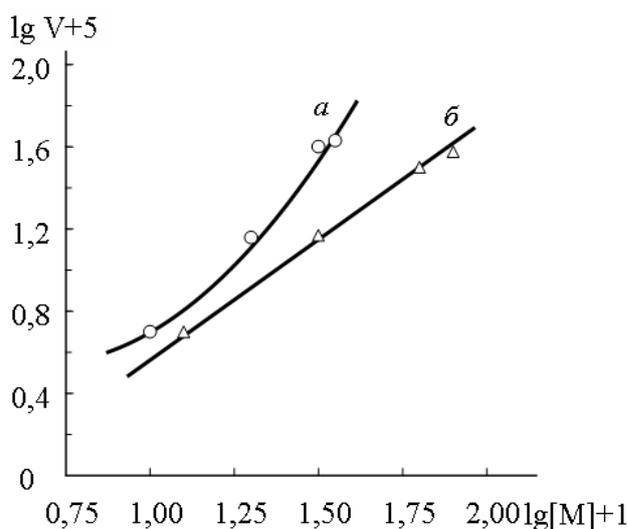


Рис. 4. Зависимость скорости фотополимеризации МГФ от исходной концентрации мономера в водном растворе, фотоинициатор [ДДУ] =  $5,0 \times 10^{-3}$  моль/л; T = 20 °С

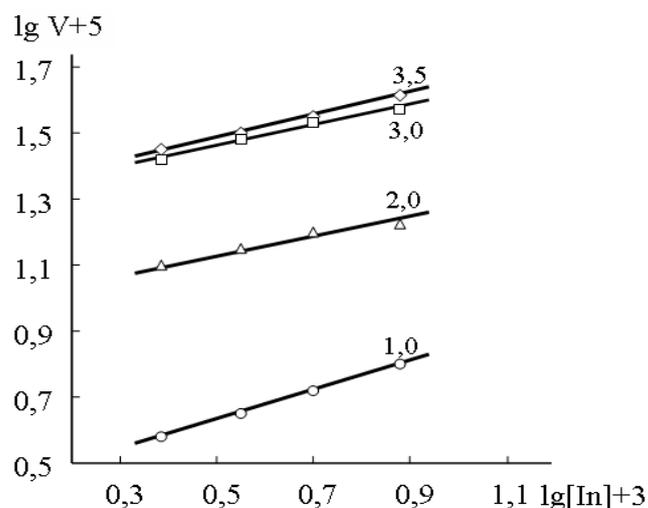


Рис. 5. Зависимость скорости фотополимеризации МГФ в водном растворе от концентрации ДДУ, T = 20 °С. Цифры на прямых – концентрация мономера [M], моль/л

### Полимеризация N,N-диаллил-N-додециламмоний дигидрофосфата в водно-органических растворах

N,N-диаллил-N-додециламмоний дигидрофосфат – мономер, обладающий ярко выраженными гидрофобными свойствами, обусловленными наличием углеводородного заместителя  $C_{12}H_{25}$ . Кинетические закономерности реакции радикальной полимеризации ДГФ, инициируемой термораспадом ПСА при 80 °С и фотораспадом ДДУ при 20 °С в гомогенной водно-диоксановой (1:9) среде были исследованы дилатометрическим методом. Было установлено, что с увеличением концентрации мономера скорость радикальной полимеризации закономерно увеличивается. Зависимость скорости полимериза-

ции от концентрации мономера носит линейный характер как при иницировании полимеризации термораспадом ПСА (рис. 6), так и при фотополимеризации (рис. 7). При этом порядок реакции по мономеру равен 1.

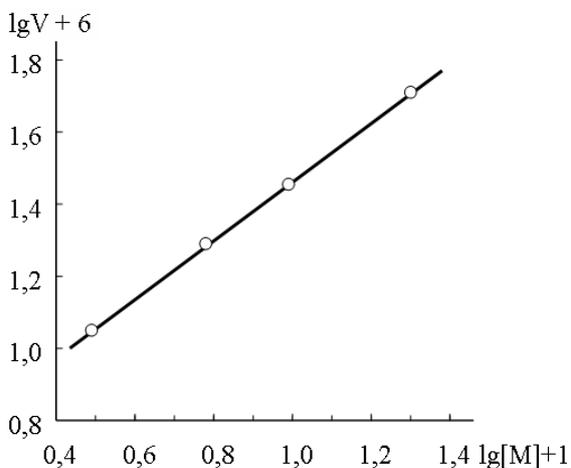


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9) от концентрации мономера, инициатор [ПСА] =  $5,0 \times 10^{-3}$  моль/л;  $T = 80^\circ \text{C}$

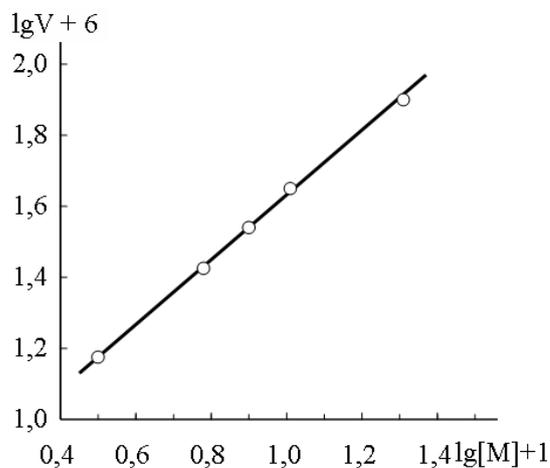


Рис. 7. Зависимость скорости фотополимеризации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9) от концентрации мономера, фотоинициатор [ДДУ] =  $5,0 \times 10^{-3}$  моль/л;  $T = 20^\circ \text{C}$

Полученная зависимость характерна, как известно, для радикальной полимеризации традиционных виниловых мономеров.

Исследование начальной скорости полимеризации ДГФ от концентрации инициатора ( $[\text{ДГФ}] = 0,3\text{--}0,6$  моль/л) позволило зафиксировать порядок реакции по инициатору 0,5 (рис. 8), что свидетельствует о протекании бимолекулярного обрыва цепи на мономер, при этом образуются растворимые в ТГФ продукты ( $q \leq 2\%$ ). Эти данные свидетельствуют о протекании актов бимолекулярного обрыва цепей. При увеличении концентрации мономера от 0,6 моль/л до 2,0 моль/л порядок реакции по инициатору повышается до  $n = 0,7$  и выделяются при этом лишь нерастворимые продукты полимеризации. Нерастворимые продукты полимеризации выделялись и во всех случаях фотополимеризации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9),  $T = 20^\circ \text{C}$ .

Зависимость степени конверсии ДГФ от времени фотополимеризации носит линейный характер. Интересно отметить, что изменение указанного механизма полимеризации характерно также и для протонированной соли N,N-диаллил-N-гептиламмоний дигидрофосфата. В случае фотополимериза-

ции этой соли также образуются нерастворимые продукты.

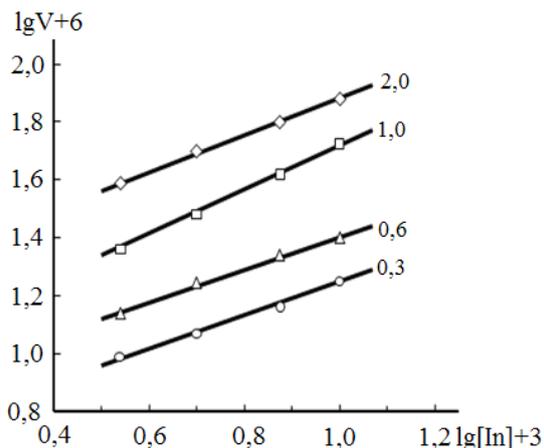


Рис. 8. Зависимость скорости полимеризации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9) от концентрации инициатора [ПСА],  $T = 80^\circ\text{C}$ . Цифры на прямых – концентрация мономера

Таким образом, можно предположить, что с увеличением длины углеводородного радикала при атоме азота меняется механизм полимеризации согласно схеме:

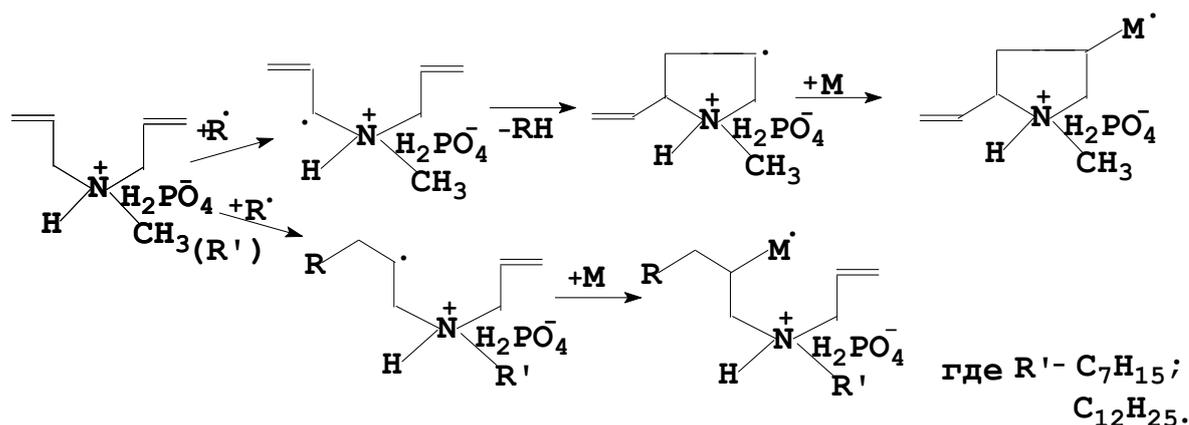


Схема 1

При полимеризации МГФ акты циклизации (схема 1) конкурируют с актами присоединения радикала к другой молекуле мономера, в результате чего образуются водорастворимые циклолинейные полимеры. В случае полимеризации ДГФ акт роста цепи происходит в результате присоединения новой молекулы мономера к образовавшемуся внутреннему радикалу, в результате чего образуются нерастворимые продукты.

Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР нерастворимого ПДГФ, снятого в твердой фазе, подтверждает указанный механизм (отсутствие сигналов характерные для циклической структуры полимеров и остаточных двойных связей) (рис. 9).

