

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова**

На правах рукописи

БЕГИЕВА МАДИНА БИЛЯЛОВНА

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

Диссертация

на соискание ученой степени доктора химических наук

02.00.06- химия высокомолекулярных соединений

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор

Малкандуев Ю.А.

НАЛЬЧИК-2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	
1.1. Особенности реакции радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламинов	11
1.2. Радикальная полимеризация четвертичных аммониевых оснований диаллильной природы	19
1.3. Реакции радикальной сополимеризации с участием производных N-алкил-N,N-диаллиламинов	24
1.4. N-алкиламмониевые модификаторы слоистых силикатов в системе полимер–слоистый силикат	25
1.5. Свойства полиэлектролитов в водном растворе	32
1.6. Практически полезные свойства водорастворимых полиэлектролитов	35
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
1. Подготовка реагентов	41
2. Очистка инициаторов	42
3. Синтез мономеров	42
4. Полимеризация N-алкил-N,N-диаллиламинов в среде протонодонорных кислот	47
5. Получение полимеров	47
6. Кинетические измерения при полимеризации	48
7. Измерение относительной вязкости исходных водных растворов мономера	49
8. Выделение и очистка полимеров	49
9. Измерение характеристической вязкости полимеров	50
10. Методы исследования и методики эксперимента.	50
ГЛАВА III. РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-АЛКИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ	

III.1. Синтез и исследования реакции радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламинов	63
III.2. Синтез и исследование структуры мономеров N, N – диаллиламинокарбоновых кислот	71
III.2.1. Синтез и исследование структуры мономеров N, N – диаллиламиноэтановой кислоты	72
III.2. 2. Синтез и исследование структуры N, N - диаллиласпарагиновой кислоты	80
III.3. Исследование реакции полимеризации N,N-диаллиламинокарбоновых кислот	84
ГЛАВА IV.КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ ПРОИЗВОДНЫХ РЯДА N-АЛКИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОВ	
IV.1.1. Кинетические закономерности радикальной полимеризации МГФ в водных растворах	89
IV.1.2. Кинетические закономерности радикальной фотополимеризации МГФ в водных растворах	99
IV.2. Полимеризация N,N-диаллил-N-додециламмоний дигидрофосфата в водно-органических растворах	110
IV.3.Кинетические закономерности реакции радикальной полимеризации N,N-диаллиламиноэтановой кислоты	128
ГЛАВА V. СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ N-АЛКИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОВ	
V. 1. Радикальная сополимеризация N-алкил-N,N-диаллиламмоний дигидрофосфата с N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлоридом	138
V.2. Сополимеризация N,N- диаллиламинокарбоновых кислот с винилацетатом	143
ГЛАВА VI.ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ	

VI.1. Зависимость вязкости водных растворов поли-N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата от ионной силы раствора и pH среды	150
VI.2. Зависимость вязкости водных растворов поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты от ионной силы раствора и pH среды	159
VI.3. Реологические свойства полимеров и сополимеров	162
VI.4. Определение значений поверхностного натяжения синтезированных мономеров и полимеров	164
VI.5. Комплексообразующие свойства синтезированных полимеров и сополимеров	167
ГЛАВА VII. КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ N,N- ДИАЛЛИЛАМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	
VII. 1. Нанокompозитные материалы на основе N,N-диаллиламиноэтановой кислоты	181
VII. 2. Нанокompозитные материалы на основе полипропилена и N,N-диаллиламинокарбонных кислот	188
ГЛАВА VIII. БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N,N- ДИАЛЛИЛАМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	
VIII.1. Бактерицидные свойства синтезированных мономеров и полимеров на основе N,N-диаллиламинокарбонных кислот	207
VIII.2. Определение токсического действия полимерных материалов на основе N,N- диаллиламинокарбонных кислот	213
VIII.3. Исследование влияния полимера N,N-диаллиламиноэтановой кислоты на лишайники	217
ВЫВОДЫ	220
ЛИТЕРАТУРА	223
ПРИЛОЖЕНИЕ	248

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время синтетические полиэлектролиты играют важную роль в науке, технике, медицине. При этом наблюдается постоянное расширение сфер применения и использования полимеров этого класса. Важное место в ряду синтетических полиэлектролитов занимают полимеры на основе диаллильных мономеров, которые могут быть использованы в качестве коагулянтов, флокулянтов, структураторов почв, при производстве бумаги, в текстильной промышленности и нефтедобыче, в качестве дубящих агентов при производстве кож, 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 токсичности их воздействия. Развитие различных отраслей промышленности выдвигает перед наукой новые задачи по расширению ассортимента полиэлектролитов, которые обладали бы целым комплексом ценных свойств, в том числе и поверхностно-активных. 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**.

Следует также отметить, что в литературе практически отсутствуют данные о кинетических особенностях полимеризации производных N-алкил-N,N-диаллиламинов в протонированной форме, содержащих гидрофобные заместители.

Наиболее простым и удобным способом синтеза ионогенных полиэлектролитов является радикальная полимеризация. Существенное значение в связи с этим приобретает исследование элементарных актов радикальной полимеризации протонированных форм N-алкил-N,N-

диаллиламинов 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 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}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 аминокарбоновых кислот 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 нанокомпозиты на основе N-алкилпроизводных аминокарбоновых кислот диаллильной природы и натриевой формы монтмориллонита, физико-механические свойства которых позволяют использовать их в качестве конструкционных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Синтез новых мономеров ряда производных N-алкил-N,N-диаллиламинов и высокомолекулярных (со)полимеров с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом.
2. Синтез новых мономеров диаллильной природы производных аминокарбоновых кислот и (со)полимеров с регулируемыми кислотно-основными свойствами.
3. Кинетические закономерности радикальной полимеризации ряда мономеров производных N-алкил-N,N-диаллиламинов: N,N-

диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата, N,N-диаллил-N-додециламмоний дигидрофосфата, N,N-диаллил-N-метил-N-додециламмоний бромида, N,N-диаллиламиноэтановой кислоты в широком диапазоне концентраций мономера и инициатора, температуры и продолжительности реакции в гомогенных средах.

4. Реакции сополимеризации N-алкил-N,N-диаллиламмоний дигидрофосфатов с N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлоридом, N-алкилпроизводных аминокарбоновых кислот диаллильной природы с винилацетатом при малых степенях конверсии.
5. Структуры новых композитов на основе N-алкилпроизводных аминокарбоновых кислот с разной длиной N-алкильного заместителя, натриевой формы монтмориллонита и полипропилена марки «Ставролен».
6. Физико-химические и практически полезные свойства синтезированных мономеров и полимеров.

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 (со) полимеры и нанокомпозиты 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.

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Особенности реакции радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламинов

Исследованию реакции радикальной полимеризации мономеров диаллильной природы посвящен целый ряд работ [1–7]. Это обусловлено особенностью полимеризационных процессов диаллильных мономеров, в частности, циклолинейным механизмом актов роста цепи при полимеризации.

Впервые образование полимеров с циклолинейной структурой на основе мономеров диаллильной природы было показано Батлером и его сотрудниками. Механизм циклополимеризации Батлер объяснял наличием в акте роста цепи актов внутри- и межмолекулярного присоединения, обусловленного электронным взаимодействием между двумя двойными связями в молекуле диаллиламина [7–11]. Циклополимеризацию диаллиламинов он представил следующей схемой.

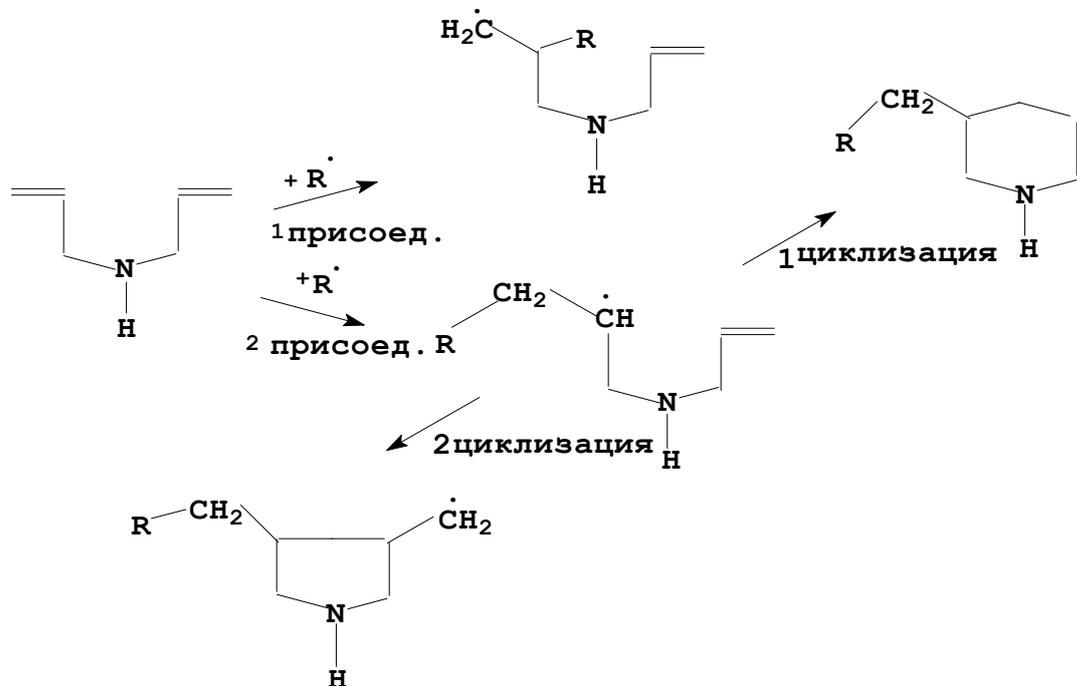
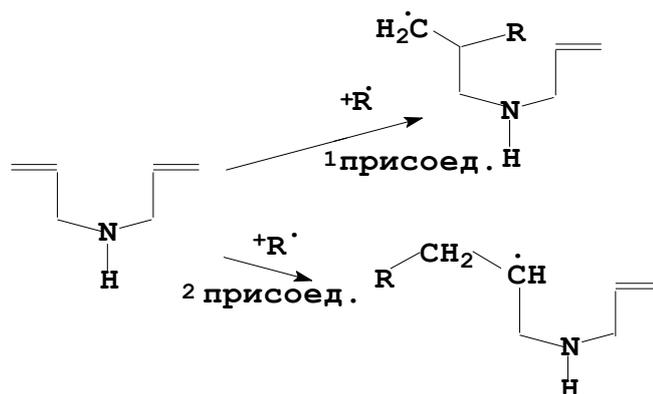


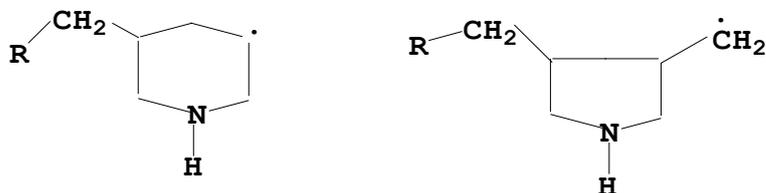
Схема 1

В последствии механизм циклополимеризации мономеров диаллильной природы изучался целым рядом авторов [12–15]. В настоящее время можно считать установленным, что рост цепи при циклополимеризации состоит из трех последовательных стадий:

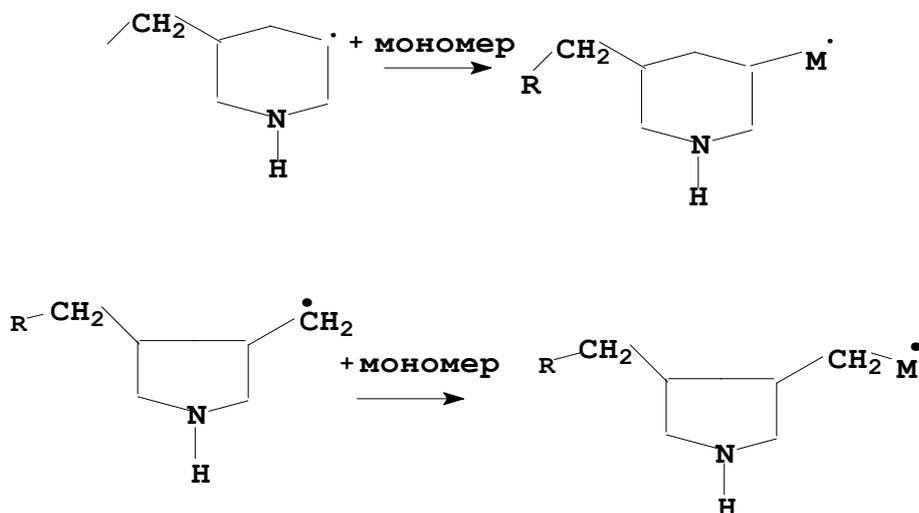
1. межмолекулярное взаимодействие – присоединение радикала к первой двойной связи в молекуле мономера с образованием внутреннего радикала:



2. реакция внутримолекулярного роста – циклизация:



3. рост цепи – присоединение молекулы мономера к циклическому радикалу (межмолекулярное взаимодействие).



Для доказательства строения полученных линейных “циклополимеров” Батлер, Кроушоу и Миллер [16] исследовали физико-химическими методами (ИК – спектроскопией, потенциометрическим титрованием) продукты деструкции полидиаллиламмоний бромида и полидиметилдиаллиламмоний бромида, полученные согласно следующей схемы:

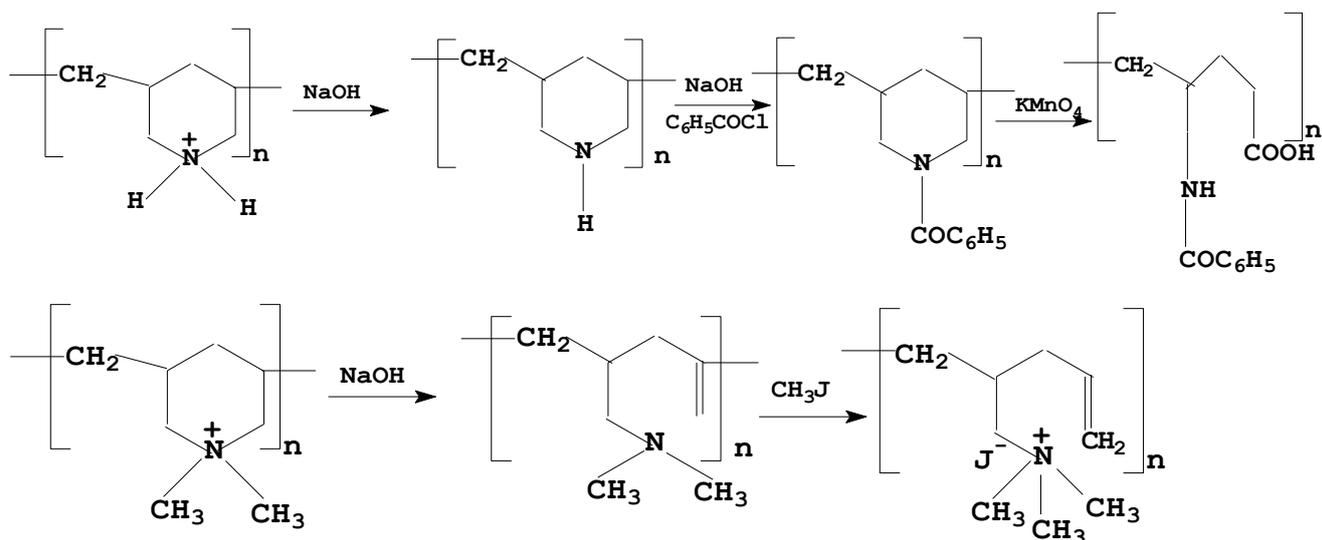


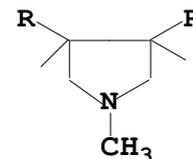
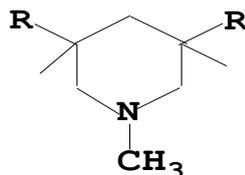
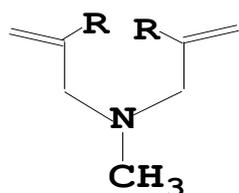
Схема 2

и пришли к выводу, что полидиаллиламмоний бромид и полидиметилдиаллиламмоний бромид образуют при деструкции такие же продукты, как и при расщеплении шестичленных колец пиперидиний бромида.

Позднее Брайс в работе [17], использовав методы ЯМР и ИК-спектроскопии, показал преобладающее образование циклополимеров с пятичленными циклами в полимерной цепи. Образование пятичленных структур было показано также и в работе Соломона [14].

Результаты работ [18–20] позволяют сделать вывод о том, что возможность образования пяти- и шестичленных циклов зависит от способа присоединения радикалов к двойной связи; так например, исследование взаимодействия ряда радикалов (OH^\bullet ; NH_2^\bullet ; $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$) с диаллиламином методом ЭПР показало, что эти радикалы присоединяются к одной из двойных связей молекулы диолефина, а затем происходит акт внутримолекулярного присоединения – циклизация с образованием

преимущественно пятичленных циклов [20–21]. При взаимодействии указанных радикалов с N-метил-N,N-бис-диметил-диаллиламином наблюдается преимущественно образование шестичленных циклов. Это означает, что подобное явление можно объяснить лишь стерическим влиянием заместителей CH₃-групп у двойных связей в молекуле диаллиламина.



R = H	-	90 %
R = C H ₃	40 %	60 %
R = E t	60 %	40 %

Аналогичные результаты были получены в работе [22] при изучении методом ¹³C ЯМР – спектроскопии акта циклизации N,N- диаллиламинов, замещенных в β-положении. Анализ приведенных выше работ позволяет сделать вывод о том, что структура образующихся полимеров на основе N-замещенных диаллиламинов зависит от природы заместителя при атоме углерода в β-положении.

Ряд работ был посвящен реакционной способности N-алкил-N,N-диаллиламинов.

Островерхов с сотрудниками установили [23], что третичные диаллиламины в виде свободного основания практически не полимеризуются ни в присутствии анионных катализаторов (например, C₄H₉Li в гептане), ни в блоке в присутствии катионного катализатора (эфирата BF₃), и только в присутствии радикальных инициаторов (динитрила азоизомасляной кислоты и перекиси бензоила) часть мономеров полимеризуются с образованием олигомерных продуктов. Полученные полимеры имели низкий молекулярный вес, низкую температуру размягчения, и были легко растворимы в органических растворителях.

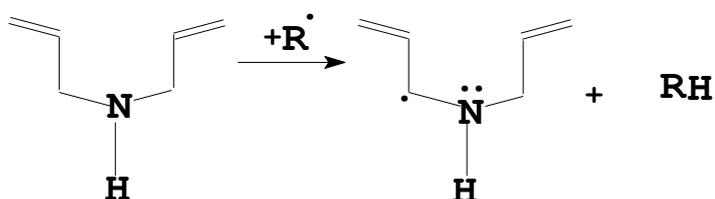
Авторы пришли к выводу, что полученные ими мономеры проявляют низкую склонность к полимеризации из-за сильно развитой реакции обрыва цепи с участием атома водорода аллильных групп.

Мацюян с сотрудниками [24–25] изучали способность N-алкил-N,N-диаллиламинов и диаллиламидов к образованию циклолинейных полимеров при полимеризации в зависимости от природы N-алкильного заместителя. Авторы указанных работ сделали вывод о том, что при введении в молекулу диаллиламина при атоме азота полярных заместителей, содержащих электроно-акцепторные группы (CO; CN; SO₂), N-замещенные диаллиламины обнаруживают склонность к реакции радикальной полимеризации в присутствии свободнорадикальных инициаторов. При удалении этих групп от атома азота на один или два атома углерода N-замещенные диаллиламины не полимеризуются. Полученные полимеры имели низкие значения молекулярных масс от 7 200 до 24 000. Способность рассматриваемых мономеров полимеризоваться в присутствии радикалов авторы объясняли тем, что при введении в молекулу мономера электроно-акцепторных заместителей происходит перераспределение электронной плотности на двойных связях в молекуле диаллиламина, вследствие чего и повышается активность двойных связей.

Однако при изучении полимеризации стирола в присутствии добавок N-ацилпроизводных аллиламинов было найдено, что константа передачи цепи на мономер уменьшается с ростом электроно-акцепторных свойств заместителя при атоме азота. Квантово-механические расчеты показали, что при этом происходит уменьшение электронной плотности на атоме азота, и в то же время электронная плотность на двойной связи не изменяется [26]. Поэтому можно предположить, что электроно-акцепторные заместители у атома азота в молекуле диаллиламина способны оказывать влияние на соседние с азотом СН₂-группы, в частности, на прочность С-Н связи,

увеличивая вклад деградиционной передачи цепи на мономер. Такое предположение находит свое подтверждение в работах [26–27].