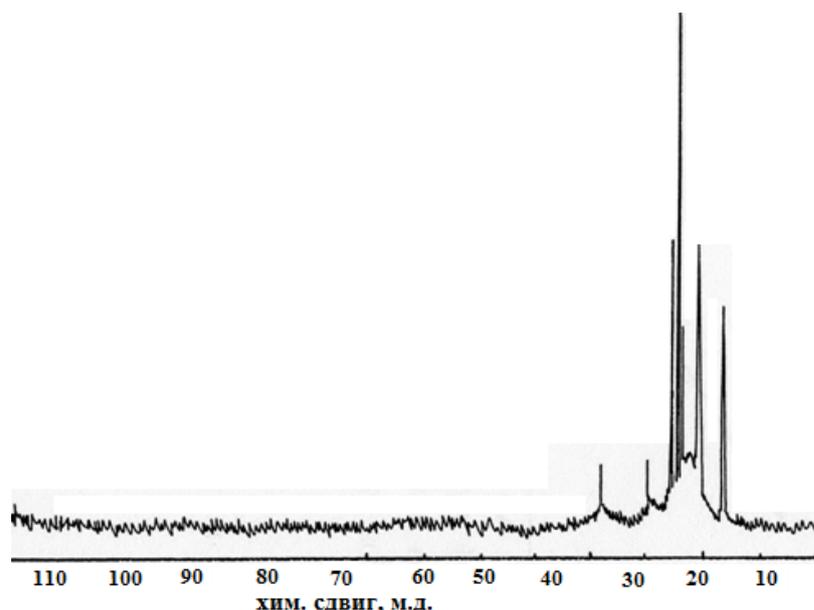
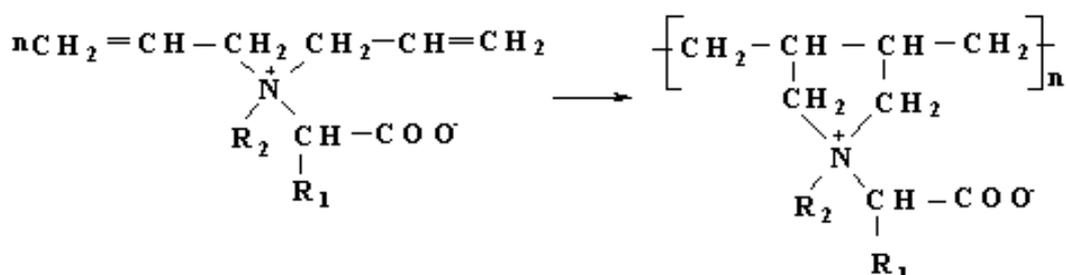


Рис. 9. Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ПДГФ

Интересно отметить, что изменение указанного механизма полимеризации характерно также и для протонированной соли  $N,N$ -диаллил- $N$ -гептил-аммоний дигидрофосфата. В случае фотополимеризации этой соли также образуются нерастворимые продукты.

### **Кинетические закономерности реакции радикальной полимеризации $N,N$ -диаллиламиноэтановой кислоты**

Кинетические закономерности радикальной термической полимеризации изучали гравиметрическим методом. В качестве инициатора применяли персульфат аммония (ПСА). Спонтанной полимеризации в отсутствие радикального инициатора в условиях опытов не наблюдали. Кинетические измерения во всех случаях проводили при малых конверсиях мономера в полимер, степень конверсии не превышала 3 %.



где  $\text{R}_{1,2} = \text{H}$ .

При полимеризации в водных растворах гомогенность сохраняется. Было найдено, что скорость полимеризации  $N,N$ -диаллиламиноэтановой кислоты в широком интервале концентраций мономеров при концентрации ра-

дикального инициатора  $[ПСА] = 2,5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$  моль/л характеризуется половинным порядком (рис.10). Половинный порядок инициатора свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей и определенно указывает на отсутствие в данном случае деградиционной передачи цепи (ДПЦ) на мономер.

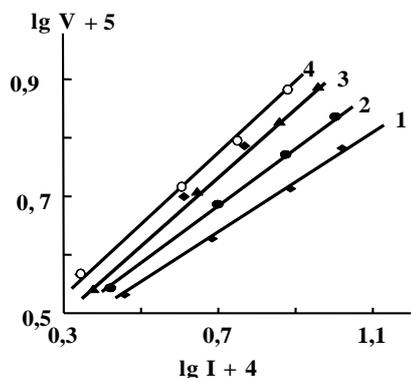


Рис. 10. Зависимость скорости реакции от концентрации инициатора ( $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в водном растворе N,N-диаллиламиноэтановой кислоты:  $[M] = 1$  моль/л (1);  $[M] = 2,0$  моль/л (2);  $[M] = 3,0$  моль/л (3);  $[M] = 3,5$  моль/л (4)

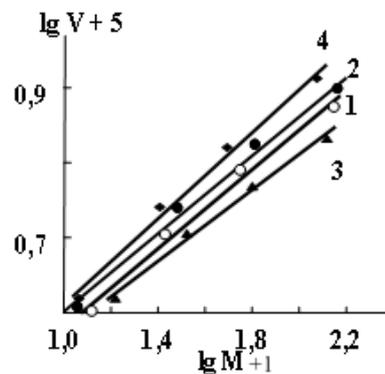


Рис. 11. Зависимость скорости реакции от концентрации мономера ( $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в водном растворе N,N-диаллиламиноэтановой кислоты:  $[I] = 2,5 \times 10^{-3}$  моль/л (1);  $[I] = 5 \times 10^{-3}$  моль/л (2);  $[I] = 7,5 \times 10^{-3}$  моль/л (3);  $[I] = 1 \times 10^{-2}$  моль/л (4)

Последнее отличает этот процесс от полимеризации моноаллиловых мономеров, для которых порядок скорости по инициатору близок к первому именно вследствие гибели кинетических цепей по механизму ДЦП на мономер. Зависимость начальной скорости полимеризации N,N-диаллил-аминоэтановой кислоты от концентрации мономеров характеризуется первым порядком (рис. 11).

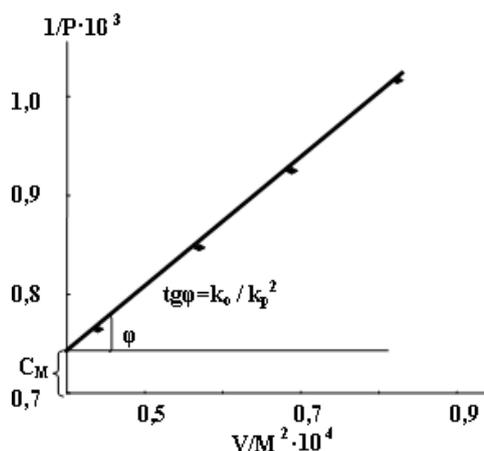


Рис. 12. Зависимость обратной степени полимеризации от приведенной скорости полимеризации  $V/[M]^2$

Эти результаты также свидетельствуют о практическом отсутствии ДПЦ на мономер. Зависимость степени конверсии от продолжительности реакции в выбранных условиях носит линейный характер. Для количественного подтверждения полученных нами результатов была исследована зависимость приведенной скорости полимеризации  $V/[M]^2$  от обратной степени полимеризации (рис. 12). Это позволило оценить величину  $C_m = k_p/k_r$  – константу эффективной передачи цепи на мономер. Значения скоростей полимеризации, инициирования и  $k_p/k_0^{0,5}$  приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Значения скорости полимеризации, инициирования,  $C_m$  и  $k_p/k_0^{0,5}$**

мономеры	концентрация мономера, моль/л	скорость инициирования, моль/л×с	скорость полимеризации, моль/л×с	$C_m$	$k_p/k_0^{0,5}$
МГФ [ПСА]= $5 \times 10^{-3}$ моль/л, T = 60 °С	0,5	$2,08 \times 10^{-7}$	$1,46 \times 10^{-6}$	–	0,0053
	2,0	$2,19 \times 10^{-7}$	$2,97 \times 10^{-5}$	–	0,031
МГФ [ДДУ]= $5 \times 10^{-3}$ моль/л, T = 20 °С, $\lambda \geq 360$ нм.	2,0	–	$1,42 \times 10^{-4}$	$10,0 \times 10^{-3}$	0,067
	3,0	–	$3,16 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-3}$	0,095
ДГФ [ПСА]= $5 \times 10^{-3}$ моль/л, T = 80 °С.	0,6	$5,50 \times 10^{-7}$	$1,86 \times 10^{-5}$	–	0,041
	2,0	$6,00 \times 10^{-7}$	$5,20 \times 10^{-5}$	–	0,033
ДААУК [ПСА]= $5 \times 10^{-3}$ моль/л, T = 75 °С	2,0	–	$4,85 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-3}$	39,8
	3,0	–	$6,2 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{-3}$	41,1

Линейность зависимостей  $1/P$  от приведенной скорости полимеризации свидетельствует о применимости классического уравнения Майо и означает также, что в исследованном диапазоне концентраций инициатора можно пренебречь реакцией передачи цепи на инициатор.

Эти значения дополнительно свидетельствуют о наличии в исследуемой системе актов эффективной передачи цепи на мономер.

#### V. Синтез сополимеров на основе производных N-алкил-N,N-диаллиламинов

Реакции радикальной сополимеризации проводились с целью получения сополимеров – полиэлектролитов с регулируемым гидрофильно-гидро-

фобным балансом. В качестве сомономеров были выбраны N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид (ДАДМАХ) – мономер с ярко выраженными гидрофильными свойствами и мономеры, обладающие гидрофобными свойствами: N-алкил-N,N-диаллиламмоний дигидрофосфаты, N,N-диаллиламиноэтановая кислота, N,N-диаллиламинобутандиовая кислота, винилацетат (ВА).

### Радикальная сополимеризация N-алкил-N,N-диаллиламмоний дигидрофосфатов с N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлоридом

Реакции радикальной сополимеризации изучались в гомогенных средах в присутствии  $[ПСА] = 5 \times 10^{-3}$  моль/л, при разных соотношениях ДАДМАХ-МГФ (90:10; 70:30 ; 50:50; 30:70; 10:90) и температуре 60 °С, при малых конверсиях  $q < 3\%$  в водных растворах. Для расчета состава сополимера использованы экспериментальные данные элементного анализа по хлору и азоту.

На рис. 13а представлена полученная зависимость состава сополимера ДАДМАХ–МГФ от содержания ДАДМАХ в исходной смеси. Полученная кривая состава ДАДМАХ–МГФ формально соответствует крайне редко встречающемуся случаю, когда обе эффективные константы сополимеризации  $r_1 > 1$  и  $r_2 > 1$ .

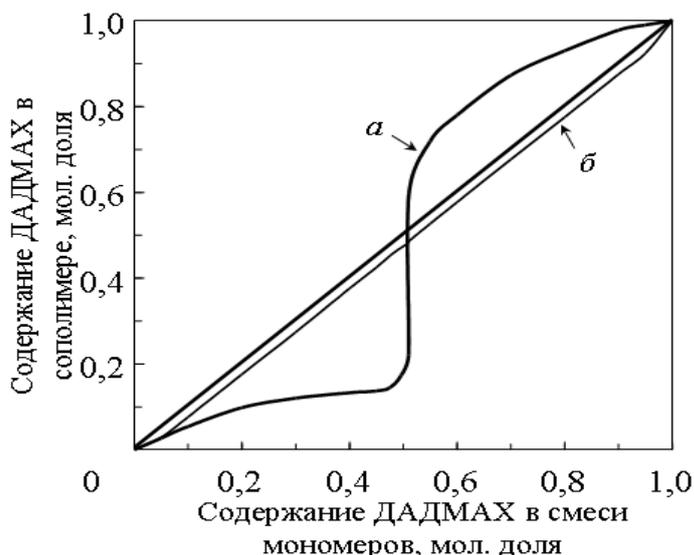


Рис.13. Зависимость состава сополимера от соотношения сомономеров:  
а) ДАДМАХ–МГФ;  
б) ДАДМАХ–ДФ

В этом случае ( $r_1 > 1$  и  $r_2 > 1$ ) в системе наблюдается тенденция к последовательной гомополимеризации мономеров. Это может быть связано с низкой реакционной способностью радикалов МГФ. Известно, что природа концевой звена растущего макрорадикала главным образом обуславливает его реак-

ционную способность. Поэтому можно предположить, что в системе сополимеризации ДАДМАХ–МГФ наиболее активными радикалами являются радикалы ДАДМАХ. Это предположение подтверждается и заметным падением значений характеристической вязкости полученных сополимеров при увеличении количества введенного мономера МГФ (табл. 5).