Квантово-механические расчеты, проведенные в работе [28], показали, что образующийся радикал в результате отрыва подвижного протона в α - CH_2 положении в молекуле диаллиламина приводит к вырождению цепи, т.к. неспаренный электрон делокализован по атомам в результате взаимодействия с π -электронами двойной связи.



Таким образом, протекание деградиционной передачи цепи на мономер является главной особенностью реакции радикальной передачи цепи на мономер.

В работе [29] разработаны методы синтеза новых мономеров производных диаллилгуанидина (ДАГ) и макромеров, содержащих фрагменты политетрагидрофурана и диаллильные азотсодержащие концевые группы (диаллиламинную, алкилдиаллиламмониевую, диаллилгуанидиновую – в основной и ацетатной форме). Впервые были получены блоксополимеры на основе синтезированных макромеров с $M_n=4.3 \times 10^3$ ММ., реакцией взаимодействия диаллиламина и цианамида в присутствии уксусной кислоты в ацетонитриле. Авторами отмечено, что гомополимер на основе ДАГ ацетата получен с характеристической вязкостью $[\eta]=0.05$ дл/г (0.1 N водный раствор NaCl, 25 °C).

С помощью полуэмпирических квантово-химических расчетов получены данные о потенциальных энергиях модельных радикальных реакций роста и передачи цепи на мономер при полимеризации мономеров ряда диаллилметиламина; на их основе предложен подход к получению

высокомолекулярных полимеров из соединений ряда аллил- и диаллиламина в некватернизованной форме. Синтезированы новые мономерные системы – эквимольные трифторацетатные соли диаллилметиламина и диаллиламина; показано, что в растворах этих солей молекулы мономеров находятся в протонированной форме. Путем радикальной полимеризации получены новые полимеры: вторичные и третичные полиамины - полидиаллиламмониевые соли и их полиоснования с $M_w=(3-6)\times 10^4$ и более. Исследованы механизмы и кинетические особенности полимеризационных процессов; установлено, что обрыв цепи протекает по бимолекулярному механизму, а деградиционная передача цепи на мономер трансформируется в эффективную передачу [30].

В работах [31–33] обсуждены результаты синтеза новых мономеров ряда N-алкил-N,N-диаллиламина: N,N-диаллил-N-метиламин (ДАМА), N,N-диаллил-N-бутиламин, N,N-диаллил-N-гептиламин и N,N-диаллил-N-додециламин. Были также получены протонированные соли указанных аминов: N-алкил-N,N-диаллиламмонийгидрофосфаты. Синтезированные амины, за исключением ДАМА, и полученные соли на их основе до настоящей работы в литературе описаны не были. Реакции радикальной полимеризации синтезированных полимеров проводили в растворах различных минеральных кислот (HCl , HNO_3 , H_3PO_4) в присутствии инициаторов ($T=60^{\circ}C$) и фотохимическим иницированием ($20^{\circ}C$). Радикальную полимеризацию проводили в присутствии персульфата аммония и динитрила азобисдиизомаляной кислоты с концентрацией 4×10^{-4} моль/л и температуре $60^{\circ}C$, продолжительность 10–20 ч. Выявлено, что при этом получают полимеры с очень низкими молекулярными массами и выход составляет 10 %.

Однако при проведении фотополимеризации ($\lambda=360nm$) в растворах концентрированных кислот в присутствии фотоинициатора (диаквадиацетат уранила) были получены растворимые в воде полимеры с достаточно высокими значениями характеристической вязкости. Показано, что

инициирующая система на основе соединений уранила является достаточно эффективной. Полученные полимеры были проанализированы с использованием ^{13}C - ЯМР спектроскопии. Показано, что в полимерах отсутствуют сигналы, характерные двойным связям и появляются сигналы, соответствующие звеньям полимера.

Алкилированием α -аминокислот хлористым (бромистым) аллилом получены новые мономеры: N,N-диаллиламиноэтановая, N,N-диаллиламиноизопентановая, N,N-диаллиламиноизокапроновая, N,N-диаллиламинобутандиовая (N,N-диаллиласпарагиновая) кислоты и исследованы условия их термополимеризации в присутствии радикальных инициаторов [34,35]. Авторами отмечено, что получены полимеры со значениями характеристических вязкостей $[\eta]=0.45 - 0.25$ дл/г (0.5 N водный раствор NaCl, 25 °C).

В работе [36] авторы показали возможность получения производных N,N-диаллиламинов из аминокислот при помощи рутениевого катализатора.

Таким образом, протекание деградиционной передачи цепи на мономер является главной особенностью реакции радикальной передачи цепи на мономер.

Следовательно, можно предположить, что существенным препятствием на пути синтеза высокомолекулярных продуктов на основе третичных диаллиламинов является протекание актов деградиционной передачи цепи на мономер. Только преодоление этих ограничений может открыть путь к получению полимеров с достаточно высокими значениями молекулярных масс.

Наличие ионогенно-аминных групп в молекуле третичных аминов диаллильной природы дает потенциальные возможности для получения полимера с достаточно высокими значениями молекулярных масс.

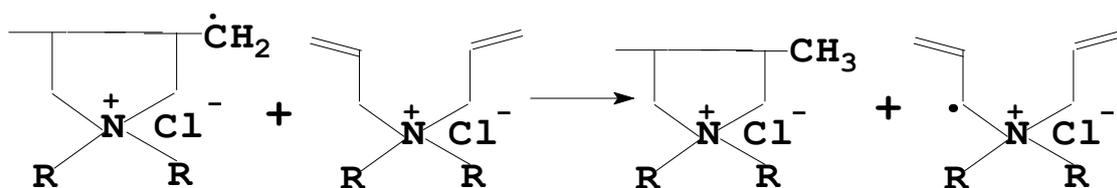
I.2. Радикальная полимеризация четвертичных аммониевых оснований диаллильной природы

Впервые к подробному изучению кинетики и механизма реакции радикальной полимеризации N,N-диаллил-N,N-диалкиламмоний галогенидов обратились Д.А. Топчиев и сотрудники ИНХС РАН, а также ряд исследователей за рубежом.

Ключевым моментом в установлении механизма полимеризации N,N-диаллил-N,N-диалкиламмоний галогенидов является установление структуры образующихся полимеров. Эти вопросы тесно связаны в свою очередь с особенностями кинетики подобных процессов.

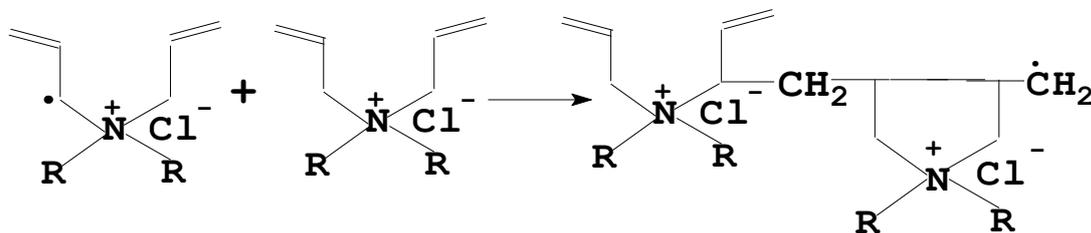
Изучение кинетических особенностей реакции радикальной полимеризации N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (ДАДМАХ) показало, что радикальная полимеризация этой соли протекает в отсутствие деградиционной передачи цепи на мономер [37–41].

Причиной отсутствия деградиционной передачи цепи на мономер, по мнению авторов, может служить “активация” стабильных радикалов передачи цепи на мономер, образующихся в результате реакции:



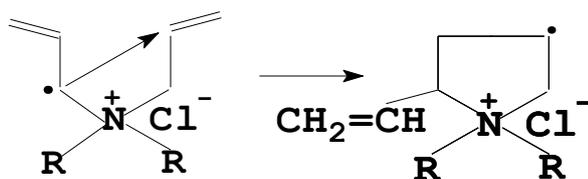
Образованные в результате подобных актов мономерные аллильные радикалы менее активны, чем радикалы роста цепи, вследствие делокализации электрона на сопряженной двойной связи. По этой причине вероятность рекомбинации аллильных радикалов значительно выше вероятности присоединения их к двойной связи другой молекулы мономера, т.е. вероятности их участия в акте молекулярного роста цепи. Вместе с тем радикалы, образующиеся в результате актов передачи цепи на мономер, способны участвовать в актах роста цепи, продолжать кинетическую цепь.

Акт роста цепи с участием указанного радикала передачи цепи на мономер должен приводить к образованию макромолекулы, в конце звена которой будут находиться двойные связи.



В этом случае должен получиться сильно разветвленный или сшитый полимер, что не наблюдается на практике.

Возникающее противоречие авторы предлагают разрешить, рассматривая радикалы передачи цепи, способные участвовать в акте внутримолекулярного роста цепи, т.е. взаимодействовать со второй двойной связью “своей” же молекулы мономера.

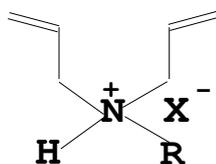


Таким образом, авторы пришли к выводу, что в результате наличия стадии внутримолекулярного роста цепи с участием аллильных радикалов передачи цепи образуются макромолекулы, содержащие концевые двойные связи. При этом полимеры обладают пирролидиновой структурой. Эти предположения были доказаны методами ^1H и ^{13}C – ЯМР спектроскопии. Было показано, что структура образующегося полимера практически не зависит как от химической природы противоиона (X^- : Br^- , Cl^- , BF_4^- , CF_3COO^-), так и от химической природы N-алкильного заместителя при атоме азота (где $\text{R} = \text{CH}_3$; C_2H_5 ; C_4H_9 ; C_8H_{17}) [42–44]. Однако было отмечено, что увеличение длины N-алкильного заместителя заметно влияет на константу роста цепи k_p , что приводит к уменьшению общей скорости полимеризации и к образованию олигомерных продуктов. Эти данные

согласуются и с результатами работ [45–47], в которых безуспешно пытались получить полимеры на основе N,N-диаллил-N,N-дидодециламмоний бромида. Отсутствие результатов, по мнению авторов, было обусловлено влиянием стерического фактора.

Приведенные в данном обзоре работы свидетельствуют о том, что структура образующихся полимеров на основе N-замещенных диаллиламинов зависит от природы заместителя в β -положении и не зависит ни от природы N-алкильного заместителя, ни от природы противоиона, т.о. четвертичные аммониевые основания диаллильной природы являются хорошо изученным классом мономеров.

Не менее интересным, с нашей точки зрения, являются работы, посвященные исследованию N-алкил-N,N-диаллиламинов в протонированной форме формулы:



В работе [48] приводятся данные, свидетельствующие об образовании олигомерных продуктов при полимеризации N,N-диаллил-N-метиламмоний гидрохлорида в среде диметилсульфоксида в присутствии персульфата аммония. В работе также дается сравнительная характеристика между реакционной способностью четвертичных аммониевых солей диаллильной природы и протонированными формами диаллиламина. Было установлено, что реакционная способность четвертичных аммониевых солей диаллильной природы выше, чем у солей в протонированной форме.

Исследования Джаксон [49] показали, что при проведении реакции радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламмоний гидрохлоридов (в качестве N-алкильного заместителя были выбраны метил; пропил; гексил; бензил) в водных растворах в присутствии персульфата аммония при $T=60^{\circ}\text{C}$

Новые мономерные системы – трифторацетаты N,N-диаллил-N-метиламмония (2•ТФК) и N,N-диаллиламина (1•ТФК) получены в работе [30,52]. С целью преодоления трудности, связанные с деградиционной передачей цепи на мономер, радикальную полимеризацию осуществляли в водных растворах в условиях термического и фотоинициирования, в качестве инициатора использовали персульфат аммония. Полимерные продукты выделялись в виде полиоснований с невысокими значениями $P_w/P_n \approx 1.85$, константа передачи цепи на мономер уменьшается с $C_m = 13.9 \times 10^{-3}$ до $C_m = 6.5 \times 10^{-3}$ для образцов при концентрациях от $[M] = 2$ моль/л до $[M] = 3$ моль/л, при $T = 30^\circ\text{C}$. Авторами отмечено, что найденные значения C_m значительно ниже известных величин для аллильных мономеров: аллилацетата $C_m = 160 \times 10^{-3}$ и аллилхлорида $C_m = 70 \times 10^{-3}$ [53], но все же превышают значения констант, установленных для полимеризации четвертичной соли ДАДМАХ $C_m = 1.4 \times 10^{-3}$ [1]. Кванто-механические расчеты реакции роста и передачи цепи на мономер не подтвердились экспериментальными данными. Некоторые расхождения экспериментальных и теоретических данных, а также изменения значения C_m при разных концентрациях мономера авторы объясняли влиянием диэлектрической константы ϵ , считая, что величина C_m не может быть постоянной в широком диапазоне ϵ , и она должна уменьшаться в слабо полярных апротонных растворителях по сравнению с ее значением в разбавленных водных растворах мономера.

В последние годы наблюдается повышенный интерес исследователей к созданию высокоорганизованных полимерных систем. Полимерно-ориентированные системы получают путем полимеризации мономеров с длинноалкильными гидрофобными заместителями в ассоциатах. С помощью таких систем удается создавать модели, близкие к биомембранам.

В работе [54] методом двумерной дилатометрии на весах Ленгмюра была исследована радикальная полимеризация двухцепного мономера N,N-

диаллил-N-цетилдодециламмоний бромида в монослое на границе раздела газ – вода. Авторы стремились создать модель, близкую к биомембранам, и изучить влияние различных факторов на структуру и свойства последних. Показано, что при переходе от неассоциированной формы ПАМ к ассоциатам скорость радикальной полимеризации возрастает. Это связано главным образом с увеличением локальной концентрации мономера. Было также отмечено, что скорость полимеризации снижается с увеличением латериального давления в растянутом и конденсированном монослое жидкости с высокой плотностью упаковки, что связано с влиянием плотности упаковки на заряд и подвижность реагирующих частиц. Добавление соединений различной природы (электролита, спирта, ПАВ) приводит к понижению скорости полимеризации.

Количество работ, посвященных изучению реакции радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламинов в протонированной форме, на этом ограничивается.

I.3. Реакции радикальной сополимеризации с участием производных N-алкил-N,N-диаллиламинов

Ограничено также и количество работ, посвященных реакции радикальной сополимеризации с участием N-алкил-N,N-диаллиламинов и N-алкил-N,N-диаллиламинов в протонированной форме.

В работе [55–57] были получены полиамфолиты при проведении реакции сополимеризации гидропроизводных диаллиламина с малеиновым ангидридом, а также путем взаимодействия N-алкил-N,N-диаллиламмоний гидрохлоридов с метакриламидом.

В работе [58,59] было показано, что при сополимеризации производных диаллиламина с оксидом серы образуются водорастворимые полисульфоны.

Статистический сополимер на основе ДАДМАХ и ацетата диаллилгуанидина с эквимольным соотношением звеньев сомономеров в

полимерной цепи с $[\eta]=0.09$ дл/г (0.1N водный раствор NaCl, 298K) был получен в работе [51]. Относительно низкая ММ сополимеров объясняется существенным вкладом реакции передачи цепи на мономер.

Приведенный выше литературный обзор свидетельствует о том, что мономеры ряда N-алкил-N,N-диаллиламинов в протонированной форме относятся практически к мало изученному классу ионогенных мономеров. Следует также отметить, что до настоящей работы в литературе отсутствовали данные о кинетике полимеризации протонированных солей N-замещенных диаллиламинов. Подобные исследования являются актуальными в плане создания научных основ процессов полимеризации этой группы мономеров и выявления возможностей направленного синтеза соответствующих полимеров.

I.4. N-алкиламмониевые модификаторы слоистых силикатов в системе полимер–слоистый силикат

Одно из интереснейших и перспективных направлений в науке о полимерах последних 15–20 лет представляет собой разработка принципов получения органо-неорганических нанодисперсных композиционных материалов. Синтез олигомеров и полимеров, создание полимер – силикатных композитов на их основе имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Внедрение полимеров в галереи слоистого силиката открывает возможность целенаправленной разработки полимерных материалов, обладающих улучшенными физико-химическими характеристиками, такими, как высокие прочность и адсорбционные свойства, термостойкость, низкая газопроницаемость, повышенная огнестойкость. Многочисленные исследования в этой области освещены в работах отечественных ученых: Помогайло А.Д., Антипова Е.М., Микитаева А.К., Заикова Г.Е., Ломакина С.М., Иванюка А.В., Герасина В.А., Голубевой А.Ю., Бахова Ф.Н., Беданоква А.Ю., Чвалуна С.Н., Новокшеновой Л.А. и

др., а также зарубежных специалистов: Гуріна Г.І., Peila R., Aranda P., Sarkar M., Chunyang W., Nigmatullin R., Xu W.B., Zulfiqar S. [60–84].

Создание нанокompозитов осложняется плохой совместимостью органических и неорганических составляющих, а также необходимостью подбора оптимальных условий диспергирования силикатного наполнителя. Поэтому ранее предпринималась попытка решения этой проблемы модифицированием глины путем, введения в ее структуру поверхностно-активных веществ (ПАВ), в частности, четвертичных аммониевых соединений с разными длинами N-алкильного заместителя [85,86,64]. В работе [85] было показано, что введением органических молекул, способных к ван-дер-ваальсовому взаимодействию или ион-дипольному взаимодействию с поверхностью глины, сродство с глиной убывает в ряду $R_2N^+H > RN^+H_2 > RN^+H_3$ и увеличивается с ростом длины алифатической цепи иона. Простейшие алкиламмониевые катионы Me_4N^+ и алкиламины $MeNH_2$, Me_2NH , Me_3N эффективно вытесняют ионы Na из монтмориллонита (ММТ), делая поверхность глинистого материала органофильной [86], что приводит к ее совместимости с макромолекулами. В результате ионообменной сорбции катионов Me_4N^+ с короткой алифатической цепью межплоскостное расстояние увеличивается всего на ~ 0.5 нм [87]. Увеличение межплоскостного пространства глинистых минералов при модифицировании зависит от заряда силикатных пластин и ЕКО силиката, размера и формы молекул, числа и длины алифатических цепей. Анилин, n-бутиламин, пиридин поглощаются глиной, увеличивая межплоскостное расстояние на ~ 0.6 нм, введение аминomásляной, аминокапроновой кислот, взятых в избытке, – на 1.2 нм [88]. Наибольшие успехи в плане модифицирования слоистых силикатов были достигнуты при введении ПАВ с числом атомов углерода от 6 до 20 [84,89,64]. Такие органоглины позволяют разрушить агломераты, образованные в результате слипания отдельных кристаллитов слоевого силиката. Адсорбция ПАВ способствует повышению

гидрофобности глины, тем самым улучшая проникновение макромолекул полимера в межплоскостные пространства. В работе [84,89] обсуждаются результаты экспериментов по термической стабильности ММТ и изменению цвета органоглин, модифицированных четвертичными аммониевыми соединениями с тремя метильными радикалами и четвертыми различными радикалами с числом атомов углерода в главной цепи от 16 до 18. Показано, что различие модифицированной органоглины и исходного ММТ наблюдается в температурном интервале от 200⁰С до 500⁰С. При введении таких органоглин экструдированием в полистирол и полипропилен получали нанокомпозиты с высокой термо- и огнестойкостью. В работе [90] было исследовано пять типов образцов ММТ фирмы «Southern Clay Products»: немодифицированный образец (СNa) и четыре образца органоментмориллонита, модифицированные интеркалятами. Интеркалятами являются четвертичные аммониевые соединения, где четвертый радикал отличается числом атомов углерода в главной цепи от 16 до 18 (С30В, С10А, С25А, С15А). Авторы исследовали влияние гидрофильно-гидрофобного баланса ММТ на способность к интеркаляции молекул эпоксидного полимера в межслоевое пространство силиката при проведении процесса отверждения *in situ*. Отмечено, что межплоскостное расстояние для СNa составляет ~1.2нм; для модифицированных органоглин – С30В~1.8нм, С10А~2.1нм, С25А~2.0 нм, С15А~3.2нм, с С15А образуется микрокомпозит, С30В – нанокомпозит, с С10А формируется интеркалированный нанокомпозит. СNa имеет слабое химическое сродство к эпоксидному материалу. Сопоставление теплофизических свойств микрозита С15А и нанокомпозита с С30В показало, что микрозит имеет более высокую температуру стеклования на 27⁰С больше и имеет небольшое преимущество по механическим свойствам. Были исследованы свойства нанокомпозитов на основе полиэтилена (ПЭ) и СNa, С20А аналог С15А, С30В. Результаты показали, что модуль упругости материала увеличивается в 1.5 раза,

прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве снижаются незначительно для нанокompозита с содержанием 2.7–15.0% C20A. Значения модуля ненаполненного полимера соответствует 90°C , что считается пределом рабочих температур полимера, для нанокompозитного материала с содержанием 6.7% (масс.) это значение сохраняется до 116°C . Анализ литературных данных показывает, что в работах [87–91], посвященных проблеме получения нанокompозитов на основе различных видов полярных полимеров (полиэфиров, полиамидов и других), и монтмориллонита, модифицированного четвертичными аммониевыми основаниями, наблюдается возможность получения интеркалированной и эксфолиированной структур [91–96]. В случае использования полиолефинов успехи в получении нанокompозитов являются более скромными [97,98].

В настоящее время в мире проводятся интенсивные исследования по созданию полимерных нанокompозитов с применением слоистых силикатов, способных к эксфолиации (расслоению) на единичные слои нанометровой толщины в полимерной матрице. Наноматериалы с высокой степенью эксфолиации слоистых частиц обладают повышенными жесткостью, деформационной теплостойкостью и термостойкостью, улучшенными барьерными свойствами и повышенной огнестойкостью при низком содержании наполнителя, т.е. без существенного увеличения плотности и ухудшения перерабатываемости материала, а также без существенного влияния на прозрачность полимерного материала. Полиолефины являются самыми крупнотоннажными промышленными полимерами с легкой перерабатываемостью, химической стойкостью, низкой стоимостью и широким спектром областей применения. Разработка новых нанокompозиционных материалов на их основе должна расширить области их применения в качестве конструкционных материалов с повышенными жесткостью, деформационной теплостойкостью, барьерными характеристиками и огнестойкостью.

В работе [99] изучены особенности получения нанокомпозитов на основе линейного сополимера этилена с бутеном-1 с модифицированной глиной – $C_{18}H_{37}N^+H$ (монослой парафинового слоя) и Cloisite 20A $(CH_3)_2(R_2)N^+$ (бислой парафинового слоя). Авторами показано, что модуль Юнга (E) при наполнении ПЭ 3–5% (масс.) модифицированной органоглины повышается от 38% до 56%, Na-ММТ снижается до 188 МПа, для гомополимера –147 МПа и приводит к снижению относительного удлинения ϵ . При использовании Cloisite 20A наблюдается увеличение скорости горения v . Авторы объясняют данное явление термодеструкцией модификатора, содержание которого значительно выше. Горение сопровождалось вспучиванием нанокомпозита. В работе [100] отмечено, что модифицирование ММТ проводили четвертичной фосфониевой солью $[(C_{18}H_{37})(C_6H_5)P]^+Br$, нанокомпозит получали на основе линейного ПЭ низкой плотности с модифицированной ММТ. Прочностные свойства образцов Na-ММТ и P-ММТ не существенно отличаются от свойств базового полимера, в то время как модуль упругости возрастает на 5 и 15 % соответственно. В работе [101] изучены структура и свойства нанокомпозитов на основе полибутилена-1 и наноглины Cloisite 15A. В нанокомпозите плотность полимерных блоков ламелей значительно ниже, агломерация происходит вокруг частиц глины, которые гомогенно распределены в полимерной матрице в виде маленьких тактоид. Существенного расслоения частиц ММТ не наблюдается. Происходит удвоение модуля упругости и повышение температуры деструкции на 50^0C по сравнению с гомополимером. В работах [102,103] показано, что модуль Юнга материала выше, тогда как величина прочности равна или несколько ниже, а удлинение при разрыве всегда ниже для нанокомпозитов по сравнению с аналогичными характеристиками «чистого» полимера.

Показана, возможность получения нанокомпозитов, эффективно адсорбирующие тяжелые металлы и обладающие пролонгирующим

биоцидным действием на основе органофицированного монтмориллонита, содержащего в своем составе четвертичные аммониевые катионы гуанидина, в работе [104].

Наноконпозиты с повышенной термостойкостью, теплостойкостью, огнестойкостью и улучшенными барьерными свойствами получены и изучены в работах [105–114].

Микитаев А.К. и сотруд. [105–112] получали наноконпозиты на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ), полибутилентерефталата (ПБТ), ПЭ, ПП и Na-ММТ, выделенного из бентонитовой глины месторождения Герпегеж (Россия, КБР), модифицированного как четвертичными аммониевыми, так и четвертичными фосфониевыми основаниями органоглин. Показано, что полученные наноконпозиты ПЭТ и ПБТ с содержанием 5% (масс.) модифицированной органоглины, имеют более высокую скорость кристаллизации в 1.67 раза, чем для чистого гомополимера. Температура начала деструкции увеличивается для всех полученных наноконпозитов до 5% (масс.) включительно. Введение небольших (до 5 масс. %) количеств органоглины в полимерную матрицу приводит к существенному улучшению эксплуатационных свойств полимеров. В частности, наблюдается повышение теплостойкости, характеризуемой температурой размягчения по Вика. В работе [109] показано, что целью работы являлся теоретический анализ физических основ повышения теплостойкости для наноконпозитов полимер/органоглина. В качестве матричного полимера были использованы полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки В-У456 со средневесовой молекулярной массой $M_w=3 \times 10^5$ производства Узбекистана (аналог отечественного ПЭВП-276-73) и полипропилен (ПП) марки Каплен 01 030 с $M_w=2,3 \times 10^5$ производства Российской Федерации. В качестве наноуполнителя применяли природную глину, модифицированную согласно патенту RU2007128379. Ее содержание во всех исследуемых наноконпозитах

составляло 5 масс. %. Температура размягчения по Вика нанокompозитов определялись двумя характеристиками исходного матричного полимера (T_p^M и $T_{пл}$) и структурой нанокompозита ($j_{пл}$).

Состав и характеристики нанокompозитов ПЭВП/ММТ и ПП/ММТ

Матричный полимер	Модификатор	Содержание модиф. масс. %	E_n , ГПа	T_p , К	T_p^T , К,	Δ , %	T_p^T , К,	Δ , %
ПЭВП	Мочевина	5	1,38	369	368	0,30	365	1,10
ПЭВП	Меламин	10	1,40	368	368	-	366	0,60
ПЭВП	Метакрилатгуанидин	5	1,35	365	367	0,55	365	-
ПЭВП	Метакрилатгуанидин	10	1,36	366	367	0,27	365	0,30
ПЭВП	Метакрилатгуанидин	20	1,20	367	364	0,82	362	1,40
ПЭВП	Акрилатгуанидин	5	1,20	368	364	1,10	362	1,60
ПЭВП	Акрилатгуанидин	10	1,58	367	366	0,27	369	0,50
ПЭВП	Акрилатгуанидин	20	1,49	370	370	-	367	0,80
ПП	Мочевина	5	1,43	382	397	3,90	389	0,50
ПП	Мочевина	10	1,40	391	397	1,50	390	1,0
ПП	Акрилатгуанидин	5	1,47	388	398	2,60	390	0,50
ПП	Метакрилатгуанидин	5	1,45	394	398	1,0	389	1,30

Приведенный литературный обзор свидетельствует о том, что для нанокompозитов на основе полиолефинов пока не удается достичь таких же значительных эффектов изменения всего комплекса механических и функциональных свойств. Это связано с ограниченной совместимостью неполярных полимеров с алюмосиликатами и трудностью реализации высокой степени расслоения частиц слоистого наполнителя на единичные нанослои в полиолефиновой матрице, от которой в первую очередь зависит эффективность улучшения комплекса свойств полимерных нанокompозиций.

В связи с этим представляло несомненный теоретический и практический интерес использование полученных нами мономеров – производных N,N-диаллиламинокарбоновых кислот – в качестве модификатора монтмориллонита натриевой формы для последующего получения композита на основе неполярного полиолефина – полипропилена. N,N-диаллиламинокарбоновые кислоты по своей структуре отличаются от ранее описанных четвертичных аммониевых оснований – являются протонированной формой N-алкил-N,N-диаллиламинов, имеют разную длину N-алкильного заместителя, которая содержит карбоксильную группу. Поэтому исследование влияние наночастиц слоистых силикатов, модифицированных производными N,N-диаллиламинокарбоновых кислот, на свойства и структуру нанокомпозитов на основе полипропилена для расширения области их применения является актуальной проблемой.

I.5. Свойства полиэлектролитов в водном растворе

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.

Представление о конформационном состоянии полиэлектролитов дает значение характеристической вязкости, которая зависит от природы звеньев, рН среды, ионной силы раствора и от температуры.

В данном обзоре рассмотрен ряд работ, посвященных исследованию водных растворов поликатионов, например, поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ), как поликатионов, имеющих широкое практическое применение в различных областях народного хозяйства.

В работах [115,116] было изучено влияние pH среды на значение характеристической вязкости ПДАДМАХ. Авторами было отмечено, что в кислой среде, в отличие от нейтральной и щелочной, происходит протонирование имеющего в структуре поликатиона третичного атома азота, в результате чего наблюдается увеличение значения вязкости полиэлектролита. В сильно щелочной среде значение вязкости резко уменьшается за счет обратного процесса.

Добавление низкомолекулярных электролитов к водным растворам полиэлектролитов способствует изменению конформационного состояния полимерной цепочки.

В работах [117,118] исследована зависимость значения характеристической вязкости ПДАДМАХ от ионной силы раствора, создаваемой влиянием низкомолекулярных электролитов разной основности (NaCl ; NaNO_3 ; Na_2SO_4). Было показано, что при увеличении концентрации NaCl и NaNO_3 значение характеристической вязкости ПДАДМАХ закономерно падает. При добавлении Na_2SO_4 зависимость значения характеристической вязкости от ионной силы раствора проходит через максимум и минимум (рис.1).

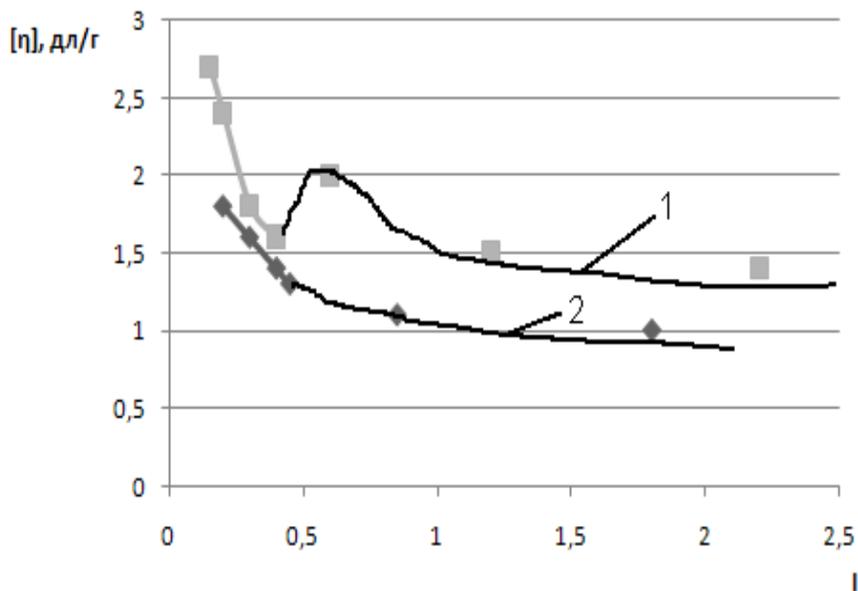


Рис.1 Зависимость вязкости ПДАДМАХ от ионной силы раствора:
1— Na_2SO_4 ; 2— NaCl (NaNO_3);

Наличие небольших количеств сульфат-ионов вызывает образование внутримолекулярных взаимодействий в полимерной цепи, приводящих к возникновению большого общего заряда на ПДАДМАХ, а следовательно, и к более компактной конформации. При низком значении рН среда сродство к катионоактивному ПДАДМАХ может быть меньше, что приводит к снижению внутримолекулярных связей и к появлению max на кривой. При повышении концентрации сульфат-ионов, кроме внутримолекулярных связей могут образоваться и межмолекулярные связи, где сульфат-ионы выступают мостиками между макромолекулами, что соответствует образованию min на кривой зависимости.



Таким образом, многоосновные низкомолекулярные соли способны образовывать при взаимодействии с полимерными цепочками полиэлектролитов межмолекулярные и внутримолекулярные связи, причем образование внутримолекулярных связей приводит к уменьшению размеров макромолекулярного клубка, а межмолекулярные взаимодействия способствуют образованию упорядоченной системы. В результате чего макромолекула становится более жесткой.

Отсутствие в литературе данных, посвященных исследованию свойств водных растворов полиэлектролитов на основе протонированных солей N-алкил-N,N-диаллиламинов в зависимости от рН среды и ионной силы раствора, стимулирует интерес к проведению подобных исследований.

I.6. Практически полезные свойства водорастворимых полиэлектролитов

а) Применение ПДАДМАХ для очистки растительных масел

Растительные масла, используемые для промышленной переработки в пищевые продукты, как правило, подвергаются предварительной очистке с целью удаления примесей, мешающих ведению технологического процесса и ухудшающих качество получаемой продукции. К таким примесям относятся фосфатиды, присутствие которых снижает товарные качества продуктов. Современные способы очистки масел путем обработки сильными минеральными и пищевыми кислотами имеют ряд недостатков. Например, при использовании фосфорной кислоты наблюдается протекание побочной реакции – окисление масла, оказывающее сильное корродирующее действие. Отделение осадка при использовании лимонной кислоты является технологически труднорешаемой задачей.

Для решения проблемы очистки растительных масел и жиров группой исследователей под руководством Д.А. Топчиева был использован синтетический катионный полиэлектролит ПДАДМАХ, применение которого при очистке соевого масла показало обычные процессы флокуляции: сравнительно быстрое образование осадка, наличие оптимума флокулирующего действия при определенных дозах полимера (рис.2); при этом наблюдалось селективная флокуляция фосфатидов. Селективная флокуляция фосфатидов обусловлена природой полимерного реагента и зависит от двух главных факторов: заряда поликатиона и его молекулярной массы. Оптимальное сочетание названных факторов обеспечивает высокую эффективность селективного выведения фосфатидов (до 90%) из растительного масла при дозе 2 мг/л. Процесс флокуляции обеспечивается образованием ионных флокулянт-фосфатидов, которые стабилизированы гидрофобным взаимодействием [119].

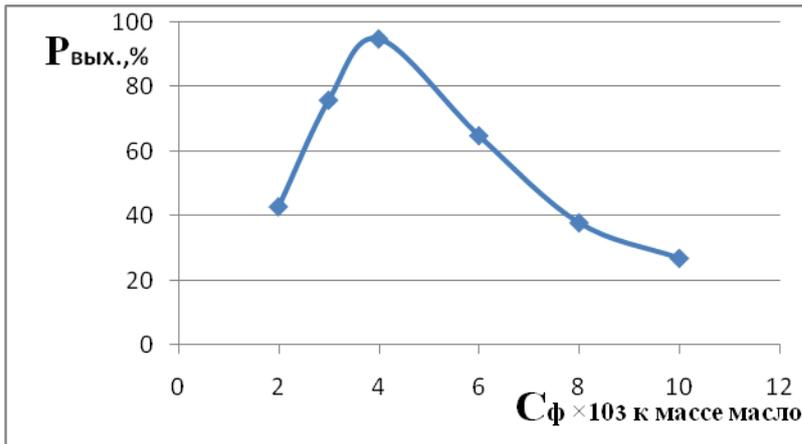
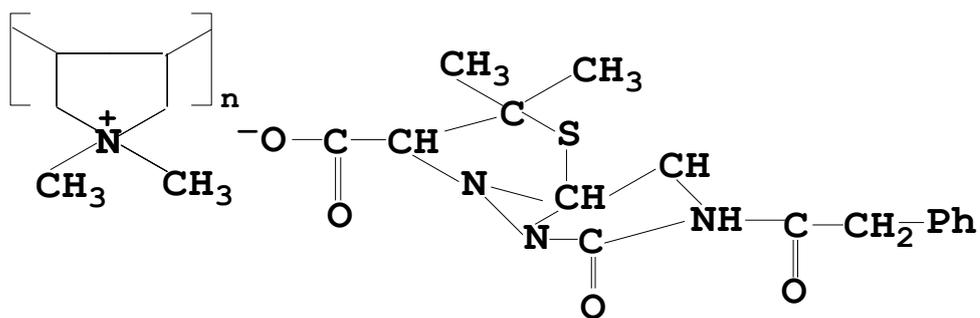


Рис.2. Зависимость степени выведения фосфатидов от концентрации флокулянта в массе масла

б) Применение ПДАДМАХ для повышения эффективности антибиотиков

В работе [120] было показано, что катионные полиэлектролиты диаллильной природы оказывают бактерицидное действие на *Treponema pallidum*. Это обусловлено электростатическим взаимодействием поликатиона с отрицательно заряженными участками поверхности клетки. Кроме того, полиэлектролиты диаллильной природы при введении в культурную среду бензилпенициллина (БП) способны увеличивать проницаемость клеточной оболочки благодаря мембранотропному действию поликатиона.

В связи с этим В.А. Александровой, Д.А. Топчиевым и др. были созданы полимерные соли БП на основе ПДАДМАХ путем иммобилизации антибиотика методом связывания разделенной ионной пары бензилпенициллиновой кислоты (БПК) с четвертичным атомом азота [44]. Использование полимерной соли позволило повысить эффективность лечения *Treponema pallidum* в 32 раза, в отличие от никомолекулярного БП.



в) Применение водорастворимых полиэлектролитов на основе аминокислот

Аминокислоты являются хиральными соединениями, входящими в состав белков и играющими важную роль в биохимических процессах в живых организмах. Они широко используются в качестве строительных блоков в органическом синтезе, компонентов катализаторов асимметрического синтеза, разделяющих агентов и др.

Аминокислоты играют центральную роль в химии и биологии. Их доступность важна для фундаментальных исследований также, как в промышленности. Они могут быть совершенно синтетическими. В биохимии аминокислоты используются вместе с высокомолекулярными соединениями природного происхождения *in vitro* [121] и *in vivo* [122]. В частности, глипролины, ди- и трипептиды, содержащие остатки глицина и прилина, проявляют противовоспалительное, антистрессорное, нейропротекторное, иммунокорректирующее действие [123]. В цикле работ А.А. Михайловой и соавторов было показано, что глицин- и пролинсодержащие миелопептиды выполняют функцию иммунокорректоров [124, 125]. Кроме того, синтетические аминокислоты часто используются во все более и более сложных структурах новых фармацевтических агентов [126]. Эти факторы стимулировали развитие методологии для синтеза аминокислот при помощи стереоселективных, конструктивных синтетических реакций.

Электропроводящие полимеры на основе аминокислот – новый класс полимеров, появившийся сравнительно недавно. В последние годы это направление в полимерной химии стремительно развивается. Ионообменные

сорбенты, коагулянты и флокулянты, разделительные мембраны, структураторы почв, модели биополимеров, полимерные носители различного рода функциональных фрагментов – таков далеко не полный перечень их практического применения.

Существуют типы полимерных материалов, которые повышают плодородие почв, регулируют влагообеспеченность растений, снижают ветровую эрозию почв, стимулируют рост и развитие растений, повышают устойчивость растений к воздействию отрицательных температур, засолению и др. [127–134].

О применении высокомолекулярных соединений в сельскохозяйственном производстве получены различные данные. Однако сведения о широком использовании макромолекул многофункционального значения отсутствуют.

Синтез новых и совершенствование имеющихся полимеров, а также выявление и использование известных органических соединений перспективны для поиска оптимальных путей регулирования питательного и водно-солевого режима почв, а также предупреждения и снижения их засоления [135].

Сильнощелочная реакция почвенного раствора и оросительных вод, преобладание сульфатно-содового типа засоления, присутствие токсичных солей бора и натрия, малогумусность и бесструктурность – основные отрицательные свойства почвы на территории нашей страны. Под воздействием таких факторов происходит массовая гибель всходов растений и в результате невозможно интенсивное и рациональное использование огромных площадей.

Разработанные и рекомендованные способы мелиорации направлены на ликвидацию лишь отдельных отрицательных свойств почв. Полиэлектролиты на основе аминокислот как многозарядные ионы существенно усиливают структурирующее действие даже при малых

количествах внесения их в почву. При их использовании для щелочных почв образуется прочная комковатая структура, а также усиливается катионообменная способность почв. У синтетических полиэлектролитов на основе аминокислот коагулирующее действие проявляется значительно сильнее, чем у соответствующих им по валентности ионов неорганических веществ [136].

Для решения проблемы комплексной мелиорации засоленных почв сотрудниками Института почвоведения проведены исследования по созданию и рациональному использованию растворимых азот- и фосфорсодержащих полиэлектролитов [137–142].