Таблица 5

**Зависимость характеристической вязкости сополимеров в зависимости от соотношения сомономеров ДАДМАХ–МГФ, [ПСА] =  $5,0 \times 10^{-3}$  моль/л; T = 60 °C**

	Соотношение сомономеров ДАДМАХ-МГФ, в мол. долях						
	90:10	70:30	65:35	55:45	50:50	30:70	10:90
[ $\eta$ ]*, дл/г	0,45	0,38	0,33	0,31	0,30	0,22	0,10

\*0,1н. раствор NaCl, T = 60 °C.

Анализ ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектра также подтвердил наличие в сополимере как звеньев МГФ, так и звеньев ДАДМАХ.

Исследование зависимости состава сополимера от состава исходной мономерной смеси при сополимеризации ДАДМАХ–ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:1) в присутствии [ПСА] =  $5 \times 10^{-3}$  моль/л (рис. 13б) свидетельствует о том, что во всех случаях (при всех молярных соотношениях) молярный состав образующихся сополимеров очень близок к молярному составу исходной смеси сомономеров.

Таблица 6

**Зависимость характеристической вязкости сополимеров от соотношения сомономеров ДАДМАХ–ДГФ, [ПСА] =  $5 \times 10^{-3}$  моль/л; T = 60 °C**

	Соотношение сомономеров ДАДМАХ–ДГФ, в мол. долях.				
	90:10	70:30	50:50	30:70	10:90
[ $\eta$ ], дл/г, 0,1н NaCl	0,34	0,30	0,09	0,14	0,10

Анализ  $^{13}\text{C}$  –ЯМР спектра продукта сополимеризации, полученного при соотношении сомономеров 50:50 показал наличие в сополимере как звеньев ДАДМАХ, так и звеньев ДГФ. В качестве аналитических сигналов были выбраны сигналы при атоме азота ДГФ. При этом надо отметить, что получаемые сополимеры имеют невысокие значения ММ (табл. 6).

## Радикальная сополимеризация мономеров N,N- диаллиламино- карбоновых кислот с винилацетатом

Известно, что величина относительной активности мономеров в реакциях радикальной сополимеризации зависит от природы растворителя. В связи с этим сополимеризацию ВА с ДААУК, ВА с ДААсК изучали в среде растворителей различной природы: водно-органической среде (в смеси метанол – вода в соотношении 70:30 мол. %), в водной среде (в присутствии эмульгатора) в присутствии радикального инициатора ПСА. На рис. 14а представлена полученная зависимость состава сополимера ДААУК:ВА от содержания ДААУК в исходной смеси.

Результаты реакции приведены в табл. 7, 8. Как видно из табл. 7, 8, при проведении реакции радикальной сополимеризации в водно-органической среде сополимеры были получены с очень низкими значениями характеристической вязкости.

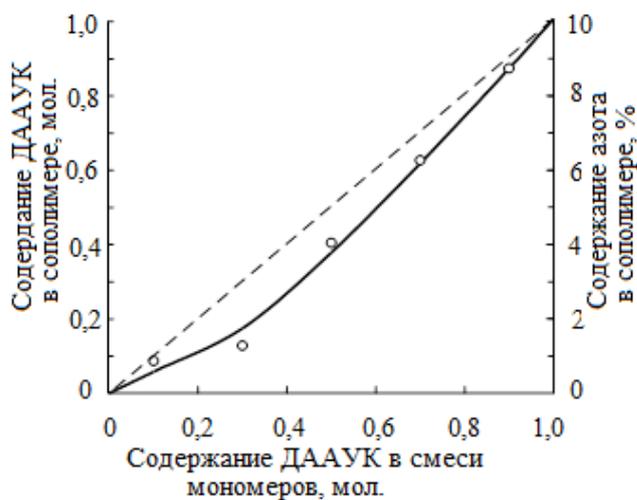


Рис.14а. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси при сополимеризации ДААУК:ВА  
[ПСА] =  $1 \times 10^{-2}$  моль/л,  $T = 65^\circ\text{C}$

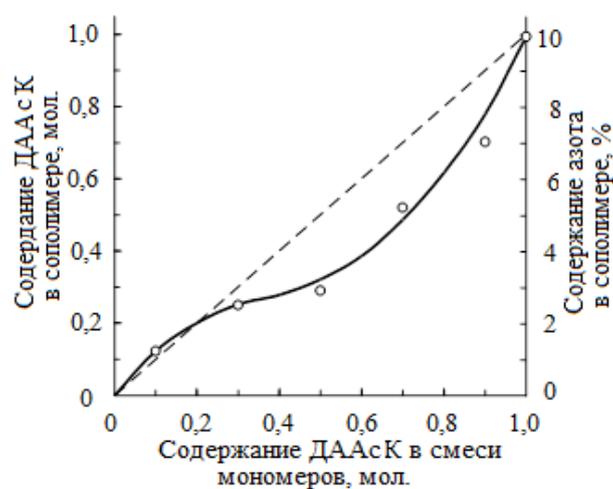


Рис.14б. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси при сополимеризации ДААсК:ВА  
[ПСА] =  $1 \times 10^{-2}$  моль/л,  $T = 65^\circ\text{C}$

При проведении сополимеризации в водной среде были получены сополимеры с более высокими значениями молекулярных масс, что, вероятно, связано с плохой растворимостью ДААУК в органической среде. На рис.13а,б видно, что сополимеры, полученные в водной среде, имеют стати-

стическое распределение звеньев в макромолекуле.

Таблица 7

**Результаты сополимеризации ВА с ДААУК в водно-органической и водной среде в присутствии  $[ПСА]=1 \times 10^{-2}$  моль/л, при  $T = 65^\circ C$**

Среда	Соотношение сомономеров ВА:ДААУК, мол. долях	$[\eta]$ , дл/г 0,5 н. NaCl,	среда	$[\eta]$ , дл/г 0,5 н. NaCl,
Метанол:вода 70:30	1:0	0,45* 1,29**	вода	0,45* 1,29**
	0,9:0,1	0,25		0,88
	0,7:0,3	0,14		0,79
	0,5:0,5	0,10		0,77
	0,3:0,7	0,08		0,43
	0,1:0,9	0,07		0,32
	0:1	0,07		0,25

Данные получены в дихлорэтане\* при  $T = 25^\circ C$  и в хлороформе\*\* при  $T = 25^\circ C$

Значения эффективных констант сополимеризации (табл. 9) свидетельствуют о том, что мономер  $M_1$  (ВА) активнее мономера  $M_2$  (ДААУК, ДААсК) при взаимодействии с обоими полимерными радикалами. Низкие значения величины произведения  $r_1 r_2$  свидетельствуют о предпочтительной склонности сомономерных звеньев к чередованию в макроцепи.

Таблица 8

**Результаты сополимеризации ВА с ДААсК в водно-органической и водной среде в присутствии  $[ПСА]=1 \times 10^{-2}$  моль/л, при  $T = 65^\circ C$**

Среда	Соотношение сомономеров ВА:ДААсК, мол. долях	$[\eta]$ , дл/г 0,5 н. NaCl,	среда	$[\eta]$ , дл/г 0,5 н. NaCl,
Метанол:вода 70:30	1:0	0,45* 1,29**	вода	0,45* 1,29**
	0,9:0,1	0,23		0,88
	0,7:0,3	0,14		1,29
	0,5:0,5	0,12		0,62
	0,3:0,7	0,08		0,38
	0,1:0,9	0,06		0,25
	0:1	0,07		0,15

Данные получены в дихлорэтане\* при  $T = 25^\circ C$  и в хлороформе\*\* при  $T = 25^\circ C$

Проведенные выше исследования свидетельствуют об образовании сополимеров с циклолинейной структурой и о принципиальной возможности

регулирования гидрофильно-гидрофобного баланса синтезированных сополимеров посредством изменения химической природы используемых мономеров.

Таблица 9

**Значения эффективных констант сополимеризации, рассчитанные методом Файемана-Росса в водной среде в присутствии [ПСА], при T=65 °C при степени конверсии ( $q < 5\%$ )**

Сополимер состава сомономеров 50:50	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$r_1 / r_2$
ДАДМАХ-МГФ	$r_1=4,5\pm 0,0087$	$r_2=3,5\pm 0,001$	15,75	1,29
ДАДМАХ-ДГФ	$r_1=1,5\pm 0,0087$	$r_2=0,5\pm 0,001$	0,75	3,0
ВА-ДААУК	$1,3\pm 0,0087$	$0,423\pm 0,001$	0,55	3,07
ВА-ДААсК	$1,13\pm 0,0087$	$0,43\pm 0,001$	0,46	2,62

## **VI. Физико-химические свойства синтезированных мономеров и полимеров**

### **Исследование зависимости вязкости водного раствора полученных полимеров от ионной силы раствора**

Характерным признаком полиэлектролитов является наличие в их структуре ионогенных групп. Электрические заряды у полимерных цепочек придают полиэлектролитам определенные гидродинамические и конформационные свойства. Так, взаимное электрическое отталкивание фиксированных зарядов разворачивает клубки макромолекул, увеличивая их гидродинамические размеры.

### **Зависимость вязкости водных растворов поли-N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата от ионной силы раствора и pH среды**

Исследование зависимости характеристической вязкости водного раствора поли-N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата (ПМГФ) от ионной силы раствора при фиксированных значениях pH среды и температуры (pH~5, T = 30 °C) показало, что с увеличением ионной силы раствора (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaCl) закономерно уменьшается значение характеристической вязкости ПМГФ. В случае увеличении концентрации соли Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O значения характеристической вязкости ПМГФ существенно не изменяются. При уве-

личении ионной силы раствора при  $pH > 7$  происходит высаливание полимера. Установлено, что при добавлении низкомолекулярных электролитов одинаковой ионной силы (0,1н.) значение вязкости ПМГФ падает также и с увеличением заряда аниона, т.е. чем больше заряд аниона, тем меньше значение вязкости ПМГФ в ряду  $NaPO_4 > Na_2SO_4 > NaCl$ . Исследование вязкости водного раствора ПМГФ от ионной силы раствора и pH среды показало, что увеличение pH среды (более 7) и введение низкомолекулярного электролита приводит к подавлению диссоциации и уменьшению поверхностного заряда поликатиона, что способствует сворачиванию макромолекулы, вследствие чего уменьшается значение вязкости полимера.

#### **Зависимость вязкости водных растворов поли-N,N-диаллил-аминоэтановой кислоты от ионной силы раствора**

Исследование зависимости приведенной вязкости водного раствора поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты от ионной силы раствора при фиксированных значениях pH среды и температуры ( $pH \sim 6$ ,  $T = 25$  °C) показало, что с увеличением ионной силы раствора значение приведенной вязкости полимера уменьшается. При 0,1н. концентрации хлорида натрия, по-видимому, содержания катионов натрия недостаточно для того, чтобы макромолекула могла выпрямиться, в результате чего образуются полимерно-солевые комплексы, подобные мицеллам. При 1н. концентрации низкомолекулярного электролита протекает обратный процесс, т.е. возможно образование полимерно-солевых комплексов из-за избытка концентрации противоионов.

Если ионная сила раствора соли низкомолекулярного электролита больше ионной силы исходного раствора полиэлектролита, то зависимость выражается вогнутой кривой, если меньше – то выпуклой.