В поверхностном слое почв и поливных водах рисовых полей обильно развиваются водоросли рода *Spirogyra*, которые приводят к ежегодной массовой гибели всходов риса. Для борьбы с ними используют медный купорос. Однако он недостаточно эффективен и токсичен для рыб. Применение 2 % раствора полифункционального полиэлектролита обеспечивает получение риса в 2,1 раза выше, чем при употреблении медного купороса [140].

Авторами [143–144] проведены исследования по использованию азот- и фосфорсодержащих полиэлектролитов для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных растений и для борьбы с засолением почв, в результате установлено, что семена растений испытывают недостаток в некоторых витаминных и органических кислотах в условиях сильного засоления почв. Внесение фосфор- и азотсодержащих высокомолекулярных химических соединений интенсифицирует обмен веществ, повышает их всхожесть, усиливает процессы роста и развития растений, увеличивает устойчивость их клеток к различным неблагоприятным воздействиям. Поэтому создание экологически безопасных для человека и природной среды приемов повышения плодородия является актуальной задачей.

Таким образом, эффективное использование полиэлектролитов диаллильной природы в различных областях народного хозяйства ставит новые задачи перед наукой в плане расширения ассортимента полиэлектролитов, которые обладали бы комплексом ценных свойств, в том числе и поверхностно-активными.

Поэтому синтез новых азотсодержащих поликатионов диаллильной природы с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом, регулируемые кислотно-основными свойствами, обладающих биологической активностью, остается весьма актуальной задачей.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Подготовка реагентов

1. Ацетон – марки “ч.д.а.” сушили над хлористым кальцием, кипятили над пятиокисью фосфора в течение двух часов и перегоняли над P_2O_5 . $T_{кип.}=56^{\circ}C$, $n_D^{20}=1,3550$ [145].

1.2 Бромистый и хлористый аллил сушили над хлористым кальцием, а затем перегоняли над $CaCl_2$, у бромистого аллила $T_{кип.}=69,5-70^{\circ}C$, $n_D^{20}=1,4651$, $T_{кип.}$ хлористого аллила составляла $45^{\circ}C$, $n_D^{20}=1,4100$.

1.3 Метиламин – использовали водный раствор 25%-ый марки “чистый”.

1.4 Диаллиламин – (Германия, ч.д.а.) марки “ч.д.а.”, сушили над щелочью $NaOH$, перегоняли над $NaOH$, $T_{кип.}=108-111^{\circ}C$, $n_D^{20}=1,440$

1.5 Бромистый гептил, бромистый додецил – обрабатывали концентрированной серной кислотой, промывали дистиллированной водой, и затем двое суток сушили над хлористым кальцием, затем перегоняли над свежeproкаленным $CaCl_2$. Температура кипения бромистого гептила равна $T_{кип.}=178,8^{\circ}C$, температура кипения бромистого додецила равна $T_{кип.}=175-180^{\circ}C$ (при 45 мм.рт.ст.)

1.6 Серный эфир - сушили над щелочью, затем дважды перегоняли над металлическим натрием, отогнанный эфир хранили над Na , $T_{кип.}=34-35^{\circ}C$.

1.7 Этанол абсолютировали [146]: восемь часов кипятили над свежeproкаленной окисью кальция (на 1 литр этанола ~200 г. CaO). Затем смесь – 5г. стружки Mg , 0,5г. сублимированного йода и 75 мл абсолютного спирта кипятили с обратным холодильником до полного превращения Mg в этилат магния. В реакционную колбу добавляли 1 л абсолютного этилового спирта, ранее обработанного окисью кальция, кипятили смесь в течение одного часа и отгоняли спирт.

1.8 Метанол –продукт марки “х.ч.”, $T_{кип.}=64,5-65^{\circ}C$, изопропиловый спирт – продукт марки “х.ч.”, $T_{кип.}=82,40^{\circ}C$ [147].

1.9 Гидрокись натрия, хлористый натрий, серная кислота, орто-фосфорная кислота (85%-ый водный раствор) – продукты марки “х.ч.”.

Во всех опытах использовали бидистиллированную воду.

2.0 Глицин ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ - аминоксусная кислота, аминоэтановая кислота), $M_r = 75$ г/моль, $T_{\text{пл}} = 262^\circ\text{C}$ с разложением. Кристаллическое вещество, хорошо растворяется в воде, не растворяется в спирте, в эфире. Входит в состав белков, играет важную роль в образовании β -изгибов в белках. Использовали химически чистое вещество «х.ч.».

2. Очистка инициаторов

2.1 Инициатор – персульфат аммония (ПСА) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, продукт марки “х.д.а.”. Перекристаллизовали из бидистиллированной воды, высушили в вакууме до постоянного веса.

2.2 Фотоинициаторы– диаквадиацетат уранила $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (ДДУ), продукт марки “х.ч.”. Диаквадипивалат уранила $\text{UO}_2((\text{CH}_3)_3\text{C-COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (УП), продукт марки “х.ч.”. [147]

Дозировку производили через разбавленные водные растворы.

3. Синтез мономеров

3.1 Синтез мономеров N-алкил- N,N-диаллиламинов.

а). Синтез N,N-диаллил-N-метиламина (ДАМА).

В двухлитровую четырехгорловую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром, капельной воронкой, заливают порцию 25%-ного водного раствора метиламина (1 моль) и при охлаждении (0°C , не выше 5°C) прикапывают хлористый аллил (2 моль) в течение 2 часов, а затем 50%-ный водный раствор гидроксида натрия (2 моль). Скорость подачи реагентов регулируют так, чтобы температура в реакционной массе не превышала 30°C . Для отвода избыточного тепла используют водяную баню со льдом. После добавления раствора гидроксида натрия реакционную массу медленно подогревают до 70°C . После охлаждения реакционной массы отделяют верхний слой и выдерживают над гранулированным NaOH в

течение 40 часов. Выдержанный над щелочью амин фракционируют на колонке, сдерживая флегмовое число 10:1. При разгонке отбирают фракции 108–112⁰С $n_D^{20}=1,440$. Выход 64% от теоретического, элементный состав представлен в таблице 1.

б) Синтез N,N-диаллил-N-гептиламина (ДАГА) и N,N-диаллил-N-додециламина (ДАДА).

Реакционную смесь диаллиламина (2 моль), соответствующего бромистого алкила (1 моль), изопропилового спирта (1 моль), обводненных на воздухе гранул гидроксида натрия (0,03 моль) переносят в специальную ампулу. После чего реакционную смесь дегазируют на вакуумной установке (10^{-3} – 10^{-4} мм.рт.ст.) и помещают в масляный термостат, где выдерживают при температуре 105–110⁰С в течение 7–9 часов. Затем реакционную смесь тщательно промывают водой, и органическую часть экстрагируют эфиром и, удалив эфир, перегоняют вакуумной перегонкой. Выход 63% от теоретического для ДАБА $T_{кип.}=128$ – 130 (6 мм.рт.ст.), 63,7% от теоретического для ДАГА $T_{кип.}=138$ – 140 (6 мм.рт.ст.), $n_D^{20}=1.441$ и 62,5 % $T_{кип.}=189$ – 192 (6 мм.рт.ст.) для ДАДА. Элементный анализ представлен в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав синтезированных аминов

Амины	Формула	Элементный анализ					
		теоретический состав, %			экспериментальный состав, %		
		С	N	Н	С	N	Н
ДАМА	$C_7H_{13}N$	75,67	11,71	12,61	75,70	11,72	12,50
ДАБА	$C_{10}H_{19}N$	77,39	13,53	9,07	77,41	13,47	9,10
ДАГА	$C_{13}H_{25}N$	80,00	12,86	7,17	79,98	12,86	7,16
ДАДА	$C_{18}H_{35}N$	81,51	13,20	5,28	81,68	12,98	5,34

Спектры ¹³С–ЯМР представлены на рис. 113–115.

3.2 Синтез N-алкил-N,N-диаллиламмоний дигидрофосфатов

Предварительно высушенный и перегнанный амин помещают в стакан и смешивают с эквивалентным количеством орто-фосфорной кислоты (85%-ный водный раствор). Тщательно перемешивают до получения однородной массы, при этом избыток тепла отводят на водяной бане со льдом. Полученную смесь тщательно промывают холодным эфиром и сушат до постоянного веса над P_2O_5 . Очищают перекристаллизацией из смеси эфир – абсолютный этанол в соотношении 10:1. Выход продукта от теоретического для N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата (МГФ)–80% ($T_{пл.}=56^{\circ}C$), для N,N-диаллил-N-бутиламмоний дигидрофосфата (БГФ)–78%, ($T_{пл.}= 63^{\circ}C$), для N,N-диаллил-N-гептиламмоний дигидрофосфата (ГГФ)–76%, ($T_{пл.}=85^{\circ}C$), для N,N-диаллил-N-додециламмоний дигидрофосфата (ДГФ) – 68%, ($T_{пл.}=96^{\circ}C$). Элементный состав представлен в табл. 2.

Таблица 2.

Элементный состав синтезированных мономеров

Мономер	Формула	Элементный анализ							
		теоретический состав,%				экспериментальный состав,%			
		С	Н	N	P	С	Н	N	P
МГФ	$C_7H_{16}NPO_4$	40,19	7,65	6,69	14,8	40,68	7,98	6,70	14,91
БГФ	$C_{10}H_{21}NPO_4$	48,21	8,39	5,62	12,37	48,07	8,19	5,72	12,63
ГГФ	$C_{13}H_{28}NPO_4$	53,24	9,55	4,77	10,58	53,50	10,01	4,70	10,98
ДГФ	$C_{18}H_{38}NPO_4$	59,50	10,45	3,35	8,54	59,49	10,52	3,86	9,00

3.3. Синтез мономеров на основе аминокислот

Из литературы известно, что достаточно сложно получать алкилированные α -аминокислоты.

В настоящей работе изложены результаты экспериментальных исследований особенностей процессов получения водорастворимых

мономеров с регулируемым кислотно-основным и гидрофильно-гидрофобным балансом, введением в структуру карбоксильной группы -COOH и N-алкильного заместителя.

N,N-диаллиламинокарбоновые кислоты получали алкилированием α -аминоэтановой кислоты хлористым аллилом. При охлаждении водно-спиртового раствора α -аминокарбоновую кислоту превращают в натриевую соль воздействием раствора щелочи, затем при температуре 0–5⁰C прикапывают хлористый аллил в течение 15–30 мин., температуру синтеза доводят до 60–75⁰C, и синтез проводят при данной температуре в течение 3–5 часов, что приводит к получению N,N-диаллиламинокарбоновых кислот. После окончания реакции реакционную смесь постепенно вливают в сухой ацетон порциями. N,N-диаллиламинокарбоновые кислоты в виде хлопьев собираются на поверхности ацетона. Хлопья отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают сухим ацетоном, затем в эксикаторе сушат над оксидом фосфора (V) до постоянного веса. Мономеры плавятся с разложением. N,N-диаллиламиноэтановая кислота (ДААУК) – мономер светло-желтого цвета. Мономер плавится с разложением при $282 \pm 2^{\circ}\text{C}$. ($T_{\text{пл}}$ α -аминоэтановой кислоты 240 ⁰C с разложением). Выход мономера 78 % [148]; N,N-диаллиламинопропановая кислота (ДААПК) – мономер темно-коричневого плавится с разложением при $220 \pm 2^{\circ}\text{C}$. ($T_{\text{пл}}$ α -аланина -297°C с разложением). Выход мономера 75%; N,N-диаллиламиноизопентановая кислота (ДААВК) – мономер светло-коричневого цвета с температурой плавления $186 \pm 2^{\circ}\text{C}$ с разложением (исходной аминокислоты – 298 ⁰C) [149], N,N-диаллиламиноизогексановой кислоты (ДААКК) – светло-желтого цвета с температурой плавления $-190 \pm 2^{\circ}\text{C}$ с разложением (исходной аминокислоты – 293⁰C–5) [150].

В работе [151,152] авторами было показано, что основные и кислые аминокислоты не реагируют с бромистым аллилом и не образуют продукты замещения.

N,N-диаллиламинобутандиовая кислота (ДААсК) – мономер светло-желтого цвета. Мономер плавится с разложением при $292 \pm 2^{\circ}\text{C}$. ($T_{\text{пл}}$ α -аспарагиновой кислоты 270°C –1 с разложением). Выход мономера 75% [153]. Элементный состав представлен в таблице 3.

Таблица 3

Элементный состав N,N-диаллиламинокарбоновых кислот

Мономер	Формула	Элементный анализ					
		Теоретический состав, %			Практический состав, %		
		С, %	Н, %	Н, %	С, %	Н, %	Н, %
ДААУК	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$	61,91	8,44	9,03	60,94	8,34	9,08
ДААПК	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$	71,03	8,87	8,28	70,92	8,90	8,30
ДААВК	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	60,09	9,64	7,10	60,00	9,58	7,12
ДААКК	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_2$	56,89	9,95	6,63	56,78	9,75	6,58
ДААсК	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_4$	56,071	7,529	6,53	56,61	6,89	5,60

ИК– и ^1H –ЯМР, ^{13}C –ЯМР спектры представлены на рис.6–11, рис.116–121.

3.4 Синтез несимметричной четвертичной аммониевой соли - N,N-диаллил-N-додецил-N-метиламмоний бромида (ДАДМАБ)

В специальную ампулу помещали свежеперегнанные ДАМА и бромистый додецил в эквимолярном соотношении, дегазировали на вакуумной установке и помещали в масляный термостат при температуре 115°C в течение 48 часов. Очищали перекристаллизацией из смеси абсолютный эфир : ацетон в соотношении 10:1. Мономерная соль вязкотягучая, светложелтого цвета. Выход от теоретического 96%. Элементный анализ представлен на таблице 4.

Элементный состав N,N-диаллил-N-додецил-N-метиламмоний бромида

Мономер	Формула	Элементный анализ							
		теоретический состав, %				экспериментальный состав, %			
		С	Н	N	Br	С	Н	N	Br
ДАДМАБ	$C_{19}H_{38}NBr$	63,35	10,55	3,88	22,20	63,21	10,65	3,89	22,25

4. Полимеризация N-алкил-N,N-диаллиламинов в среде протонодонорных кислот

Навеску (2 моль/л) мономера помещали в концентрированные растворы кислот (HCl , HNO_3 , H_3PO_4) и добавляли инициатор (4×10^{-4} моль/л). Приготовленные растворы делили на две части и помещали в специальные ампулы. После вакуумирования (10^{-3} – 10^{-4} мм.рт.ст.) ампулы запаивали. Одну часть ампул помещали в термостат при $T=60^{\circ}C$ в течение 14–24 часов, другую часть ампул фотополимеризовали при 0 – $20^{\circ}C$, при $\lambda_{обл.} \geq 360$ нм.

5. Получение полимеров

а) Полимеризация N-алкил-N,N-диаллиламмоний дигидрофосфатов.

Готовили водные растворы мономеров (0.5–3.5 моль/л) в присутствии инициатора (4×10^{-4} – 5×10^{-3} моль/л) и делили на две части. Приготовленные растворы помещали в специальные ампулы и вакуумировали, запаивали. Одну часть ампул помещали в термостат при температуре $60^{\circ}C$ и выдерживали в течение 14–24 часов. Другую часть ампул фотополимеризовали при 0 – $20^{\circ}C$ при $\lambda_{обл.} \geq 360$ нм.

б) Поли-N,N-диаллиламинокарбоновую кислоту получали в водном растворе реакцией радикальной полимеризации N,N-диаллиламиноэтановой кислоты в присутствии радикального инициатора персульфата аммония (ПСА) при температуре 60 – $80^{\circ}C$. Синтез проводили при данной температуре в течение

5–8 часов, что приводит к получению поли-N,N-диаллиламинокарбоновой кислоты. После окончания реакции реакционную смесь постепенно вливали в сухой ацетон порциями. Получаемые хлопья отфильтровывали, тщательно промывали сухим ацетоном, и сушили над оксидом фосфора (V) до постоянного веса.

в) Получение сополимеров

Реакции сополимеризации проводили в водной и водно-органической среде (в случае использования виниацетата (ВА) добавляли эмульгатор) в присутствии ПСА при температуре 60–80 °С. Синтез проводили при данной температуре в течение 5–8 часов.

6. Кинетические измерения при полимеризации

Начальную скорость при радикальной полимеризации МГФ и ДГФ измеряли дилатометрическим методом при конверсиях, не превышающих 3%. Приготовленную реакционную смесь дегазировали на вакуумной установке (10^{-3} – 10^{-4} мм.рт.ст.) в специальной ампуле, после чего раствор из ампулы переливали в дилатометр, и систему заполняли аргоном особой чистоты. Дилатометр отделяли от установки, закрывали стеклянной пробкой и помещали в термостат с заданной температурой. После термостатирования уровень раствора в капилляре дилатометра доводили до требуемого, отбирая часть раствора шприцем с иглой. Скорость полимеризации определяли по данным об изменении объема реакционных растворов, регистрируя изменения уровня раствора в капилляре дилатометра с помощью катетометра КМ-6 (точность измерения 0,001 мм.). Начальную скорость при радикальной фотополимеризации МГФ и термической полимеризации ДААУК определяли гравиметрическим методом. Фотополимеризацию проводили лампой ДРШ–1000, $\lambda_{\text{обл.}} \geq 360$ нм [154]. Значение контракции определяли методом пикнометрии (табл. 5) для реакции полимеризации МГФ, ДГФ и ДАДМАБ.

Таблица 5

Значение параметров контракции при полимеризации
МГФ, ДГФ, ДААУК и ДАДМАБ

Мономер	Контракция, %
МГФ	7,00
ДГФ	7,00
ДААУК	7,00
ДАДМАБ	8,31

7. Измерение относительной вязкости исходных водных растворов мономера

Вискозиметрические измерения исходных мономерных растворов МГФ и ДГФ проводили в вискозиметре типа Убеллоде при 30, 60, и 80⁰С в интервале концентрации 0,1–3,5 моль/л. При определении значений относительной вязкости в мономерные растворы добавляли эффективный ингибитор 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксил концентрации 1×10^{-4} моль/л для предотвращения полимеризации.

8. Выделение и очистка полимеров

Растворы (со)полимеров поли-N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфатов высаживали в смесь метанол : серный эфир. Полимер отделяли, сушили и пересаждали из водного раствора в смесь метанол : серный эфир. Растворы поли-N,N-диаллил-N-додециламмоний гидрофосфатов высаживали в холодный ацетон -15-20⁰С. Пересаждали из раствора ТГФ в ацетон. Растворы поли-N,N-диаллил-N-додецил-N-метиламмоний бромида высаживали в холодный ацетон -15-20⁰С, пересаждали из метанола в серный эфир. Растворы поли-N,N-диаллиламинокарбоновых кислот и их сополимеров высаживали в

холодный ацетон $-15-20$ °С, переосаждали из метанола в смеси серный эфир: ацетон в соотношении 1:2 соответственно.

9. Измерение характеристической вязкости полимеров

Значения характеристической вязкости поли-N,N-диаллил-N-метил-аммоний дигидрофосфатов были определены вискозиметрическим методом в 0,1н растворе NaCl при 30°С. Молекулярные веса определяли по формуле Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta]=1,12 \times 10^{-4} M^{0,82} \quad (1)$$

Коэффициенты K и α были определены для 1н, 0.5н, 0.1н растворов NaCl при 30°С [155]. Значение характеристической вязкости поли-N,N-диаллил-N-додecilаммоний дигидрофосфатов были определены в ТГФ, а для N,N-диаллил-N-додecil-N-метиламмоний бромида были определены в 1н метанольном растворе LiCl.

10. Методы исследования и методики эксперимента.

10.1. Сталагмометрический метод (метод счета капель). Этот метод определения поверхностного натяжения заключается в измерении объема и счета капель, отрывающихся медленно от кончика вертикальной трубки радиуса R . В основе метода лежит предположение, что отрыв капли происходит в тот момент, когда ее вес P становится равным силам поверхностного натяжения, действующим вертикально по окружности трубки, т.е. в момент отрыва капли $P=2 \pi R \sigma$. Известно, что $R \sigma$ зависит от радиуса трубки и объема отрывающейся капли, поэтому поверхностное натяжение различных жидкостей может быть рассчитано с достаточной точностью по экспериментально подсчитанному числу капель. В этом случае поверхностное натяжение исследуемой жидкости рассчитывают по следующей формуле:

$$\sigma_x = \sigma_0 n_1 / n_x \quad (2)$$

При нахождении σ_x на разделе фаз воздух-вода σ_0 – поверхностное натяжение воды, n_1 – число капель воды, n_x – число капель исследуемого раствора разной концентрации. Затем строят зависимость σ –с, %.

Прибор, применяемый в этом методе, называется сталагмометром и представляет собой стеклянную трубку с расширением в верхней части, заканчивающуюся капилляром (рис.3). Количество образующихся капель считают от одной фиксированной метки до другой. Для получения правильных результатов необходимо обеспечить малую скорость образования капли (в течение 15–20 сек.) [156].

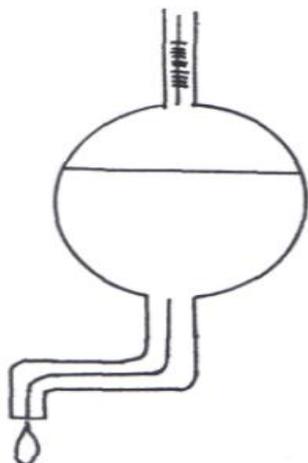


рис.3 Схема установки для определения поверхностного натяжения сталагмометрическим методом.

10.2. Спектры ^{13}C ЯМР регистрировались на спектрометре WP-80 фирмы “Брукер” с рабочей частотой на ядрах ^{13}C 10.115 МГц., при температуре 35–40 °С. В качестве стандарта использовали внешний эталон. Химические сдвиги ^{13}C ЯМР приведены в δ -шкале и определялись относительно внешнего стандарта по формуле:

$$\delta_{\text{ТМС}} = \delta + 49,5 \text{ м.д.}$$

Точность измерения химических сдвигов составила $\pm 0,03$ м.д.

10.3. Спектры ИК-спектроскопии

ИК-спектры регистрировались на Spekord M-82 в области 4000–400 см^{-1} . Тонко измельченный образец полимера смешивается с порошком KBr и

прессуется под большим давлением в прозрачные тонкие диски. Толщина прессуемого диска 1 мм, диаметр 12 мм, пропускание 95%.

10.4. Методика исследования комплексообразующих свойств поли-N,N-диаллиламинокарбоновых кислот

Комплексообразующие свойства поли-N,N-диаллиламинокарбоновых кислот на ионы кобальта и меди изучались согласно [157], на ионы железа комплексонометрическим методом [158] и серебра, методом осаждения [159]

Поиск фотометрической реакции

Перспективным для обнаружения и определения ионов редких элементов являются растворы окрашенных их комплексов с органическими реагентами.

Успешное решение химико-аналитических задач возможно при достаточно полной информации об оптимальных условиях образования окрашенных комплексов.

В данной работе ставится задача поиска новой фотометрической реакции на изучаемые металлы (Co и Cu), которая в дальнейшем представляла бы определенный интерес в анализе. Поиск проводят визуально. Для этого берут органический реагент (поли-N,N-диаллиламиноэтановую кислоту), отбирают несколько кристалликов шпателем в сухую пробирку, добавляют воду и растворяют. Если реагент в воде не растворяется, то добавляют этиловый спирт из капельницы по каплям. Если органический реагент не растворяется в смеси воды и спирта, то отбирают новую порцию его в сухую пробирку и растворяют в этиловом спирте. В процессе растворения органического реагента нужно иметь в виду, что если брать его большие количества, то добавляемый объем растворителя (воды или спирта) может оказаться недостаточным для его полного растворения, поэтому начинать нужно растворять с одного-двух

кристалликов, а затем постепенно увеличивать его количество, обращая внимание на окраску. Сильно интенсивно окрашенный раствор органического реагента не следует готовить. Для исследования готовят 3-5 мл раствора органического реагента.

Берут три пробирки, нумеруют их карандашом по стеклу. В первую пробирку вносят 2-3 капли 0,1 м раствора соли Me, во вторую - приблизительно такой же объем раствора реагента, в третью пробирку - 2-3 капли раствора 0,1 м Me и реагента. Во всех опытах необходимо пользоваться сухими пробирками. Содержимое в пробирках разбавляют водой до объема 5-10 мл, кислотность растворов каждой пробирки проверяют универсальной индикаторной бумагой. Визуально на проходящем свете рассматривают окраску растворов, обращая особое внимание на различие тональности окраски реагента и металла с реагентом. Первый вариант - растворы реагента и смеси Me с R имеют одинаковую кислотность, pH. В этом случае, если наблюдается различие в окрасках этих растворов, то можно делать вывод об образовании комплексов Me с R. Далее необходимо наблюдать изменение окраски при других значениях pH, создавая его с помощью разбавленных растворов HCl (1:1) и NH₄OH (1:1). Например, если растворы R и смеси Me с R имеют кислотность в нейтральной области, то исследование нужно проводить в щелочной и кислой областях, сдвигая кислотность в ту или иную область с помощью растворов соляной кислоты и аммиака.

Второй вариант - растворы R и смеси Me с R имеют разные значения pH. Такое наблюдается часто, так как многие ионы металлов существуют в кислых или щелочных растворах. Здесь нужно всегда учитывать, как готовят стандартный раствор м е т а л л а и значение его pH. Растворы органических реагентов чаще находятся в слабощелочной или слабокислой средах. При добавлении к кислому раствору ионов металла раствора реагента pH раствора смеси сдвигается в кислую область. Делать какие-то выводы о

комплексообразовании при различии кислотности растворов R и Me с R нельзя, так как такие выводы могут быть ошибочными. Многие органические реагенты в различных кислотных средах имеют окраску самого раствора реагента.

При проведении поиска фотометрической реакции pH раствора реагента и раствора смеси Me с R должен быть одинаковым.

Если установлено существование фотометрической реакции на данный элемент с выбранным реагентом, то ее необходимо воспроизвести неоднократно.

Так проводят исследование на поиск фотометрической реакции ионов изучаемого элемента с набором органических реагентов.

Исследования фотометрической реакции

Для разработки фотометрического метода определения металла необходимо предварительно исследовать установленную фотометрическую реакцию на ионы металла с органическим реагентом. Исследование оптических свойств комплексов металла с органическим реагентом и подбор оптимальных условий комплексообразования является очень важным этапом.

Изучая поглощательную способность растворов реагента, ионов металла и комплекса, выясняют зависимость оптической плотности от длины волны в интервале 220–800 нм и устанавливают максимумы длин волн, при которых поглощают эти растворы. Интерес представляет вопрос о том, как поглощают растворы металла и реагента в области максимального поглощения комплекса. Если раствор реагента минимально поглощает или почти не поглощает в области максимального поглощения раствора комплекса Me с R, то мы имеем идеальный случай. Чаще растворы реагента достаточно поглощают в области максимального поглощения раствора комплекса. В этом случае дальнейшие измерения оптической плотности раствора комплекса нужно проводить по отношению к раствору реагента. Выбор оптимальной длины волны здесь может быть и не при максимальном

поглощении раствора комплекса, как показано ниже. При подборе оптимальных условий проведения фотометрической реакции изучают влияние различных факторов на интенсивность поглощения растворов комплекса–рН среды, концентрация реагента, время стояния растворов и т. д.

Исследование рН и влияние среды раствора комплекса на их поглощательную способность является важным фактором. Как показывает практика, комплексы существуют в определенном интервале рН, т.е. их растворы максимально поглощают. Часто этот интервал бывает узким. Здесь нужно иметь ввиду два случая:

1. растворы реагента минимально поглощают при максимальном поглощении растворов комплекса.
2. растворы реагента достаточно поглощают при максимальном поглощении раствора комплекса.

В первом случае исследование зависимости оптической плотности A от рН среды проводят по отношению к раствору воды (холостой).

Во втором случае нужно отдельно проводить исследование растворов реагента и растворов комплекса по отношению к воде, а затем сравнить эти две кривые для выбора оптимальных условий. Иногда оптимальное значение рН, которое выбирают для дальнейших исследований, может не совпадать с максимальным поглощением. После установления оптимального значения рН подбирают буфер, причем состав буферного раствора не должен каким-либо образом влиять на комплексообразование. Подбирают также количество буферного раствора, которое необходимо добавить для создания оптимального значения рН растворов комплекса.

При исследовании зависимости оптической плотности A растворов комплекса от концентрации реагента также нужно учитывать оптические свойства растворов реагента и комплекса. Если растворы реагента достаточно поглощают в области оптимального значения λ_{\max} растворов

комплекса, то измерение оптического значения A растворов комплекса нужно проводить против раствора реагента с такой же концентрацией.

Изучение влияние времени стояния растворов комплекса показывает, через какое время после сливания всех реактивов образуются комплексы.

В дальнейшей работе всегда нужно выдерживать это оптимальное время для образования комплексов.

Исследование зависимости оптической плотности растворов от длин волн

В первую пробирку налить воду, во вторую – 1 мл 0,01–0,1 М раствора металла, в третью – 1 мл 0,01 – 0,1 М раствора реагента, а в четвертую – 1 мл 0,01–0,1 М раствора металла и 1 мл 0,01 – 0,1 М раствора реагента. Во всех 4-х пробирках довести объемы до 10 мл водой. Измерить рН растворов и приблизить кислотность раствора реагента к кислотности раствора комплекса Me с R. Содержимое первой кюветы берется за холостой раствор, против которого измеряют оптические плотности других исследуемых растворов. Первоначально проводят грубое измерение оптических плотностей через 5–10 нм. В областях максимального поглощения измерение проводят через 0,5–1,0 нм.

В ходе исследования зависимости оптической плотности от длин волн иногда возникает необходимость проводить корректировку по концентрации исследуемых растворов реагента и комплекса. Если в полосах максимального поглощения растворов реагента и комплекса, особенно комплекса, наблюдается значение оптических плотностей больше 0,8–1,0 или меньше 0,4, то необходимо брать для исследования концентрации растворов металла, реагента и комплекса меньше или больше так, чтобы значение A в области максимума поглощения находилось от 0,4 до 0,8–1,0, так как в этом диапазоне оптических плотностей ошибка измерения минимальна.

Кроме того, контрастность реакции, определяемая выражением

$$\Delta\lambda = \lambda_{\max}^{MeR} - \lambda_{\max}^{HR}$$

является значительной и равна $555 \text{ нм} - 455 \text{ нм} = 100 \text{ нм}$.

Исследование зависимости оптической плотности от рН растворов

При оптимальных условиях проведения фотометрической реакции происходит наиболее полное связывание определяемого элемента в комплексе. Поскольку большинство органических реагентов обладают кислотно-основными свойствами, то одним из важных условий полного перевода ионов металла в комплекс является значение рН раствора. Кислотность среды оказывает влияние на интенсивность окраски комплекса, его состав и прочность. Поэтому для выявления оптимальной области рН. комплексообразования Me с R необходимо исследовать зависимость A растворов комплекса и реагента от их рН в интервале 1,0–11,0. Берут 10–15 сухих чистых пробирок. В каждую пробирку наливают растворы $Me:R = 1:1$. Например, 1 мл 0,1 М раствора металла и 1 мл 0,01 М раствора реагента. Объемы содержащихся растворов в пробирках доводят до 10 мл и перемешивают. Берут одну пробирку с раствором комплекса, измеряют рН на иономере и на пробирке карандашом по стеклу записывают это значение рН. Далее в каждой пробирке, добавляя по каплям разбавленные растворы HCl и NH_4OH из капельниц, создают различные значения рН растворов. Таким образом, готовят серию растворов с различными значениями рН в интервале рН 1,0–11,0. Измеряют их значения A через 10–15 минут при выбранной длине волны. Полученные данные заносят в таблицу и строят график.

Были рассмотрены возможные случаи зависимости оптической плотности A от рН растворов комплекса и реагента:

растворы комплекса при оптимальной длине волны поглощают, а растворы реагента не поглощают;

растворы комплекса и реагента поглощают при оптимальной длине волны;

график зависимости A от рН растворов комплекса имеет два максимума.

В этом случае нужно тщательно исследовать область максимума и минимума. Если подтверждается наличие двух максимумов поглощения растворов, то это свидетельствует о существовании двух комплексов металла с данным реагентом, различных по составу при разных значениях рН.

Необходимо исследовать каждое комплексное соединение отдельно. Для этого нужно повторить и спектры поглощения растворов с одним и с другим рН в интервале длин волн 220–800 нм. Далее ведут исследования индивидуально то с одним, то с другим составом комплекса.

Исследование зависимости оптической плотности от концентрации реагента

Избыток концентрации реагента (C_R) в растворе комплекса существенно влияет на полноту связывания ионов металла в исследуемый комплекс. Поэтому в выбранных оптимальных условиях λ_{\max} , рН нужно исследовать влияние концентрации реагентов. Для этого готовят серию растворов с одинаковым содержанием определяемого иона металла, но с различным и все увеличивающимся содержанием реагента, начиная с его минимальных концентраций. Затем добавляют в каждую пробирку одинаковые количества мл буферного раствора, и объемы во всех пробирках доводят до 10 мл водой. Следует измерить рН последних растворов, т.е. в связи с содержанием больших концентраций реагента рН растворов может сдвинуться в ту или иную сторону. В таких случаях необходимо довести рН этих растворов до оптимальных значений.

Исследование зависимости оптической плотности растворов комплекса от времени стояния

В практике часто встречаются случаи, когда интенсивность окрашенных комплексных соединений изменяется во времени. В фотометрическом методе анализа можно использовать только такие окрашенные соединения, которые сохраняют устойчивую окраску не менее 10–15 минут.

Для изучения зависимости оптической плотности A раствора комплекса от времени стояния $t_{ст.}$ поступают следующим образом. Берут 2 мл 0,01 М раствора металла, добавляют 4 мл 0,01 М раствора R, 2 мл буферного раствора с рН, доводят объем раствора до 10 мл водой, перемешивают и сразу же измеряют A раствора комплекса, затем повторяют измерения через 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120 и т.д. минут. Далее измерение проводят через каждый час в течение дня и оставляют до следующего дня. Если растворы устойчивы и на второй день, то оставляют раствор комплекса и на последующие дни для измерения. Таким образом, устанавливают устойчивость растворов комплекса во времени после смешивания всех реактивов. Оптическую плотность раствора комплекса измеряют при выбранной длине волны относительно холостого раствора (воды или реагента). После измерения содержимое в кювете снова соединяют с основным раствором.

10.5. Методика исследования композитов

Исследования проводились на гомополимере ПП марки PPG 1035-08 (далее ППС), товарное наименование – Ставролен.

Для получения композиций на основе полипропилена сначала готовились сухие смеси компонентов, затем производилось смешение в расплаве на двухшнековом экструдере фирмы “JiangsuXindaScience&Technology” с диаметром шнека 20 мм при температуре 210–230⁰С и скорости вращения шнека 120-150 об/мин. Затем экструдаты гранулировали и использовали для изготовления соответствующих образцов для исследований.

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине Politest компании Ray-Ran при температуре материального цилиндра 230–240⁰С, температуре формы 100⁰С и давлении запираания 8 бар.

Физико-механические испытания проводили по методикам: показатель текучести расплава (ПТР) - ГОСТ 11645-73; ударная вязкость по Изоду - ГОСТ 19109-84; модули упругости, предельная прочность и

относительное удлинение при разрыве на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине GotechTestingMachineCT-TCS 2000, производство ФРГ, при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Теплофизические свойства и структурные изменения нанокompозитов на основе ПП исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе «Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter» DSC 4000, путем анализа термограмм плавления и кристаллизации, скорость нагрева составляла 10^0 C/мин . на воздухе. При расчете степени кристалличности ПП использовали теплоту плавления $\Delta H = 146,5 \text{ Дж/г}$.

ИК спектры полипропиленовых смесей получали с помощью прибора PerkinElmer FT-IR Spectrometer- Spectrum TWO.

Для исследования термостабильности использовался термогравиметрический анализ (ТГА) на приборе PerkinElmer TGA 4000. Анализ проводили на воздухе со скоростью нагрева 10^0 C/мин .

Измерения микротвердости *НВ* по Шору (шкала D) выполнены согласно ГОСТ 24 621-91 на твердомере модели «Hildebrand», производство ФРГ. Проводились измерения микротвердости после 1 с (максимальная величина *НВ*) и 15 с (величина *НВ* после релаксации напряжения) пребывания образца под нагрузкой. Выполнено не менее пяти измерений микротвердости в разных местах поверхности образца на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения. За результат испытания принимали среднее арифметическое не менее пяти замеров. Образцы для измерения *НВ* имели цилиндрическую форму с диаметром 40 мм и высотой 5 мм.

10.6. Методика определения токсического действия на биологических тест-системах

В связи со все увеличивающимся объемом разработок новых материалов и изделий особое значение приобретает разработка экспресс-методов на биологических тест-объектах и тест-системах. Эти методы можно применять в следующих случаях: а) при отборе оптимальных лабораторных образцов материалов и изделий на первом этапе их разработки; б) при оценке различных технологий переработки материалов в изделие; в) при выборе оптимального способа стерилизации изделия; г) при незначительном изменении рецептуры материала; д) при изменении сферы применения хорошо изученного материала.

Принцип методики

Визуально под микроскопом наблюдают двигательную активность сперматозоидов быка, подвергавшихся воздействию водных экстрактов из полимерных материалов, до полного прекращения прямолинейно-поступательного движения.

В качестве биологического тест-объекта экспресс-метода используется замороженная в парах жидкого азота гранулированная сперма быка. Сперму замораживают в виде гранул весом 0,1 – 0,2г. При низкотемпературной консервации обменные процессы в сперме полностью приостанавливаются. Замороженную сперму можно получать на станциях искусственного осеменения.

Приготовление опытной и контрольной проб

Для определения степени токсичности вытяжку необходимо сравнивать с контрольным раствором. Контрольной пробой служит глюкозо-цитратная среда (состав среды: глюкоза – 4г, цитрат натрия – 0,58г, вода дистиллированная до 100 мл). Опытным образцом является водный экстракт из полимерного материала или изделие, приготовленное в соответствии с

научно-методическими документами для данного вида изделий. Изотонию достигают путем добавления сухих реактивов глюкозы (4 г) и цитрата натрия (0,58 г) на 100 мл вытяжки.

Приготовление пробы тест – системы

Перед оттаиванием замороженной спермы отмеривают пипеткой в пробирку 0,5 мл контрольной пробы. Четыре пробирки с глюкозо–цитратной средой ставят в водяную баню при температуре +40 °С. Охлажденным до температуры жидкого азота длинным анатомическим пинцетом извлекают из сосуда Дьюара гранулу спермы и быстро опускают в нагретый раствор. В одной пробирке оттаивают только одну гранулу спермы. Сразу после оттаивания содержимое пробирок сливают в одну колбочку и тщательно перемешивают (маточный раствор) [160].

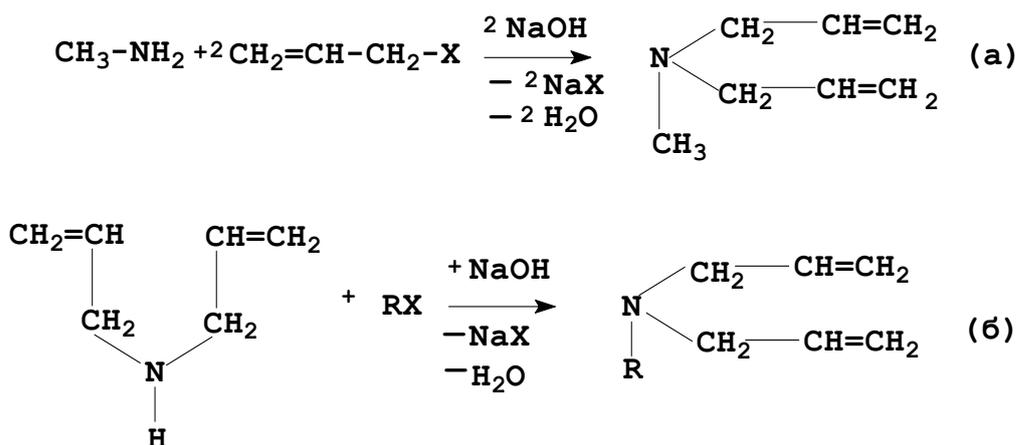
ГЛАВА III. РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-АЛКИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

В связи с широким применением катионных полиэлектролитов в различных отраслях промышленности естественным представляются попытки исследователей синтезировать новые полиэлектролиты, которые обладали бы комплексом ценных свойств, в том числе и поверхностно-активными, комплексообразующими свойствами, с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом на основе диаллильных мономеров и

III.1. Синтез и исследования реакции радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламинов

Исследование процессов радикальной полимеризации диаллильных мономеров, в частности, на основе производных N-алкил-N,N-диаллиламинов представляет научный и практический интерес. Следует также отметить, что в литературе имеется мало данных, посвященных изучению кинетических особенностей полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламинов и их солей в протонированной форме, которые содержали бы гидрофобные N-алкильные заместители.