В случае 0,5 н. NaCl характер зависимости линейный, что свидетельствует о выпрямлении гибкой полиэлектролитной цепи поли-N,N-диаллил-аминоэтановой кислоты. Не менее интересным представлялось исследование зависимости  $\eta_{пр}$  от концентрации низкомолекулярного электролита, имеющего противоионы одинаковой природы. В этом случае были рассмотрены низкомолекулярные электролиты ацетат натрия и ацетат аммония. Зависи-

мости имеют нелинейный характер, что свидетельствует об образовании полимер-солевых комплексов. В силу пространственных и кинетических факторов не все участки полимерных макромолекул способны вступать в комплексообразование, а некоторая часть остается в виде клубков.

Таким образом, многоосновные низкомолекулярные соли при взаимодействии с полимерными цепочками полиэлектролитов способны образовывать межмолекулярные и внутримолекулярные связи. Данные исследования позволяют регулировать основно-кислотные свойства водных растворов поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты.

### **Определение значений поверхностного натяжения синтезированных мономеров и полимеров**

Значения поверхностного натяжения мономеров, ПМГФ, ПДААУК, водорастворимых сополимеров определены на границе раздела фаз воздух-вода сталагмометрическим методом, для ПДГФ измерено методом максимального давления пузырька.

Экспериментальные данные свидетельствует о том, что значение поверхностного натяжения  $\sigma$  уменьшается с увеличением концентрации  $C$  как для мономеров, так и для полимеров. Наиболее ярко выраженными поверхностно-активными свойствами обладают ДГФ ( $\sigma = 40$  мН/м) и ПДГФ ( $\sigma = 35$  мН/м), что обусловлено наличием углеводородного радикала –  $C_{12}H_{25}$  при атоме азота. В случае МГФ ( $\sigma = 7$  мН/м) и ПМГФ ( $\sigma = 5$  мН/м) зависимость значений поверхностного натяжения от концентрации исследуемого раствора менее выражена, что присуще мономерам и полимерам с выраженными гидрофильными свойствами. ГЛБ мономеров, рассчитанные методом Дэвиса находятся в интервале 8–15, что свидетельствует о возможности образования мономерами в воде прозрачные растворы, ДГФ – может образовывать в воде раствор от опалесцирующего до прозрачного. Область применения – эмульгатор прямых эмульсии, моющее средство. Полученные данные подтверждают наше предположение о том, что гидрофильно-гидрофобные

свойства мономеров, а, следовательно, и полимеров можно регулировать, изменяя длину углеводородного заместителя при атоме азота.

### **Исследование комплексообразующих свойств полимеров на основе N,N-диаллиламинокарбоновых кислот**

Комплексообразующую способность гомополимера по отношению к катионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  изучали в водных растворах спектрофотометрическим методом. Показано, что соотношение состава ион металла:реагент = 1:4. С увеличением концентрации реагента растет во всех рассмотренных случаях до определенных значений, оптическая плотность и далее остается постоянной величиной, что свидетельствует об образовании устойчивого комплекса, характерного для состава прочных многоядерных комплексных и хелатных соединений. Комплексонометрическим способом были определены содержание ионов серебра и железа в комплексе. Массовая доля Ag в комплексе,  $w(\text{Ag})$ , в %: определена в интервале ПДААУК –13,48; ПДААсК –24,28; массовая доля Fe в комплексе,  $w(\text{Fe})$ , в % : ПДААУК –8,50; ПДААсК –16,81.

Таким образом, анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что синтезированные полимеры обладают достаточно высокими комплексообразующими свойствами.

### **VII. Композитные материалы на основе N,N- диаллиламинокарбоновых кислот**

Интерес исследователей к синтезу полимерных нанокомпозитов на основе диаллиламина и его производных обусловлен возможностью введения в структуру диаллиламина функциональных групп, что приводит в перспективе к их химической модификации и способствует возможности регулирования гидрофильно-гидрофобного баланса.

В связи с этим целью работы являлось получение нанокомпозитных материалов с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом и исследование особенностей процессов их получения. В работе представлены результаты реакции радикальной полимеризации в водной среде производного диаллиламина – N,N-диаллиламиноэтановой кислоты, введенной в реакци-

онную массу  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита (0,3-3 % от массы мономера) в присутствии радикального инициатора персульфата аммония (ПСА). Придание композитам оптимального баланса гидрофильно-гидрофобных свойств достигается путем замещения неорганических катионов в решетке монтмориллонита на органические катионы (например, на катионы азота), что способствует формированию гидрофобных свойств.

### **Нанокompозитные материалы на основе N,N-диаллиламиноэтановой кислоты**

Радикальную полимеризацию N,N-диаллиламиноэтановой кислоты осуществляли в водных растворах в условиях радикального инициирования. Проведение реакции полимеризации без инициаторов радикального характера показало, что реакция в этом случае практически не протекает. Результаты полимеризации представлены в табл. 10. Как видно из табл. 10, наиболее высокие значения приведенной вязкости были получены в водном растворе в присутствии в качестве инициатора ПСА при температуре 75 °С.

*Таблица 10*

#### **Результаты реакции радикальной полимеризации N,N-диаллиламиноэтановой кислоты**

мономер, [M]=2 моль/л	инициатор [I]= $5 \times 10^{-3}$ моль/л	среда полимеризации	T, °C	выход, %	[ $\eta$ ], дл/г
ДААУК	[ПСА]	Вода	60	56	0,25
	[ПСА]	Вода	75	68,3	0,35
ДААУК + 0,3 % ММТ	[ПСА]	Вода	75	90	0,52
ДААУК + 3 % ММТ	[ПСА]	Вода	75	96	-

Наличие в циклолинейной структуре полимерной цепи положительно заряженного атома азота позволит создать нанокompозит системы  $\text{Na}^+$ -ММТ-ПДААУК с выраженными гидрофобными свойствами. Нанокompозиты получали введением в реакцию радикальной полимеризации ДААУК при достижении полного диспергирования натриевой формы монтмориллонита (0,3%-3) % от массы мономера) в присутствии радикального инициатора персульфата аммония  $[\text{ПСА}] = 5 \times 10^{-3}$  моль/л. При использовании ММТ в количестве 3% и выше от массы мономера получались непрозрачные раство-

ры. Выход и приведенная вязкость нанокompозитных материалов повышается с увеличением доли добавляемого ММТ вплоть до твердых конгломератов – слишком твердых образцов, которые не измельчались даже вибрмельницей. Добавление ММТ свыше 3 % от массы мономера приводило к образованию непрозрачных растворов.

ИК-спектр образцов ДААУК + монтмориллонит (ММТ) (2 моль мономера+3% ММТ от массы мономера) показал наличие очень интенсивной полосы  $1038\text{ см}^{-1}$  (Si-O-Si) и полос средней интенсивности в области  $516\text{--}470\text{ см}^{-1}$  (Si-O-Si), характерных для спектров любого силиката, что свидетельствует о присутствии в образце ММТ.

В спектре образца ДААУК + ММТ (2 моль мономера + 3 % ММТ от массы мономера) полоса, характерная для C=O связей, смещается до  $1566\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о том, что карбоксилат анион сменил связанный с ним катион на неорганический катион из ММТ. На это же указывает и практически полное исчезновение полосы  $2630\text{--}2640\text{ см}^{-1}$ , характерной для аммонийного катиона. Достаточно интенсивная полоса поглощения в области  $3450\text{ см}^{-1}$  вызвана присутствием остаточной влаги, OH-групп ММТ и OH-групп силиката ( $3626\text{ см}^{-1}$ ). По соотношению интенсивностей этих полос и полос в области поглощения ПДААУК (рис. 14), в образце действительно выдержано соотношение ДААУК+ММТ (2 моль мономера + 3 % ММТ от массы мономера) при этом можно предположить, что карбоксилат-анион сменил связанный с ним катион, на неорганический катион из ММТ, а заряд на атоме азота циклолинейного полимера частично погашается за счет увеличения концентрации отрицательно заряженной гидроксильной OH-группы, которая зависит от введенного количество ММТ.

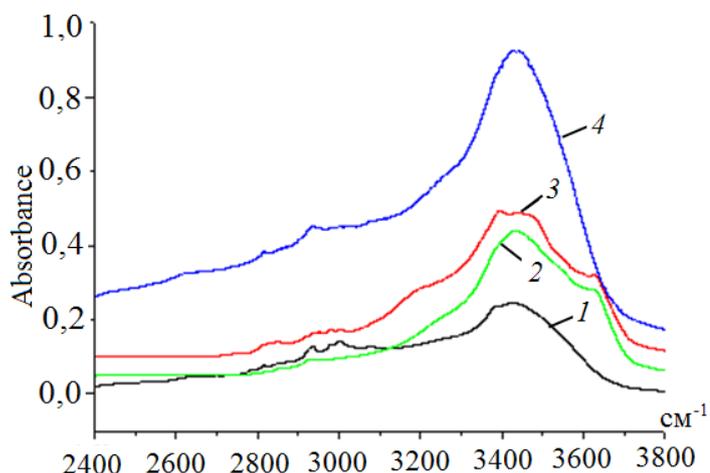


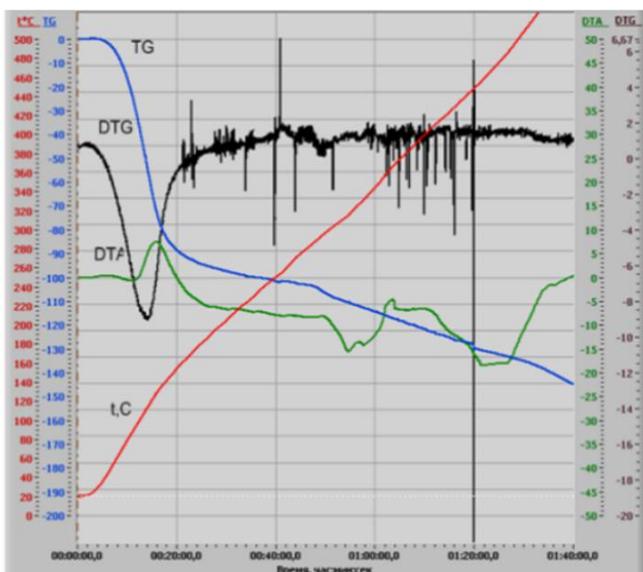
Рис. 15. Сравнение ИК- спектров в области поглощения О-Н и N-Н-связей: 1 – ПДААУК; 2 – ДААУК + ММТ (2 моль мономера + 0,3% ММТ от массы мономера); 3 – ДААУК + ММТ (2 моль мономера+3% ММТ от массы мономера); 4-ДААУК + ММТ (2 моль мономера+ более 3% ММТ от массы мономера)

При этом полимерная цепь находится в фиксированном состоянии между силикатными слоями на поверхности ММТ, частично превратившись в полиамин. Наноккомпозит приобретает гидрофобные свойства.