Синтезирован ряд N-алкил-N,N-диаллиламинов [161] по схеме 3:



где R - C₄H₉; C₇H₁₅; C₁₂H₂₅

Схема 3

N,N-диаллил-N-метиламин (ДАМА); N,N-диаллил-N-бутиламин (ДАБА);
N,N-диаллил-N-гептиламин (ДАГА); N,N-диаллил-N-додeciламин (ДАДА).

Известно, что радикальная полимеризация третичных диаллиламинов в виде свободных оснований протекает лишь с образованием низкомолекулярных олигомеров. Это связано с побочной реакцией отрыва мономер-радикалом атома водорода группы α -CH₂ аллильного заместителя, как известно, легко протекающей в случае диаллиламинов в основной форме. В этом случае реакция передачи цепи на мономер ведет к образованию слабо реакционноспособного аллильного радикала передачи, гибели активного радикального центра и затуханию процесса полимеризации. Эта реакция характеризуется как деградационная передача цепи на мономер [23]. Это объясняется в основном наличием вырожденной деградационной передачи цепи на мономер, что осложняет методы их глубокого исследования. Поэтому поиск подходов к синтезу N-алкил-N,N-диаллиламинов, способствующих уменьшению вклада деградационной передачи цепи на мономер, может открыть путь к получению полимеров с заданными практическими свойствами и с высокой молекулярной массой.

Реакции радикальной полимеризации синтезированных нами аминов проводили в растворах различных минеральных кислот (HCl, HNO₃, H₃PO₄) в присутствии термических инициаторов (T=60⁰C) и фотохимическим способом (T=20⁰C).

Радикальную полимеризацию ДАМА проводили с использованием ПСА и ДАК с концентрацией инициатора (4×10^{-4} моль/л) при температуре 60⁰C, продолжительность реакции 10–24 часа. Результаты приведены табл. 6. Как видно из табл. 6, указанным способом не удается получить достаточно высоких значений молекулярных масс (ММ) продуктов полимеризации, хотя ПСА является более эффективным, чем ДАК. Выход полимера во всех случаях не превышал 10%. Указанным способом не удается получить достаточно высоких значений молекулярных масс (ММ) продуктов полимеризации, хотя ПСА является более эффективным, чем ДАК. Выход полимера во всех случаях не превышал 10%.

Таблица 6

Результаты реакции полимеризации ДАМА в зависимости
от соотношения амин:кислота

кислота	соотношение ДАМА/кислота, моль/моль	$[\eta]$, дл/г, 0,1н NaCl.	инициатор
HCl	1:1	0,03	ПСА
	1:1	0,03	ДАК
	1:2	0,03	ПСА
HNO ₃	1:1	0,04	ПСА
	1:1	0,03	ДАК
	1:2	0,04	ПСА
H ₃ PO ₄	1:1	0,05	ПСА
	1:2	0,05	ПСА
	1:1	0,04	ДАК

Однако при проведении фотополимеризации ДАМА ($\lambda_{обл.} \geq 360$ нм) в растворах концентрированных кислот в присутствии фотоинициаторов ДДУ и УП с концентрацией $C_{ин} = 4 \times 10^{-4}$ моль/л были получены растворимые в воде полимеры с достаточно высокими значениями характеристической вязкости для заданного класса соединений. Результаты фотополимеризации приведены в табл. 7., из которой 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, и значения ММ не зависят от соотношения амин/кислота. Значения ММ получаемых продуктов полимеризации, а также выход полимеров выше в случае фотополимеризации ДАМА в среде минеральных кислот, чем в случае полимеризации в присутствии термических

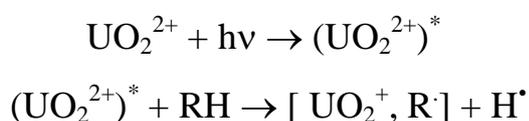
инициаторов (60°C). При этом следует отметить, что в отсутствие иницирующей системы реакции полимеризации ДАМА в кислоте не наблюдается.

Таблица 7

Результаты реакции фотополимеризации ДАМА в зависимости от соотношения амин:кислота при T=20°C, $\lambda \geq 360$ нм

кислота	соотношение ДАМА/кислота, моль/моль	фотоинициатор	температура, °C	$[\eta]$, 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 ₃	1:1	ДДУ	20	0,30
	1:2	ДДУ	20	0,27
	1:1	УП	20	0,21
H ₃ PO ₄	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

Как видно из таблицы, ДДУ является достаточно эффективной фотоиницирующей системой. Известно, что соли уранила при поглощении кванта света фотохимически восстанавливаются от U⁶⁺ до U⁴⁺. При поглощении света ион уранила переходит в возбужденное состояние с образованием промежуточного продукта U⁵⁺.



Радикальная пара при этом либо гибнет за счет внутриклеточных реакций, либо диссоциирует с выходом в объем радикала R, который инициирует полимеризацию [162]. На скорость фотохимического восстановления иона уранила U⁶⁺ до U⁴⁺ сильное ингибирующее действие оказывают анионы хлора, слабое ингибирующее действие оказывают нитратные анионы, и не оказывают заметного ингибирующего действия

анионы орто-фосфорной кислоты [163]. По всей видимости, этот факт способствует созданию эффективной иницирующей системы, в которой 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 орто-фосфорной кислотой, а также взаимодействие водного раствора ДДУ ($c=1 \times 10^{-6}$ моль/л) с 0,05 молярным МГФ. Максимум спектра поглощения ДДУ находится в области $\lambda \sim 420$ нм (рис.4а), при взаимодействии ДДУ с орто-фосфорной кислотой максимум спектра поглощения смещается в область $\lambda \sim 353$ нм (рис.4б), а при взаимодействии водного раствора ДДУ с МГФ максимум спектра поглощения смещается в область $\lambda \sim 320$ нм (рис.4в).

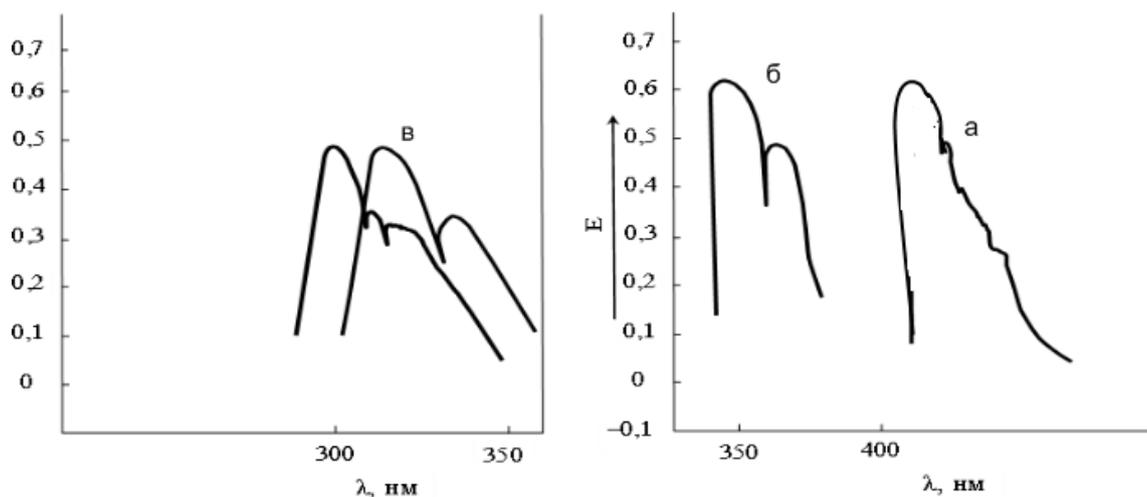


Рис.4. Спектры УФ в видимой области:

- а) водного раствора ДДУ;
- б) водного раствора ДДУ с орто-фосфорной кислотой;
- в) водного раствора ДДУ с 0,05 М раствором МГФ.

Водный раствор фотоинициатора ДДУ в кварцевой кювете практически не разлагается при облучении светом ртутной лампы ДРШ-1000. Раствор характеризуется высоким коэффициентом поглощения в УФ области и поглощением в видимой области с $\lambda_{\max} = 420$ нм; поглощением при $\lambda > 500$ нм можно пренебречь. 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 этом случае должно происходить изменение скорости бимолекулярного обрыва цепи вследствие локального увеличения вязкости в зоне активных центров в результате отмеченного комплексообразования. Способность орто-фосфорной кислоты образовывать комплексы с фотоинициатором, по-видимому, приводит к увеличению времени жизни образующихся макрорадикалов, что и способствует увеличению ММ полимеров. Таким образом, такое комплексообразование и соответствующее увеличение микровязкости в зоне активного центра, а также влияние стерического “экранирования” CH_2 -группы в молекуле мономера приводят к затруднению актов деградиционной передачи цепи на мономер, что способствует получению более высоких значений ММ.

В спектре ^{13}C - ЯМР полимера отсутствуют сигналы при 135,68 м.д. и 117,49 м.д., характерные для двойных связей мономера, и появляются сигналы, соответствующие $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ -группе в области 25–30 м.д., сигналы характерные для полимера с пирролидиновой структурой соответствующие 40–55 м.д., сигналы соответствующие концевым двойным связям полимера в области 115,49 м.д..(рис.5).

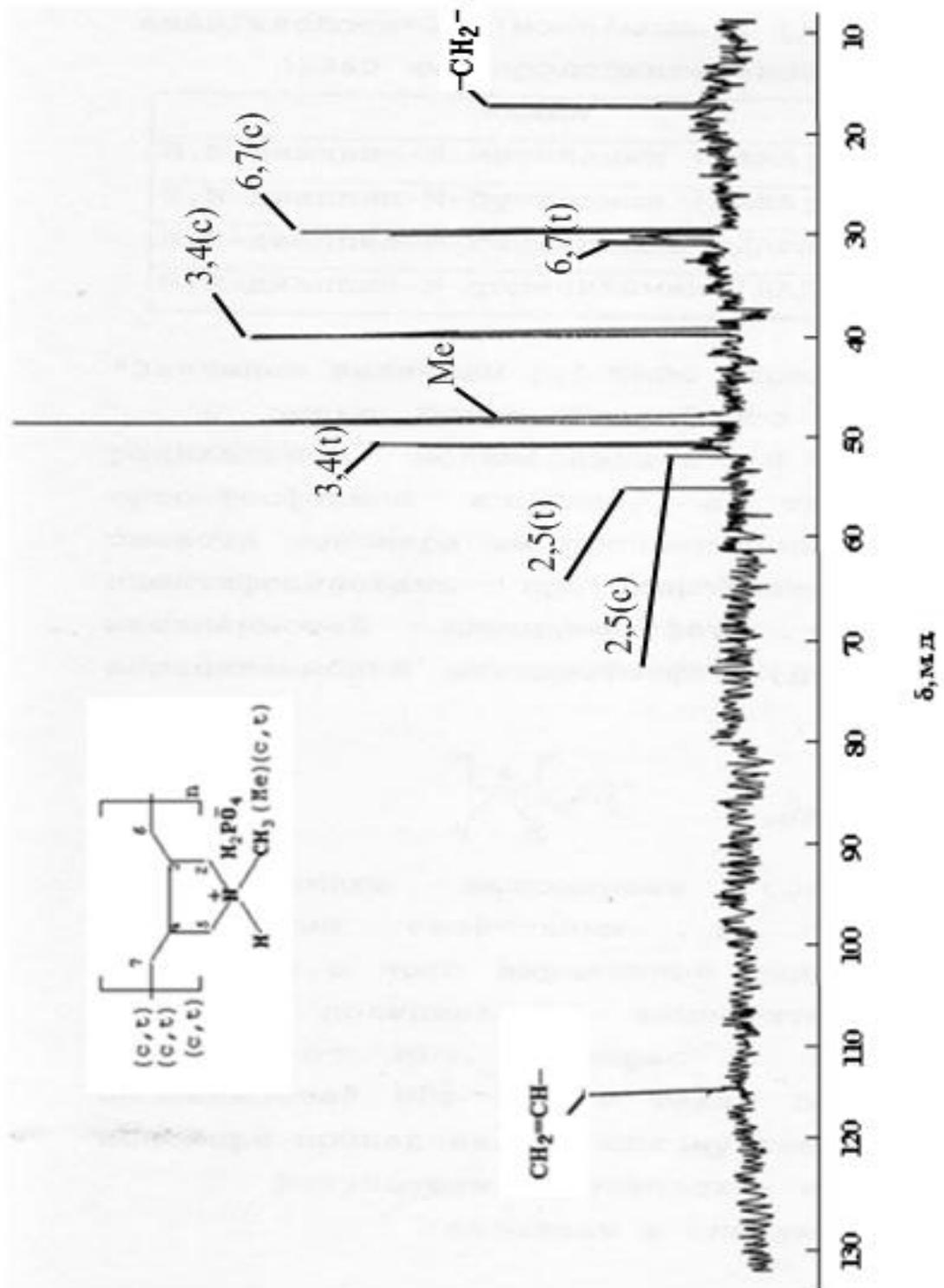


Рис.5. Спектр ^{13}C -ЯМР ПМГФ в растворе D_2O

Это свидетельствует о том, что полимеризация протекает по двойным связям диаллильных групп по циклолинейному механизму. Анализ ^{13}C -

ЯМР полимера свидетельствует об образовании полимера с циклолинейной структурой.

Как видно из полученных результатов, при исследовании реакции фотополимеризации ДАМА в различных условиях наиболее интересные результаты были получены при $T=20^{\circ}\text{C}$, $\lambda \geq 360$ нм в среде орто-фосфорной кислоты (ММ~96 000). В связи с этим возникает закономерный вопрос – какое влияние будет оказывать увеличение длины N-алкильного заместителя на процесс фотополимеризации?

С этой целью были проведены реакции фотополимеризации полученных ранее N-алкил-N,N-диаллиламинов с различной длиной N-алкильного заместителя в одинаковых условиях.

Увеличение длины углеводородного радикала при атоме азота в молекуле диаллиламина приводит к уменьшению значения ММ образующихся полимеров. Результаты фотополимеризации аминов приведены в табл. 8.

Таблица 8

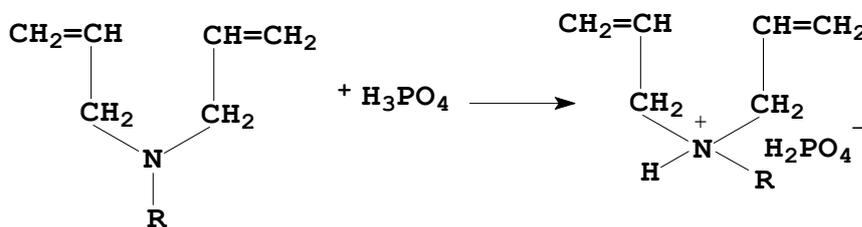
Результаты реакции фотополимеризации аминов в орто-фосфорной кислоте соотношение амин/кислота=1:1(моль/моль), $[\text{ДДУ}] = 4 \times 10^{-4}$ моль/л, $T=20^{\circ}\text{C}$, $\lambda \geq 360$ нм, продолжительность реакции 7 часов

Амины	$[\eta]$, дл/г 0.1н NaCl
N,N-диаллил-N-метиламин	0,80
N,N-диаллил-N-бутиламин	0,65
N,N-диаллил-N-гептиламин	0,60
N,N-диаллил-N-додециламин	0,10*

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

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: МГФ и ДГФ состава 1:1 следующей формулы [11] (схема 4):



где R - C₄H₉; C₇H₁₅; C₁₂H₂₅

Схема 4

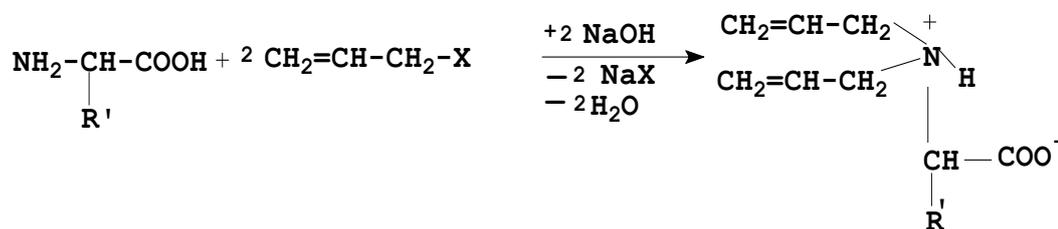
Указанные мономерные соли обладают различными физическими свойствами, в частности, ДГФ является мономером с ярко выраженной гидрофобностью, обусловленной наличием додецильного заместителя при атоме азота, в отличие от МГФ. Интерес к исследованию кинетических особенностей МГФ и ДГФ обусловлен также и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

III.2. Синтез и исследование структуры мономеров N, N - диаллил-аминокарбоновых кислот

В настоящее время синтезу мономеров диаллильной природы, а также полимеров на их основе уделяется большое внимание ввиду широкого спектра применения водорастворимых ионогенных полимеров, поэтому актуальной является проблема синтеза растворимых полиэлектролитов, которые обладали бы комплексом ценных свойств, в частности амфифильными свойствами.

Наряду с этим в настоящее время наблюдается новый подъем интереса исследователей к химической модификации лекарственных препаратов природными аминокислотами и диаллильными группами, в связи, с чем

авторами были синтезированы ряд новых мономеров N,N-диаллиламино карбоновых кислот: ДААУК, ДААПК, ДААВК, ДААКК, ДААсК (Схема 5).

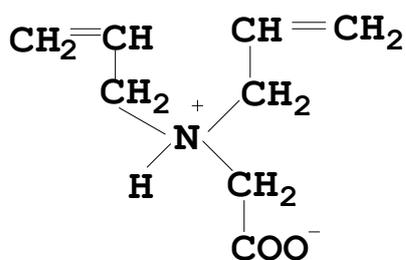


где R' -H; -CH₃; -CH(CH₃)₂; -CH₂-CH(CH₃)₂; -CH₂-COOH

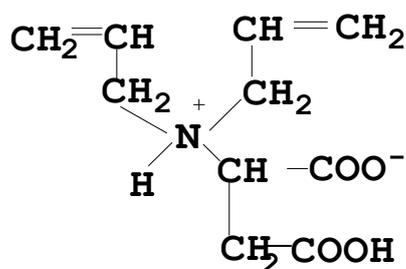
Схема 5

III.2. 1. Синтез и исследование структуры N,N – диаллиламиноэтановой кислоты

В данной работе наиболее подробно будут рассмотрены способы получения, структура, свойства и синтез полимеров на основе двух мономеров: - ДААУК и ДААсК. Научный интерес авторов обусловлен тем, что эти момеры принадлежат к одному классу соединений, являются водорастворимыми мономерами, отличающимися длиной N-алкильного заместителя и содержанием карбоксильных групп, а также обладают возможностью создания нового семейства высокомолекулярных полиаминов с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом и кислотно-основными свойствами, широкими возможностями для химической модификации и биологической активностью.

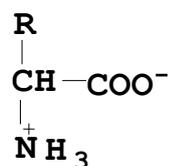


а) N,N-диаллиламиноэтановая кислота



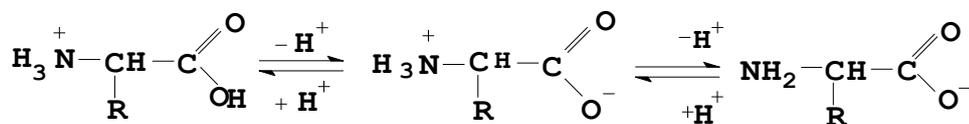
б) N,N-диаллилбутандиовая кислота

Из литературы известно, что достаточно сложно получать алкилированные α -аминокислоты. В работе [164] авторами было показано, что основные и кислые аминокислоты не реагируют с бромистым аллилом и не образуют продукты замещения. Затруднения, связанные с проведением алкилирования α -аминокислот, по-видимому, связаны с тем, что α -аминокислоты являются амфотерными (биполярными) соединениями и отвечают общей формуле:



Для алкилирования α -аминокислоты ее необходимо перевести в анионную форму.

В водном растворе в зависимости от pH среды молекула принимает формы:



Сильнокислая среда

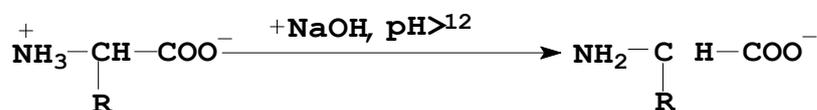
Биполярный ион

Сильнощелочная среда

Катионная форма

Анионная форма

Депротонирование аминокислоты приводит к образованию анионной формы α -аминокислоты:



в которой основные свойства NH_2 - группы усиливаются, в результате чего возможно протекание реакции алкилирования.

Для синтеза N,N- диаллиламинокарбоновых кислот - мономеров диаллильной природы, в молекуле которых содержались бы как положительно, так и отрицательно заряженные функциональные группы,

группы, и присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1485 см^{-1} характерная для деформационных колебаний N^+R_3 -группы (рис. 7).

Таким образом, из анализа ИК – спектра можно делать вывод о протекании реакции алкилирования по аминогруппе с получением диаллильного мономера в протонированной форме.

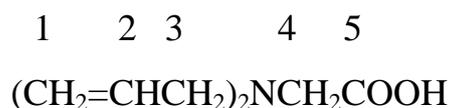
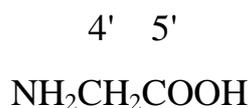
Структура углеродного скелета синтезированного мономера – N,N-диаллиламиноэтановой кислоты подтверждена ^{13}C - и ^1H – ЯМР спектроскопией (рис.8,9, табл.9), данные которых согласуются с результатами ИК–спектроскопии.

Таблица 9

Данные ^{13}C –ЯМР спектроскопии в D_2O

Образец	^6C или $^6'\text{C}$	^3C	^4C или $^4'\text{C}$	^1C	^2C	^5C или $^5'\text{C}$	^7C или $^7'\text{C}$
ДААУК	-	58,76	58,27	122,12	135,76	180,47	-

Ниже приведены структуры исходной аминокислот и ожидаемых диаллильных производных (без учета возможного положения протона у азота, а не у карбоксильной группы).



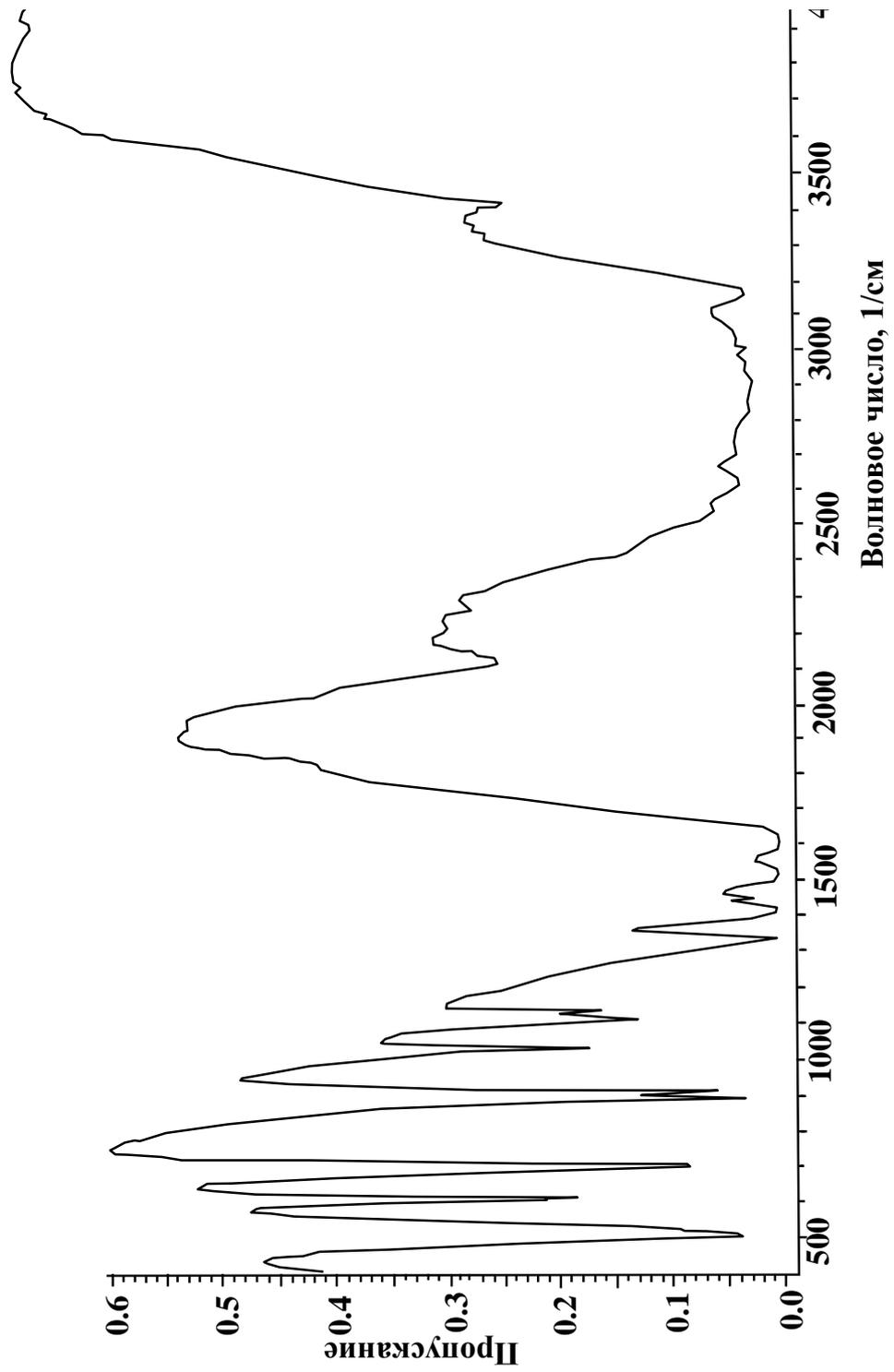


Рис.6. ИК–спектр аминокетановой кислоты

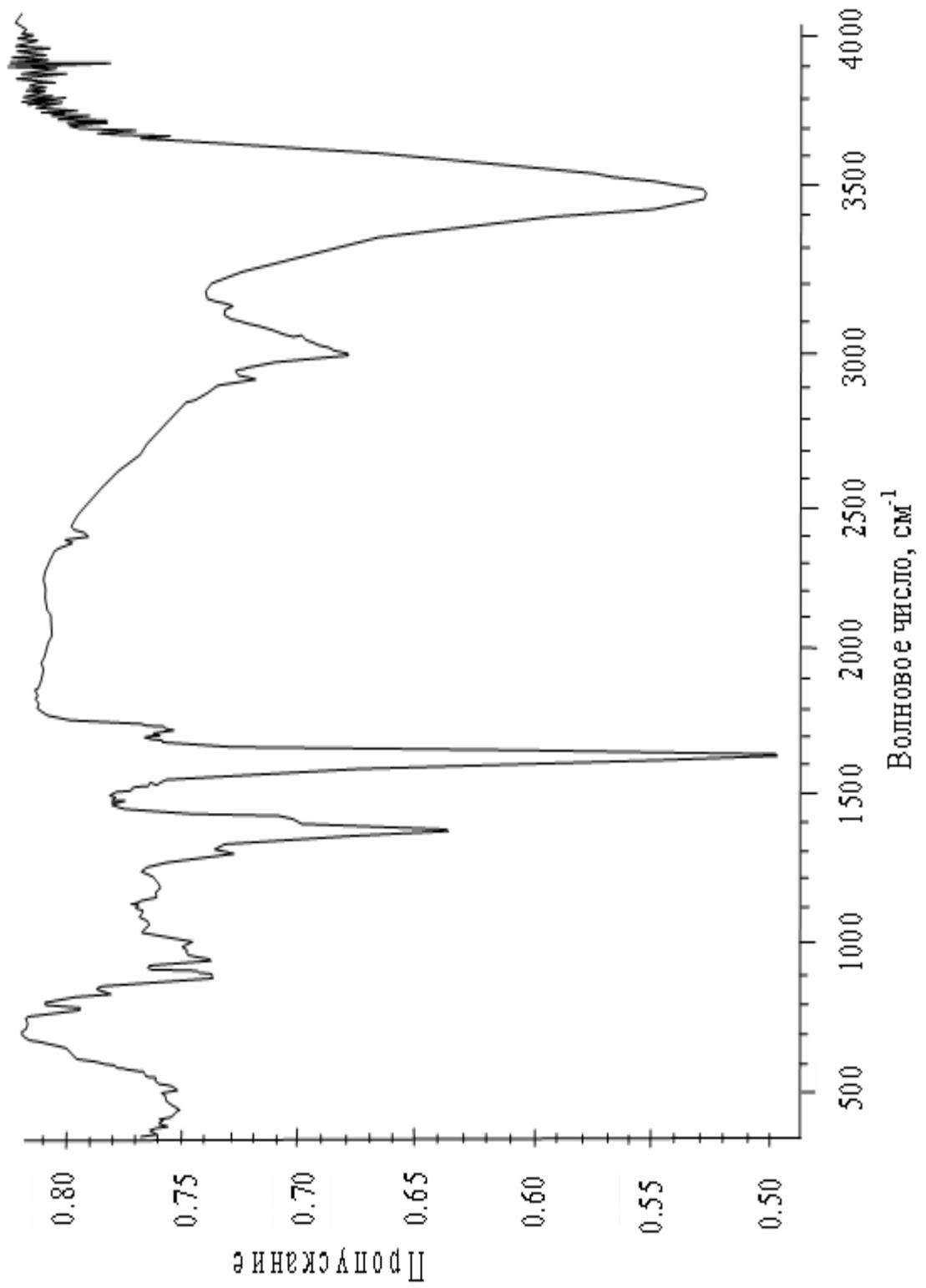


Рис.7. ИК-спектр N,N -диаллиламиноэтановой кислоты

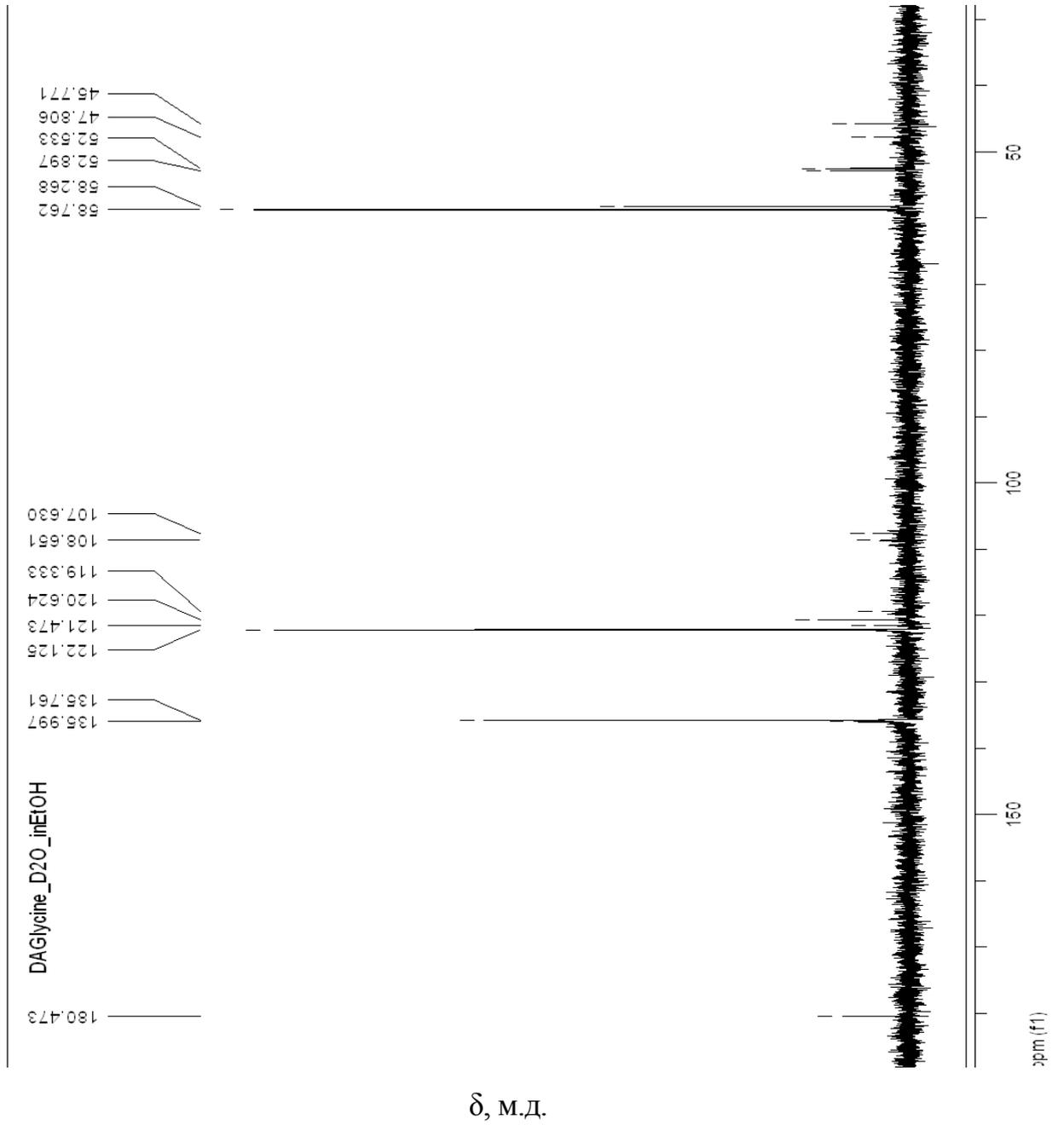
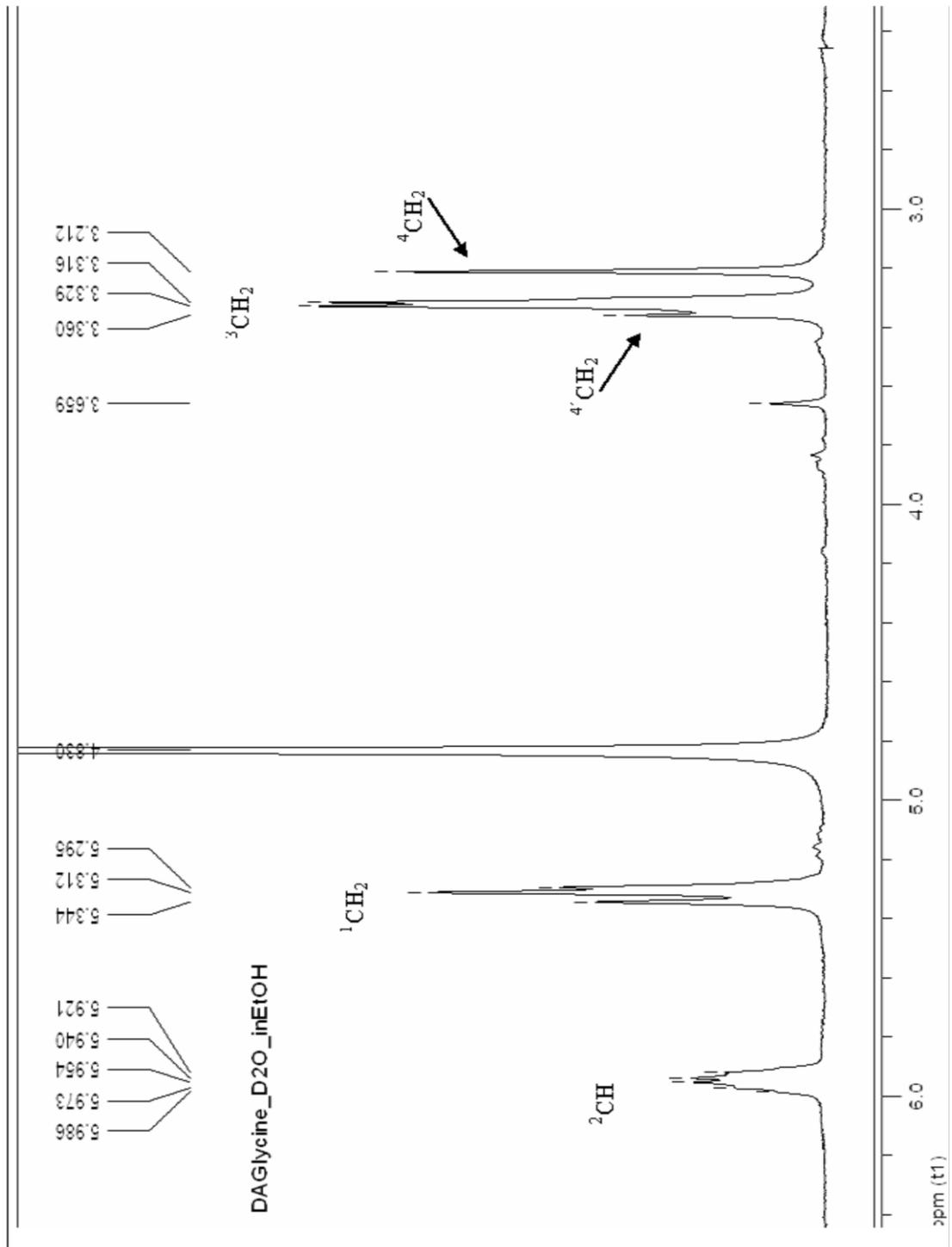


Рис.8. ^{13}C -ЯМР N,N -диаллиламиноэтановой кислоты



δ , м.д.

Рис.9. ^1H -ЯМР спектр N,N-диаллиламиноэтановой кислоты

III.2.2. Синтез и исследование структуры N, N - диаллиласпарагиновой кислоты

Для синтеза ДААсК – мономера диаллильной природы, авторами проводилась реакция алкилирования α -аспарагиновой кислоты хлористым аллилом (схема 6). При алкилировании α -аминокислоты теоретически возможно получение продуктов по схеме (А) – алкилирование по аминогруппе и по схеме (В) – с образованием сложного эфира.

Идентификацию образующегося продукта проводили сравнением полос поглощения характеристических групп ИК–спектров. В аминокислоте (рис. 10) присутствуют две функциональные группы - NH_2 и $-\text{CH}_2-$, для которых характерны полосы поглощения в области $3100 - 3400 \text{ см}^{-1}$ для ассоциированной группы NH_2 ; и в области $1480 - 1440 \text{ см}^{-1}$ для карбоксильной группы $-\text{CH}_2-$.

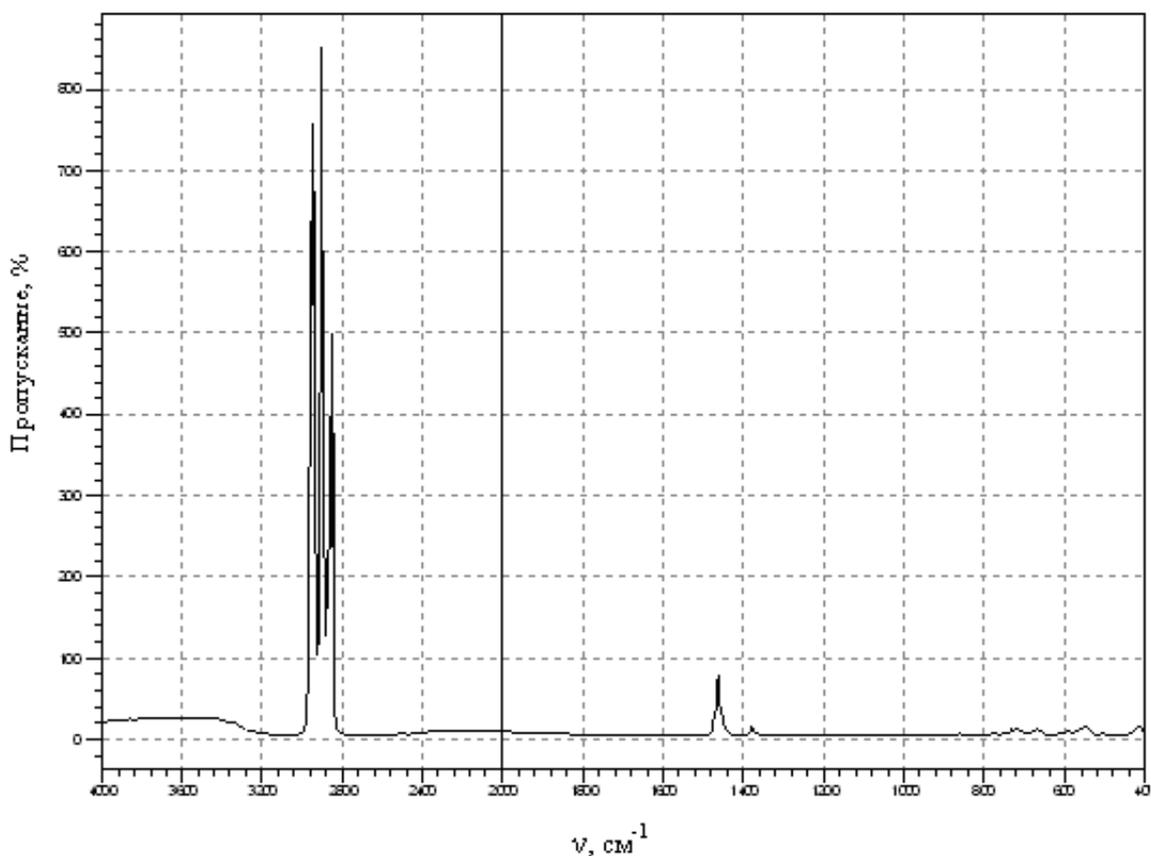
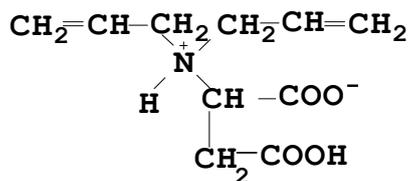


Рис.10. ИК–спектр аспарагиновой кислоты

В случае протекания реакции по схеме (А) и получении –
N,N - диаллиласпарагиновой кислоты



аналитическим сигналом, служащим подтверждением реакции алкилирования, является присутствие в спектре интенсивного поглощения в области $1450\text{--}1410\text{см}^{-1}$, что характерно для присутствия $\text{CHR}_1=\text{CH}_2$ - группы. Не наблюдается полоса поглощения в области $1750\text{--}1735\text{см}^{-1}$, что свидетельствует об отсутствии сложноэфирной $-\text{COO}^-$ группы, и присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1485см^{-1} , характерная для деформационных колебаний N^+R_3 -группы (рис. 11).