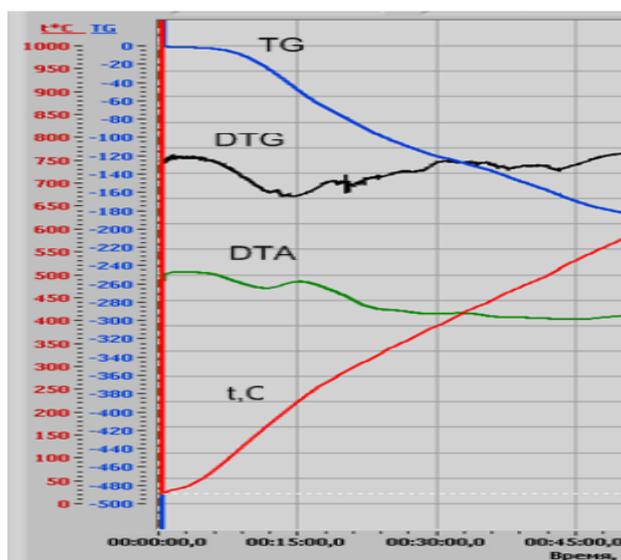
Приведенные данные свидетельствует о том, что нами получены наноккомпозитные материалы с полимеризацией ДААУК на поверхности ММТ. Анализ кривых ТГА, ДТА, ДТГ для образцов ПДААУК, наноккомпозит ДААУК + 0,3 % ММТ (от массы мономера), наноккомпозит ДААУК + 3 % ММТ(от массы мономера) показал, что потеря массы наблюдается уже при 45–55 °С и заканчивается около 140 °С, достигает около 50 %, что мы объясняем удалением сорбционной и кристаллизационной воды. В диапазоне температур 200–310 °С наблюдается интенсивное декарбоксилирование полимерной составляющей наноккомпозита, что сопровождается выделением диоксида углерода. Непрерывная функция кривой ДТГ указывает на бурное выделение газообразных продуктов в этом температурном диапазоне.

В целом процесс термического разрушения наноккомпозита можно условно разделить на три стадии (рис. 16): для образца наноккомпозита ДААУК + (ММТ) (2 моль мономера + 0,3 % ММТ от массы мономера) первая стадия наблюдается в температурном диапазоне 100–155 °С и связана с процессом дегидроксилирования при атоме азота, отщеплением химически

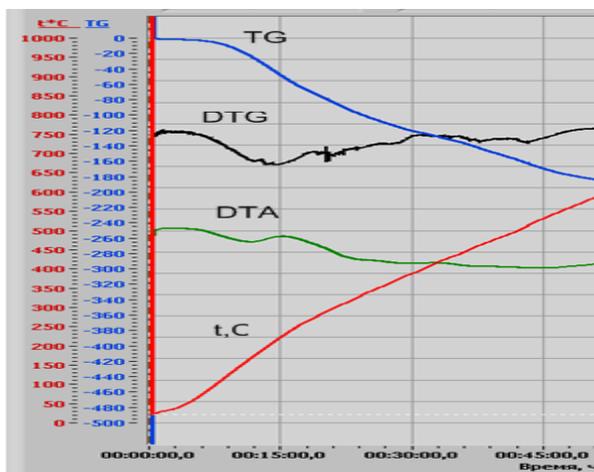
связанной с атомом азота воды и удалением кристаллизационной, адсорбированной воды ММТ. При температурах 240–340 °С имеет место процесс декарбоксилирования, связанный с термическим разложением полимерного составляющего нанокompозита и образованием вторичной структуры. Вторая стадия разрушения материала наблюдается при температурах 400–500 °С, что связано с деструкцией вторичной структуры. На третьей стадии (четко не выраженной) завершается процесс разрушения вторичной структуры. Для образца нанокompозита ДААУК + 3 % ММТ (от массы мономера) процессы протекают аналогичным образом и наблюдаются все три стадии в более высокотемпературном диапазоне, что указывает на формирование термически более устойчивого нанокompозита.



а)



б)



в)

Рис. 16. Кривые ТГА, ДТА, ДТГ:

а) ПДААУК;

б) нанокompозит ДААУК+0.3%ММТ (от массы мономера);

в) нанокompозит ДААУК+3%ММТ (от массы мономера)

Таким образом, можно утверждать, что синтезированные нанокompозиты приобретают выраженную гидрофобность и повышенную термостойкость по сравнению с гомополимером ПДААУК и могут быть использованы для решения актуальной проблемы достижения хорошей совместимости органического и неорганического компонентов, обеспечивая проникновение молекул в пространства между силикатными слоями на поверхности частиц наполнителя.

### **Композитные материалы на основе полипропилена и N,N-диаллиламинокарбоновых кислот**

Для получения композитов были использованы гомополимер полипропилена марки PPG 1035-08 (далее ППС), с индексом показателя текучести расплава (ПТР) = 3г/(10 мин) и органоглина, модифицированная производными N,N-диаллиламинокарбоновыми кислотами.

Структура, использованных нами модификаторов органоглины (ДААУК и ДААКК)  $\text{Na}^+$ -ММТ, принадлежат к одному классу химических соединений, отличаются друг от друга длиной N-алкильного заместителя и от ранее использованных ПАВ в качестве модификаторов глины.

N,N-диаллиламиноэтановая кислота – мономер, производная форма диаллиламина, в молекулу которого введена карбоксильная группа. На ИК-спектре  $\text{Na}^+$ -ММТ присутствуют характерные полосы поглощения 3635 и 3400  $\text{см}^{-1}$  свободной и ассоциированной формы Si-OH, 1635  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ), широкая полоса поглощения в области 970-1100  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к группам Si-OH и фрагментам Si-O-Si. Практически отсутствуют полосы поглощения в области 1374–453  $\text{см}^{-1}$  характерные для карбонатной группы. OH-групп  $\text{Na}^+$ -ММТ и OH-групп силиката (3626  $\text{см}^{-1}$ ). По соотношению интенсивностей этих полос и полос в области поглощения можно предположить, что заряд на атоме азота ДААУК частично погашается за счет увеличения концентрации отрицательно заряженной гидроксильной OH-группы, которая содержится в  $\text{Na}^+$ -ММТ, за счет чего органоглина приобретает гидрофобные свойства. В ИК-спектре модифицированной органоглины  $\text{Na}^+$ -ММТ-ДААКК наблюдается появление ин-

тенсивной полосы поглощения в области 1329-1577  $\text{см}^{-1}$ , вызванной деформационными колебаниями метиленовых групп, характерной для длинноалкильного заместителя. Эти предположения были подтверждены методами РСА (рис. 17) и СЭМ (рис. 18). Показано, что для композита ППС с 5 масс. % органоглины свойственно формирование интеркалированной структуры  $2\Theta = 18,53^\circ$  ( $d_{001} = 4,63 \text{ \AA}$ ),  $2\Theta = 25,31^\circ$  ( $d_{001} = 3,51 \text{ \AA}$ ),  $2\Theta = 26,65^\circ$  ( $d_{001} = 3,34 \text{ \AA}$ ).

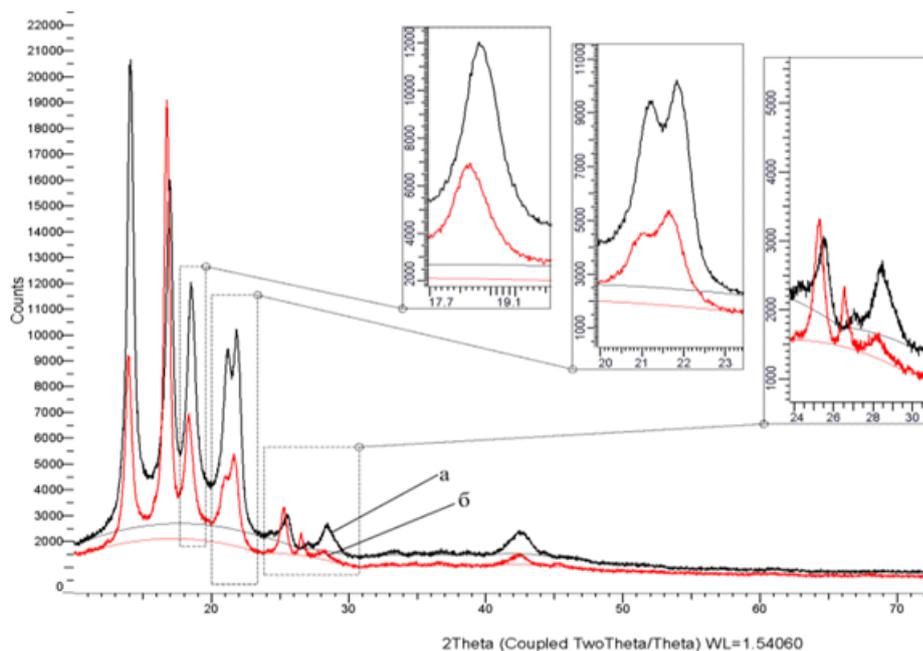


Рис. 17. Дифрактограммы, полученные для чистого ППС (а) и композита с 5 масс.% органоглины  $\text{Na}^+$ -ММТ, содержащего ДААКК (б)

Результаты РСА подтверждаются снимками СЭМ.

Сравнивая снимки, можно заметить, что частицы глины гомогенно распределены в полимерной матрице в виде маленьких тактоид. Расстояние между слоями глины в нанокompозите увеличилось на  $2,3 \text{ \AA}$  по сравнению с монтмориллонитом. Эти данные дополнительно свидетельствуют об образовании интеркалированной структуры композита.

Эффективность модифицирования композита оценивалась по изменению физико-механических свойств и горючести композита.

Механические характеристики для композитов с различным содержанием органоглины показали, что при наполнения ППС 3-5 масс.% орга-

ноглины повышаются: ударная вязкость от 20 до 33 % (без надреза) и на 20 % (с надрезом в 5 мм); модуль упругости при изгибе на 15,75%; модуль упругости при растяжении на 13,97%. Во всех случаях относительное удлинение уменьшается. Интеркалированная структура, формирующаяся в композите, предполагает изменение конформации молекулярных цепей полипропилена, что приводит к более плотной упаковке межфазных областей по сравнению с объемной полимерной матрицей. Полученные композиты можно использовать в качестве конструкционных материалов.

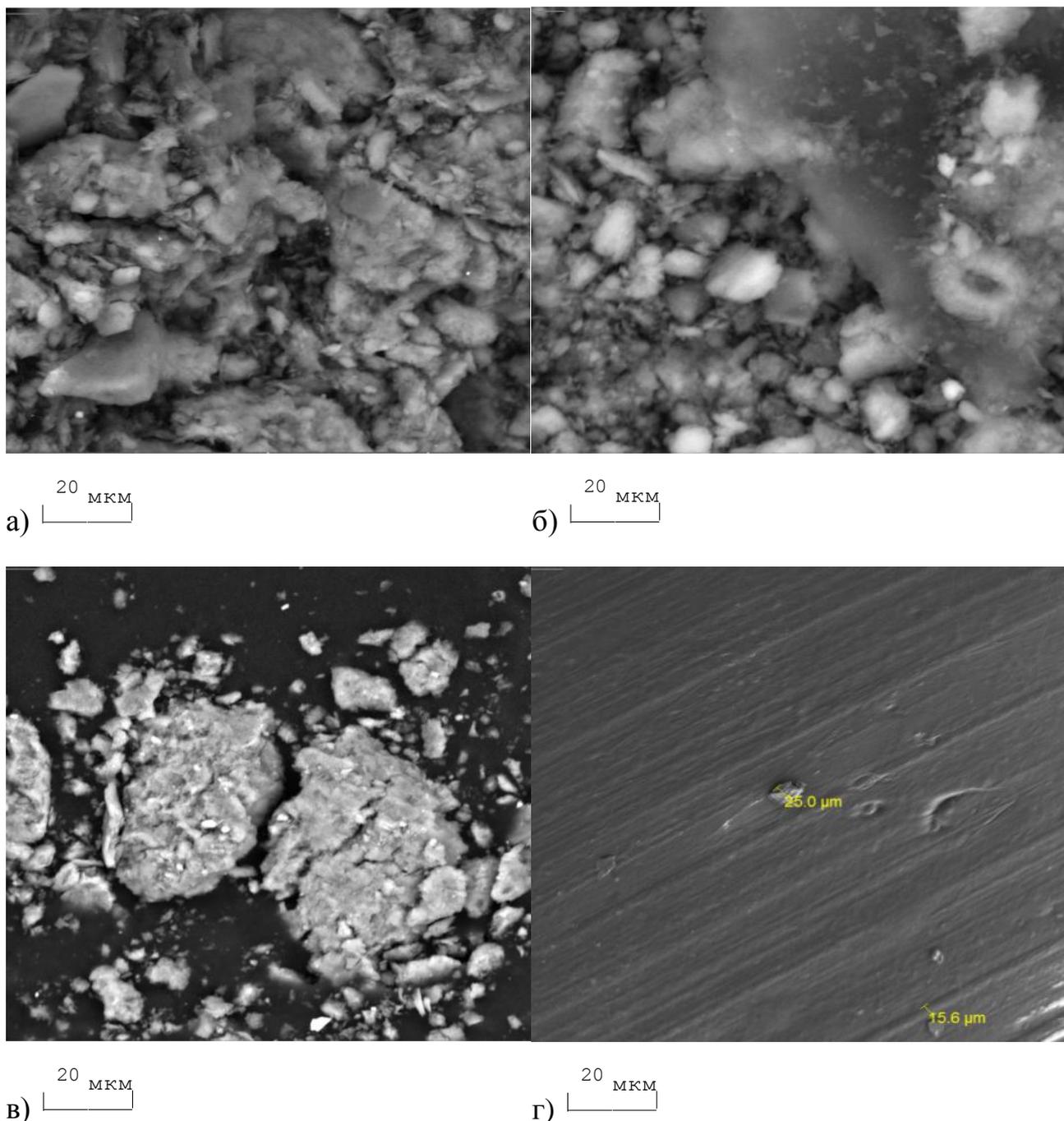


Рис. 18. Снимки СЭМ: а– Na<sup>+</sup>-ММТ; б –Na<sup>+</sup>-ММТ+ ДААУК;

в – Na<sup>+</sup>-ММТ+ ДААКК; г – композит ППС с 5 масс.% органоглины

Наиболее оптимальными является добавление 3-5 масс. % органоглины в ППС. Известно, что на процессы кристаллизации и рекристаллизации полимера оказывают влияние природа, размер, форма и концентрация наполнителя. Кривые ДСК ППС и композитов при наполнении ППС 5 масс. % органоглиной приведены на рис.19. Для всех образцов они аналогичны и содержат выраженный эндо-максимум, отвечающий для ППС при температуре 115,42 °С (рис.18.1), для композитов при наполнении ППС 5 масс. % органоглиной (118,52 °С для ППС с 5 масс. % органоглины, содержащей ДААУК и 121,52 °С для ППС с 5 масс. % органоглины, содержащей ДААКК). (рис. 18.2, 18.3) с небольшим смещением в область более высоких температур на 3–6 °С. Максимумы плавления не имеют численные отличия: для ППС ( $T_{пл} = 166,92$  °С) и указанных композитов ( $T_{пл} = 167,34$  °С для ППС с 5 масс. % органоглины, содержащей ДААУК, и  $T_{пл} = 167,43$  °С для ППС 5 масс. % органоглины, содержащей ДААКК) соответственно.

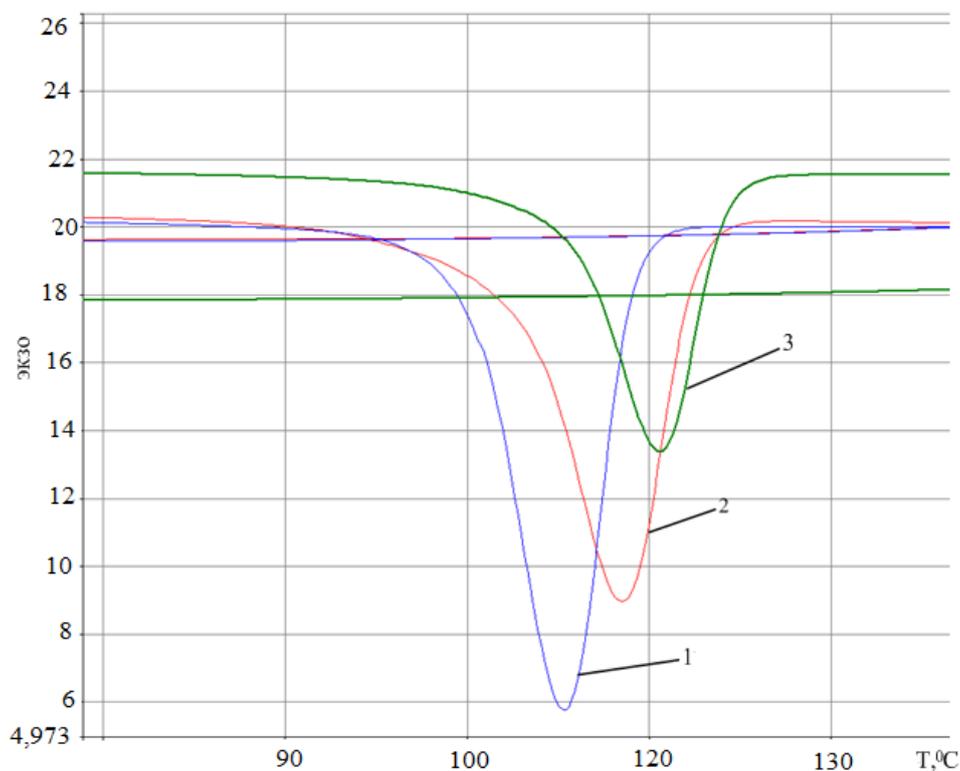


Рис. 18. Термограммы ДСК, полученные при нагревании: 1 – чистый ППС, дважды экструдированный; 2 – композита при наполнении ППС 5 масс. % органоглины, содержащей ДААУК; 3 – композита при наполнении ППС 5 масс. % органоглины, содержащей ДААКК

Энтальпия плавления для чистого полимера равна 61,18 Дж/г, в композитах с содержанием органоглины значение энтальпии ниже ( $\Delta H = 54,92$  Дж/г для ППС с 5 масс. % органоглины, содержащей ДААУК и  $\Delta H = 44,48$  Дж/г для ППС с 5 масс. % органоглины, содержащей ДААКК). Наблюдается также уменьшение степени кристалличности: для ППС  $\chi = 0,42$  и указанных композитов ( $\chi = 0,32$  для ППС с 5 масс. % органоглины, содержащей ДААУК и  $\chi = 0,30$  для ППС с 5 масс. % органоглины, содержащей ДААКК), что свидетельствует об увеличении доли аморфной структуры. Термическую стабильность нанокompозита определяли методом ТГА. Кривые ТГА для чистого ППС и композитов имеют одинаковые формы до 420 °С (рис. 19). При температуре 340 °С наблюдается потеря массы для чистого ППС – 17%, в то время как для композитов (10% для ППС с 5 масс. % органоглины, содержащей ДААУК и 12% для ППС с 5 масс. % органоглины, содержащей ДААКК). Введение органоглины способствует улучшению термической стабильности композита.

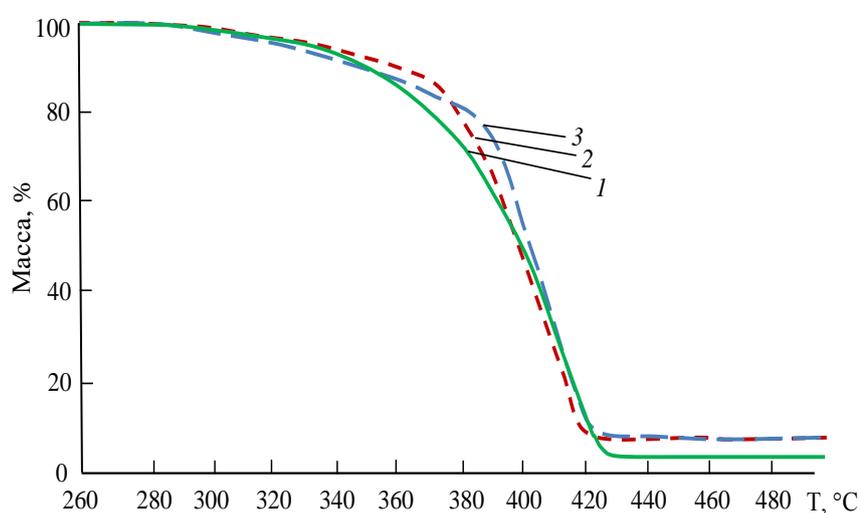


Рис.19. Сравнение ТГА: 1 –чистый ППС, дважды экструдированный; 2– композита при наполнении ППС 5 мас.% органоглины, содержащей ДААУК; 3– композита при наполнении ППС 5 мас.% органоглины, содержащей ДААКК.

Масса остатка при 600 °С увеличивается с увеличением содержания органоглины. Горючесть композитов оценивали по параметрам скорости распространения пламени  $\nu$  и времени горения образцов. При введении 3-5

масс. % модифицированного Na<sup>+</sup>-ММТ+ ДААУК в ППС наблюдается уменьшение скорости распространения пламени на 74-79 %. Замедление скорости горения композита связано с ограничением диффузии кислорода воздуха в материал из-за наличия барьерного слоя, создаваемого плоскими частицами ММТ.

Таким образом, проведенные оценки термических, механических свойств и огнестойкости композитов позволяют заключить, что N,N-диаллиламиноэтановая кислота, структура которой отличается от ранее использованных ПАВ, работает как хороший модификатор. Тип укладки модификатора в Na<sup>+</sup>-ММТ способствует формированию интеркалированной структуры композитов и обеспечивает увеличение модуля упругости, ударной вязкости, термостабильности и понижению горючести.

### **VIII. Биологические свойства синтезированных мономеров и полимеров на основе N,N- диаллиламинокарбоновых кислот**

#### **Исследование влияния азотсодержащих водорастворимых полиэлектролитов диаллильной природы на тест-культуру золотистого стафилококка (*S. aureus*) и кишечную палочку (*E. coli*)**

После взаимодействия водорастворимых полиэлектролитов с тест-культурой стафилококка наблюдалось угнетение ее роста, было установлено также, что после непосредственного контакта с исследуемым материалом наблюдается гибель микрофлоры. Водорастворимые полиэлектролиты и их композиты на основе N,N-диаллильных производных мономеров оказывали бактерицидное действие на 5 штаммов золотистого стафилококка (33,3 %) и бактериостатическое действие на 6 штаммов золотистого стафилококка (40 %). Меньшую чувствительность к полимерам проявили исследованные штаммы кишечной палочки. Был выявлен только 1 высоко чувствительный штамм *E. coli* (6,7 %), 12 штаммов (80 %) оказались чувствительными к полимерам и 2 штамма (13,3 %) проявили абсолютную резистентность. 10%-ный раствор поли-N,N-диаллиаспарагиновой кислоты оказал бактерицидное действие на 2 штамма кишечной палочки (13,3 %) и бактериостатическое действие на 6 штаммов кишечной палочки (60 %).

## **Определение токсического действия полимерного материала на основе N,N-диаллиламинокарбоновых кислот**

Для изучения цитотоксического действия полимерного материала была использована биологическая тест-система. В качестве исходных растворов использовали образцы водных растворов полимера: 0,01 %, 0,1 %, и 1 %.

Двигательная активность тест-систем сохраняется в опытных растворах при низких концентрациях водных растворов полимеров, столько же времени, что и в контрольном растворе. Выживаемость уменьшается при увеличении концентрации водных растворов полимеров на порядок, следовательно, можно предположить, что исследуемые водные растворы полимера в рассматриваемом интервале концентраций полимера являются нетоксичными.

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Развито научное направление, связанное с синтезом новых мономеров и полимеров на основе производных N-алкил-N,N-диаллиламинов, композиционных материалов на их основе с различными практически полезными свойствами для широкого применения. Изучены закономерности радикальной полимеризации производных N-алкил-N,N-диаллиламинов, определены кинетические параметры реакции. В случае реакции сополимеризации установлены кинетические константы сополимеризации в зависимости от химического строения мономеров. Исследованы комплексообразующие, бактерицидные, бактериостатические свойства новых полимеров. Получены композиционные материалы на основе производных N-алкил-N,N-диаллиламинов в протонированной форме с различными по длине N-алкильными радикалами и с различными практически полезными свойствами для широкого применения.
2. Синтезирован ряд мономеров – производных N-алкил-N,N-диаллиламинов в протонированной форме с разными по длине алкильными радикалами и противоионами, современными физико-химическими методами установлена их структура и свойства.

3. Впервые синтезированы и определены оптимальные условия синтеза протонированных форм четвертичных аммониевых соединений на основе N-алкил-N,N-диаллиламинов. Отмечено, что полимеры с достаточно высокими молекулярными массами получены в случае реакции фотополимеризации. Впервые определены основные закономерности реакции радикальной полимеризации N,N-диаллиламинокарбоновых кислот.
4. Впервые синтезированы протонированные формы производных N-алкил-N,N-диаллиламинов с дигидрофосфатными противоионами, исследованы их структуры. Показано, что с увеличением длины углеводородного радикала при атоме азота меняется механизм полимеризации. Установлено, что из двух конкурирующих актов роста цепи внутримолекулярной циклизации и межмолекулярного взаимодействия, преобладают акты межмолекулярного присоединения к образующемуся внутреннему радикалу вследствие повышения микрогетерогенности системы.
5. Изучена кинетика радикальной полимеризации и фотополимеризации N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата и N,N-диаллил-N-додециламмоний дигидрофосфата, N,N-диаллиламиноэтановой кислоты в широком интервале концентраций мономера и инициатора, температуры в водных и водно-органических средах. Установлены зависимости начальной скорости полимеризации от условий полимеризации и исходных реагентов, определены скорости инициирования,  $C_m$  и численные значения отношения элементарных констант роста и обрыва цепи  $k_p/k^0$ .
6. Исследована реакционная способность новых синтезированных (со)мономеров N,N-диаллил-N-алкиламмоний дигидрофосфатов с N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлоридом, N,N-диаллиламинокарбоновых кислот с винилацетатом. Определены количественные закономерности реакции сополимеризации. Методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектроскопии установлена циклолинейная структура водорастворимых полимеров и сополимеров.
7. Исследована зависимость вязкости водных растворов поли-N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата, поли-N,N-диаллиламиноэтановой кис-

лоты от рН среды и ионной силы раствора. Показано, что с увеличением ионной силы раствора закономерно уменьшается значение вязкости полимера.

8. Определены значения поверхностного натяжения синтезированных мономеров и полимеров. Найдено, что наиболее ярко выраженными поверхностно-активными свойствами обладают поли-N,N-диаллил-N-додециламмоний дигидрофосфат и N,N-диаллил-N-додециламмоний дигидрофосфат.
9. Современными физико-химическими методами исследованы комплексообразующие свойства (со)полимеров ПДААУК и ПДААсК на катионы металлов с переходной валентностью. Установлено, что полимеры могут использоваться для извлечения из водных растворов указанных металлов.
10. Получены и исследованы структуры органоглин на основе N-алкил-производных аминокарбоновых кислот и натриевой формы ММТ, показана возможность получения новых нанокompозитов на основе полипропилена и модифицированной органоглины. Проведенные исследования показали возможность использования мономеров и полимеров на основе N-алкил-производных аминокарбоновых кислот в качестве модификаторов и полученных композитов в качестве конструкционных материалов.
11. Показано, что синтезированные полимеры обладают широким спектром физико-химических свойств и могут быть использованы в качестве полиэлектролитов с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом, кислотно-основными свойствами, обладают биологической активностью и бактерицидными свойствами.

## Список опубликованных работ по теме диссертации

### Статьи в журналах, сборниках, патенты

1. New ways in synthesis of Macromoleculare cationic Polyelectrolytes based on N,N-Diallylamines./ M.B. Begieva, T.G. Murzabekova, Yu.A. Malkanduev, D.A. Topchiev. // 2<sup>nd</sup> Iupac sponsored international symposium. – Santa-Margarita Ligyre 26-31 may. – 1996. – Prep.Book.–P.148
2. New ways in synthesis of Macromoleculare cationic Polyelectrolytes based on N,N-Diallylamines/ M.B. Begieva, T.G.Murzabekova, Yu.A.Malkanduev, D.A. Topchiev.// 36<sup>th</sup> Iupac international symposium macromoleculus. – Seol 4-9 August.– 1996. – Prep. Book.–P.681
3. О синтезе высокомолекулярных продуктов при радикальной полимеризации мономеров ряда N-алкил-N,N-диаллиламинов/М.Б. Бегиева, Ю.А. Малкандуев, Т.Г. Мурзабекова, Д.А. Топчиев. // Известия Высш. учебных заведений. Северо-Кавказкий регион. Естественные науки. – Ростов-на-Дону. – 2000. – №2. – С.54.
4. Сополимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с N-алкил-N,N-диаллиламмоний гидрофосфатами./ М.Б. Бегиева, Ю.А. Малкандуев, Т.Г. Мурзабекова.// Вестник КБГУ, серия химич. – Нальчик.– 2003. – №5. – С.20–24
5. Синтез мономеров диаллильной природы./ М.Б. Бегиева, Н.Н. Романенко, В.А. Ахаева// Сборник статей. Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования. Материалы 2-ой международной научно-практической конференции. – Тамбов. – 2004 . – С.127
6. Полиэлектролиты диаллильной природы на основе алкилированных  $\alpha$ -аминокислот./ М.Б. Бегиева, Н.Н. Романенко, Ф.К. Казанчева.// Сборник статей. Международная научная конференция «Молодежь и химия». – Красноярск. – 2004. – С.113
7. Синтез водорастворимых полимеров на основе алкилированных  $\alpha$ -аминокислот /М.Б. Бегиева, Слонов Т.Л.// Международная конференция по органической химии « Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности». Сборник статей. – Санкт-Петербург. – 2006. – С.721
8. Особенности радикальной полимеризации N-замещенных диаллиламинов./ М.Б. Бегиева, Ю.А. Малкандуев // Новые полимерные композиционные материалы. Материалы III Всероссийской научно-практической конференции. Сборник статей. – Нальчик. – 2007. – С.50-56
9. Синтез водорастворимых полиэлектролитов на основе алкилированных  $\alpha$ -аминокислот./М.Б. Бегиева, Ю.А. Малкандуев, А.А. Альмова. // Материалы Двадцать восьмой международной конференции. Сборник статей. – Ялта, Крым.– 2008. – С.414
10. Синтез водорастворимых полиэлектролитов на основе N,N-диаллиламиноуксусной кислоты./ М.Б. Бегиева, А.А. Альмова, Н.Н. Романенко, Ю.А. Малкандуев.// Новые полимерные композиционные материалы. Материалы IV Международной научно-практической конферен-

- ции. Сборник статей. – Нальчик. – 2008. – С.68
- 11.«ПЕРСПЕКТИВА-2009» Материалы Международной конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых. Том VII/ М.Б. Бегиева, А.А. Альмова // КБГУ. – Нальчик. – 2009. – С.5-7.
  - 12.The polyelectrolytes on basis of aminoacid./ М.В. Begieva, А.А. Almova, Yu.A. Malkanduev // 13<sup>th</sup> International Conference Polymeric Materials September 24-26., –Halle/Saale, Germany. –2008. – P.04.
  - 13.Синтез и исследование физико-химических свойств N,N-диаллиламиноуксусной кислоты /М.Б. Бегиева, А.А. Альмова, Н.А. Сивов, Ю.А. Малкандуев. // Новые полимерные композиционные материалы. Материалы V Всероссийской научно-практической конференции. Сборник статей. – Нальчик. –2009. – С. 3-10.
  - 14.Исследование электропроводящей способности мономеров и полимеров диаллильной природы./М.Б. Бегиева, А.А. Альмова, Ф.К. Казанчева, Ю.А. Малкандуев. // XIII Международная конференция Современные технологии в машиностроении. Сборник статей. – Пенза. – 2009. – С41–4.
  - 15.Исследование поверхностно-активных свойств мономеров и полимеров на основе диаллильных производных./М.Б. Бегиева, А.А. Альмова, Ф.К. Казанчева, Ю.А. Малкандуев // В мире научных открытий. – 2010. – №4. (10) – Часть 15. – С.101–102.
  - 16.Исследования кинетических закономерностей и физико-химических свойств N,N-диаллиламиноуксусной кислоты./М.Б. Бегиева, А.А. Альмова, Н.А. Заиченко, Ю.А. Малкандуев // Новые полимерные композиционные материалы. Материалы VI международной научно-практической конференции. – Нальчик. –2010. – С. 325-328.
  - 17.Исследование оптических свойств  $\alpha$ -аминокислот и их алкильных производных./ М.Б. Бегиева, А.А. Альмова, Ф.К. Казанчева, Ю.А. Малкандуев // Композиционные строительные материалы. Теория и практика. Международная научно-техническая конференция. Сборник статей. – Пенза.– 2010. – С. 5–6.
  - 18.Исследование комплексообразующих свойств полимера и сополимера на основе  $\alpha$ (N,N-диаллил)аминоуксусной кислоты./ М.Б. Бегиева, А.А. Альмова, Н.А. Заиченко, О.З. Гукова.// Композиционные строительные материалы. Теория и практика. Международная научно-техническая конференция. Сборник статей. – Пенза. –2010. – С.11-13.
  - 19.Исследование влияния полимера и сополимера на основе  $\alpha$  (N,N-диаллил)аминоуксусной кислоты на лишайники./ М.Б. Бегиева, Т.Л. Слонов, Ю.А. Малкандуев, М.П. Князева// Композиционные строительные материалы. Теория и практика. Международная научно-техническая конференция. Сборник статей. – Пенза. –2010. – С.13-15.
  - 20.Кинетические исследования закономерностей реакции радикальной полимеризации  $\alpha$ (N,N-диаллил)аминоуксусной кислоты./ М.Б.Бегиева, А.А. Альмова, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев// Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании. VI Международная конференция.– Иваново.– 21-24 сентября 2010. – С. 332

21. N,N-диаллиламиноэтановая кислота и полимеры на ее основе / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, А.А. Альмова, Ю.А. Малкандуев // Известия Высш. учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – Ростов-на-Дону. – 2012. – №3. – С. 53–58
22. N,N-диаллиласпарагиновая кислота и полимеры на ее основе / М.Б. Бегиева, А.М.Хараев, Ю.А. Малкандуев // Известия Высш. учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – Ростов-на-Дону. – 2012. – №5. – С.58-63.
23. Исследование зависимости вязкости водных растворов полимеров на основе производных поли-N,N-диаллиламинов от ионной силы раствора и рН-среды / М.Б.Бегиева// Новые полимерные композиционные материалы. Материалы VIII Международной научно-практической конференции. – Нальчик. – 2012. – С.18–23.
24. Радикальная сополимеризация фосфатных солей производных N-алкил-N,N-диаллиламина с N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлоридом./ М.Б. Бегиева, Ю.А. Малкандуев // Новые полимерные композиционные материалы. Материалы VIII Международной научно-практической конференции. – Нальчик. – 2012. – С.24-27.
25. Определение токсического действия полимерных материалов на основе N,N-диаллиламинокислот / М.Б. Бегиева, А.А. Альмова. // Фундаментальные исследования. – 2012. – №9. – часть 3. – С. 539–541. Серия Биологические науки <http://search.rae.ru/>
26. Водорастворимые азотсодержащие полиэлектролиты с бактерицидными свойствами. / М.Б. Бегиева, Л.З. Блиева, З.Ф. Хараева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев.// Фундаментальные исследования– 2012. – №9. – часть 3. – С.542 – 544. Серия Биологические науки <http://search.rae.ru/>
27. Кинетические закономерности радикальной термополимеризации N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата в водных растворах./ М.Б. Бегиева, Ю.А. Малкандуев.// Проблемы науки и образования. – Красноярск. – 2012. – №9. – С.134–147.
28. Исследование зависимости вязкости водных растворов поли-N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата от ионной силы раствора и рН- среды/ М.Б. Бегиева // Проблемы науки и образования. – Красноярск. – 2012. – №9. – С. 148–157.
29. Соплимеризация N,N-диаллиламиноэтановой кислоты с винилацетатом./ М.Б.Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Ф.К. Казанчева, Ю.А. Малкандуев.// Журнал прикладной химии. – Санкт-Петербург. – 2012. – № 9. – Т.85. Вып. 9. – С.153–1538
30. N,N-диаллиламиноэтановая кислота и способ получения./ М.Б.Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, А.А. Альмова, Ю.А. Малкандуев. // Патент (РФ) № 2458045 – От 10. 08.2012. – Заявка № 2010108879 от 11.03.2010г.
31. Поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота./ М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, А.А. Альмова, Ю.А. Малкандуев, А.К. Микитаев. // Патент (РФ) №2439 086 – от 10.01.2012– Заявка № 2010119316 /04 от 13.05.2010г.
32. N,N-диаллиласпарагиновая кислота и способ ее получения./ М.Б. Бегиева,

- А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Ю.А. Малкандуев, М.Х. Лигидов. // Патент (РФ) № 2473539– от 27.01.2013.–Заявка № 20101311492/04от 27.07.2013г.
- 33.Поли-N,N-диаллилспарагиновая кислота./ М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Ю.А. Малкандуев.// Патент (РФ) №2476450 – от 27.02.2013. – Заявка № 20101463539 от 15.11.2010 г.
- 34.Сополимер на основе N,N-диаллиламиноэтаной кислоты и винилацетата./ М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, А.А. Альмова, Ю.А. Малкандуев //Патент (РФ) № 2466148– от 10.11.2012. – Заявка 2011117734/04 от 03.05.2011 г.
- 35.Исследование комплексообразующих свойств азотсодержащих водорастворимых полиэлектролитов на ионы серебра в водном растворе./ М.Б. Бегиева, Ф.А. Мамбетова, М. Озова, Ф.К. Казанчева // IV Международная научно-практическая конференция «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки». Сборник работ молодых ученых. – Владикавказ.– 2013. – Часть II. – С.67–68.
- 36.Определение значений поверхностного натяжения синтезированных азотсодержащих мономеров и полимеров диаллильной природы./ М.Б. Бегиева, Д.А. Ахметова, Ф. Билимихова, З.Р. Макуашева. // IV Международная научно-практическая конференция «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки». Сборник работ молодых ученых. – Владикавказ.– 2013. – Часть II. – С.65-66.
- 37.Исследование комплексообразующих свойств поли-N,N-диаллил-аминоэтановой кислоты на ионы кобальта и меди в водном растворе./ М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев.//Фундаментальные исследования. – 2013 . – №10 (3) – С. 534–538. <http://search.rae.ru/>
- 38.Механизм и кинетические особенности процессов получения нового полимера поли-N,N-диаллил-аминоэтановой кислоты./ М.Б. Бегиева, Ю.А. Малкандуев.// Материалы IX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик.– 2013. – С.26-28.
- 39.Механизм и кинетические закономерности получения новых полимеров на основе N,N-диаллил-аминоэтановой кислоты в водных растворах./ М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев, А.К. Микитаев. // Известия Высш. учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – Ростов-на-Дону. – 2014 . – №2. – С. 54 – 58.
- 40.Синтез и исследование структуры мономеров N,N-диаллил-аминокарбоновых кислот./ М.Б. Бегиева// Известия Кабардино-Балкарского Госуниверситета. – Нальчик. – 2013. – Т.III. – №5. – С. 47-52.
- 41.Исследование комплексообразующих свойств поли-N,N-диаллил-аминоэтановой кислоты на ионы серебра и железа в водном растворе / М.Б. Бегиева, Ф.К. Казанчева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев. // Известия Кабардино-Балкарского Госуниверситета. – Нальчик. – 2013. – Т.III– №5. – С.53-55.
- 42.Термические свойства композитов на основе полипропилена и модифицированного Na<sup>+</sup>-монтмориллонита./ М.Б. Бегиева, Ю.А. Малкандуев.//

Материалы X Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик.– 2013. – С. 22-27.

43. Полимеризация производных N-алкил-N,N-диаллиламинов и композиционные материалы на их основе. / М.Б.Бегиева // монография – Нальчик. – 2014. –134 с.
44. Сополимер на основе N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты и винилацетата./ М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Ю.А. Малкандуев, Ф.А. Мамбетова //Патент (РФ) № 2537395– от 10.11.2014. – Заявка № 2013121646 от 08.05.2013.
45. N,N-диаллиллейцин. /М.Б.Бегиева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев.// Патент (РФ) № 2529 028– от 27.09.2014. – Заявка № 2013135920 от 30.07.2013.
46. Поли-N,N-диаллиллейцин. /М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев, М.Х.Лигидов// Патент (РФ) № 2529 192– от 27.09.2014. – Заявка № 2013135915 от 30.07.2013.
47. N,N-диаллилваллин. /М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев.// Патент (РФ) № 2533 835 – от 24.09.2014. – Заявка № 2013135921 от 30.07.2013.
48. Поли-N,N-диаллилваллин./М.Б.Бегиева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев, Р.Ч. Бажева // Патент (РФ) № 2533 889– от 27.11.2014. – Заявка № 2013135916 от 30.07.2013.
49. Структура и свойства композитов на основе полипропилена и модифицированного Na<sup>+</sup>-монтмориллонита. /М.Б.Бегиева, Ф.Ю. Кучмезова, Р.М. Мамхегов, М.Х. Лигидов, С.Ю. Хаширова, А.К. Микитаев. // Пластические массы.– Москва. – 2014 – №№ 9, 10. – С. 31-35.
50. Полимеры и сополимеры на основе N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты./ М.Б. Бегиева, Л.Г. Гринева, М.Р. Тленкопачев, Ю.А. Малкандуев.// Известия Кабардино-Балкарского Госуниверситета. – Нальчик. – 2014. – Т.IV. – №. 6 – С. 6-13.
51. Полимеры и сополимеры на основе N,N-диаллиламиноэтановой кислоты./ М.Б. Бегиева // Известия вузов. Химия и химическая технология – Иваново.– 2014. – Т.57 – №12. – С. 75-81.
52. Реакции синтеза и радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламинов и их производных /М.Б. Бегиева, Л.Р. Паштова, В.В. Хасанов, Л.Г. Гринева, С.И. Пахомов, М.Х. Лигидов // Известия вузов. Химия и химическая технология – Иваново. – 2015. – Т. 58. – №1. – С. 14-22.

#### **Тезисы докладов на научных конференциях**

53. О возможности синтеза новых гребнеобразных катионных полиэлектролитов / М.Б. Бегиева, Ю.А. Малкандуев, Т.Г. Мурзабекова, Д.А. Топчиев. // 9-я Междунар. конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-95». – Москва.–1995. – С.139.
54. Новые возможности регулирования процессов радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламинов.// М.Б., Бегиева, Ю.А. Малкандуев, Т.Г. Мурзабекова. //10-я Междунар. конференция молодых ученых по химии и

- химической технологии «МКХТ-96». – Москва.,1996. – С. 93.
55. Особенности радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диалиламинов / Бегиева М.Б., Ю.А. Малкандуев, Т.Г. Мурзабекова. // Международ. конф. «Фундаментальные проблемы науки о полимерах». – МГУ, Москва.,1997. – С.88
56. Получение мономеров и синтез катионных полиэлектролитов./М.Б. Бегиева, С.Ю. Хаширова, А.С. Бапинаева, Ю.А. Малкандуев // X Всероссийская научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2000 . – С. 98.
57. Синтез новых катионных полиэлектролитов./ М.Б. Бегиева, И.И. Айрапетян, О.А. Ашибокова, Г.Б. Шустов.// XI Всероссийская научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2001. – С. 107.
58. Исследование зависимости водных растворов поли-N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата от ионной силы раствора и рН-среды./М.Б. Бегиева, Ю.А. Малкандуев, Т.Г. Мурзабекова //«Наука и практика. Диалоги нового времени». – г. Набережные Челны. – 2003. – С. 198.
59. Синтез и полимеризация мономеров на основе N-алкил-N,N-диаллиламинов. /М.Б. Бегиева, Ю.А. Малкандуев, Т.Г. Мурзабекова, Д.А. Топчиев.// Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. – Казань. – 2003. – С.258.
60. Исследование комплексообразующих свойств гомополимера и сополимера на основе  $\alpha$ (N,N-диаллил)аминоуксусной кислоты и  $\alpha$ (N,N-диаллил)-аспарагиновой кислот / М.Б. Бегиева, И.А. Биттирова, Ф.А. Мамбетова // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Волгоград. – 25-30 сентября 2011. – Тезисы докладов (в четырех томах). – Т. 3.– С. 30.
61. The study of complexing properties of homopolymers and copolymers based on  $\alpha$ (N,N-diallyl) aminoacetic and  $\alpha$ (N,N-diallyl) aminoasparagint acid./ М.В. Begieva, Bittirova I.A., Mambetova F.A.// XIX Mendeleev Congress on general and applied chemistry 25-30 September 2011. – Volgograd., Russia, V.3. – P. 28

*Автор считает своим долгом выразить благодарность доктору химических наук, профессору Микитаеву Абдулаху Касбулатовичу за помощь, оказанную при выполнении работы.*