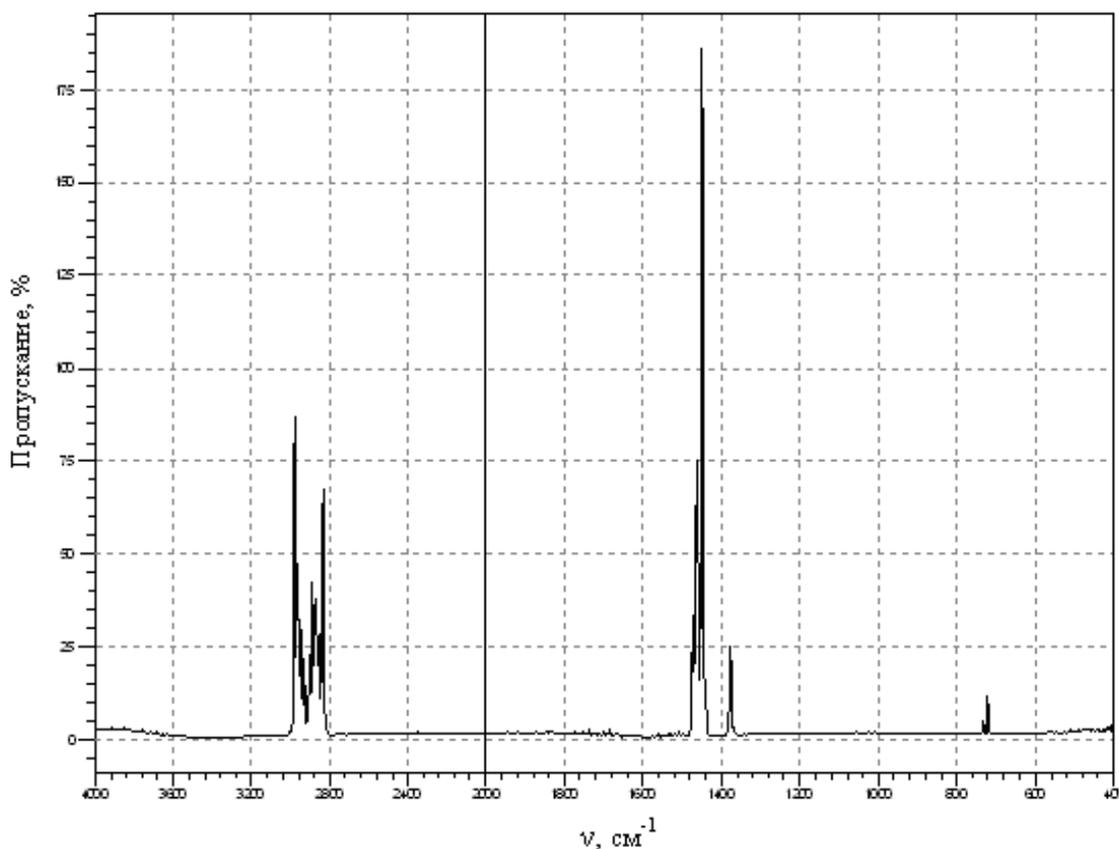


Рис.11. ИК-спектр N,N-диаллиласпарагиновой кислоты

Таким образом, из анализа ИК – спектра можно делать вывод о протекании реакции алкилирования по аминогруппе с получением диаллильного мономера в протонированной форме.

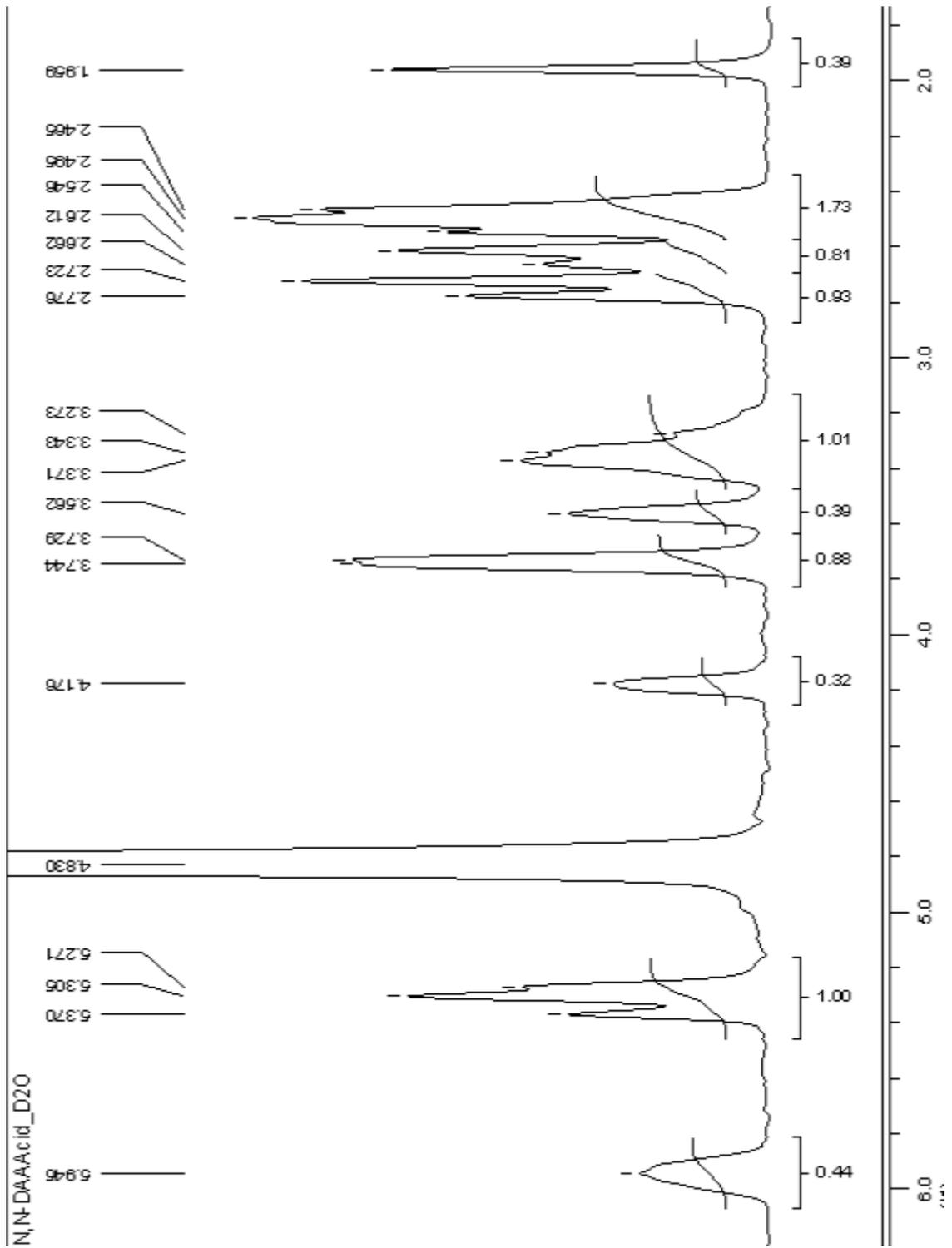
Структура углеродного скелета синтезированного мономера N,N- диаллиласпарагиновой кислоты подтверждена ^1H –ЯМР спектроскопией (рис.12., табл.10), данные которой согласуются с результатами ИК–спектроскопии.

Таблица 10

Данные ^1H -ЯМР спектроскопии в D_2O

Образец	^6C или $^6'\text{C}$	^3C	^4C или $^4'\text{C}$	^1C	^2C	^5C или $^5'\text{C}$	^7C или $^7'\text{C}$
ДААсК	2,729	4,176	3,729	5,305	5,945	3,343	-

Основные спектральные характеристики сигналов различных групп протонов исследованного вещества суммированы в табл. 8, а ЯМР спектры мономера представлены на рис.12.



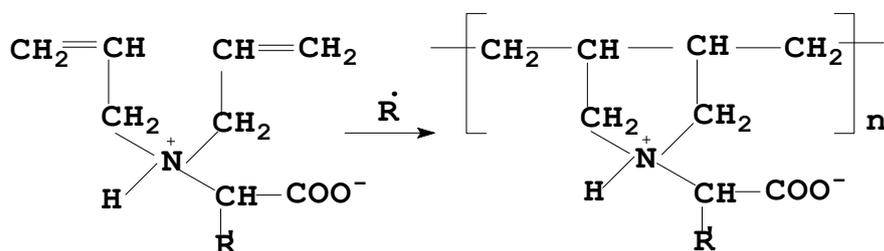
δ , м.д

Рис.12. ^1H -ЯМР N,N-диаллиласпарагиновой кислоты

III.3. Исследование реакции полимеризации N,N-диаллиламино-карбоновых кислот

Радикальную полимеризацию N,N – диаллиламинокарбоновых кислот осуществляли в водных растворах в условиях радикального инициирования [168,169]. Проведение реакции полимеризации без инициаторов радикального характера показало, что реакция практически не протекает.

Реакция радикальной полимеризации поли-N,N-диаллиламинокарбоновых кислот протекает по схеме 7:



где R' – H; CH₂ – COOH

Схема 7

Результаты полимеризации представлены в табл.11,12.

Таблица 11

Результаты реакции радикальной полимеризации ДААУК

мономер, [M]= 2 моль/л	инициатор [I]=5×10 ⁻³ моль/л	среда полимеризации	температура, °C	выход, %	привед. вязкость (η _{привед.})· дл/г
ДААУК	[ПСА]	Вода	60	56	0,25
	[ПСА]	Вода	75	68,3	0,35
	[ПСА]	Водно-спиртовая	60	45	0,10
	[ПСА]	Водно-спиртовая	75	51	0,12
	[ПБ]	Водно-спиртовая	75	35,5	0,1

Результаты реакции радикальной полимеризации ДААсК

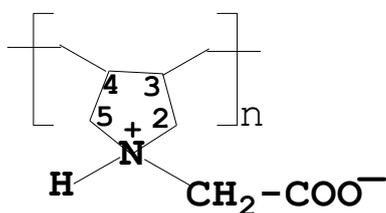
мономер, [M]= 2 моль/л	инициатор [I]= 5×10^{-3}	среда полимеризации	температура, °C	выход, %	привед. вязкость (η привед.). дл/г
ДААсК	[ПСА]	Вода	60	56	0,22
	[ПСА]	Вода	75	78,3	0,25
	[ПСА]	Водно-спиртовая	60	45	0,10
	[ПСА]	Водно-спиртовая	75	61	0,12
	[ПБ]	Водно-спиртовая	75	32,5	0,1

Как видно из табл. 11,12, наиболее высокие значения приведенной вязкости получены в водном растворе в присутствии в качестве инициатора ПСА при температуре 75⁰С.

Структура синтезированных поли-N,N-диаллиламинокарбоновых кислот установлена на основе ¹³С – и ¹Н – ЯМР спектра (рис.13,14).

Таблица 13

Данные ¹³С–ЯМР спектроскопии в D₂O
поли-N,N- диаллиламиноэтановой кислоты



Группа атомов углерода	Сигналы, δ м.д.
-CH ₂ -CH ₂ - (3,4) для поли-ДААУК	41.9
⁺ N-CH ₂ - (2,5)	58.3
-COO ⁻	180.47

В качестве аналитических сигналов были выбраны сигналы при атоме азота для ПДААУК (табл. 13), что согласуется с литературными данными [14,30,37,40,170,171].

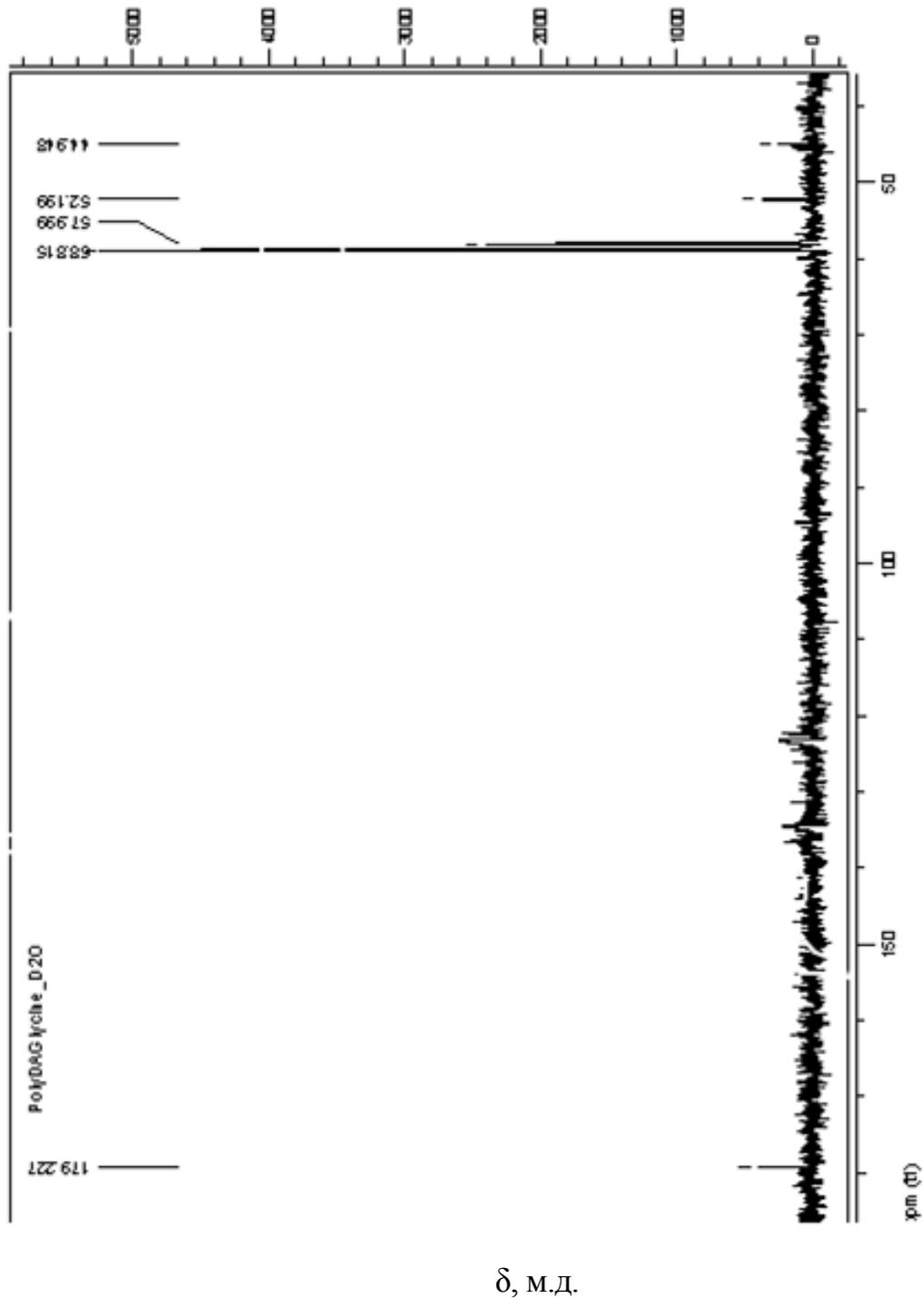


Рис.13. ^{13}C -ЯМР спектр поли- N,N - диаллиламиноэтановой кислот

Структура синтезированного полимера-N,N-диаллиласпарагиновой кислоты подтверждена ^1H -ЯМР спектроскопией, отсутствием спектров поглощения в области 5.945–5.305 м.д, характерной для аллильных групп, присутствием сигналов поглощения в области 4.214–3.453 м.д., характерной для циклического соединения (рис.12), данными элементного анализа.

Авторы предполагают, что в отличие от ранее исследованных мономеров диаллильной природы, что в молекуле N,N-диаллиламинокарбоновой кислоты присутствует $-\text{COO}^-$ группа, которая будет оттягивать на себя электронную плотность, в результате чего α -подвижный атом Н при аллильной группе будет фиксированным, конкурентная способность отрыва подвижного атома водорода будет уменьшаться, за счет чего и вклад деградационной передачи цепи на мономер уменьшится, тем самым повышая эффективную передачу цепи на мономер.

Полученные результаты открывают возможность создания нового семейства высокомолекулярных полиаминов с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом и кислотно-основными свойствами, обладающих широкими возможностями для химической модификации, а в случае поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты и N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты – обладающих биологической активностью.

ГЛАВА IV
КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ ПРОИЗВОДНЫХ
РЯДА N-АЛКИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОВ

IV.1.1. Кинетические закономерности радикальной полимеризации МГФ в водных растворах

Закономерности радикальной термической полимеризации МГФ изучали dilatометрическим методом. В результате проведенных опытов были определены оптимальные условия реакции радикальной термической полимеризации МГФ: $T=60^{\circ}\text{C}$, интервал концентрации мономера 0.25–2 моль/л при концентрации инициатора $[\text{ПСА}]=(2.5-7.5)\times 10^{-3}$ моль/л. В этих условиях реакция протекает с заметными скоростями ($\sim 10^{-6}$ моль/л \times с). При иницировании использовали водные растворы ПСА. Значение удельной контракции для МГФ, найденное по данным плотностей мономера и полимера, равно 7%. В указанных условиях термическая полимеризация протекает гомогенно.

Найдено, что радикальная полимеризация МГФ полностью тормозится эффективными радикальными ингибиторами – стабильными имноксильными радикалами, спонтанная полимеризация в отсутствие радикального инициатора в исследуемых условиях не протекает.

Кинетические измерения во всех случаях проводили при малых конверсиях мономера в полимер, степень конверсии не превышала 3 %. Зависимость степени конверсии от продолжительности реакции в выбранных условиях носит линейный характер (рис.15–18).

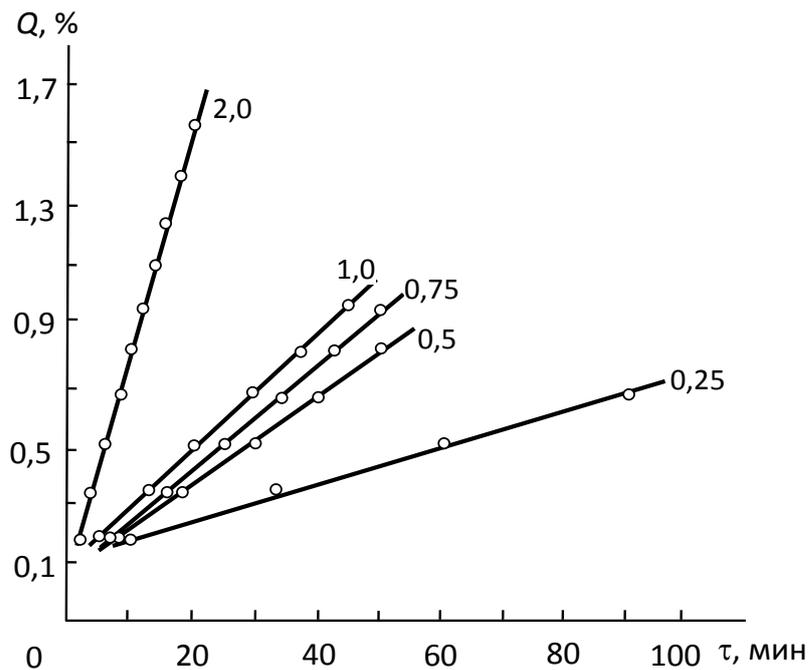


Рис. 15. Зависимость конверсии от времени полимеризации МГФ в водных растворах; $[ПСА] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 60$ °С. Цифры на прямых – концентрация мономера $[M]$, моль/л

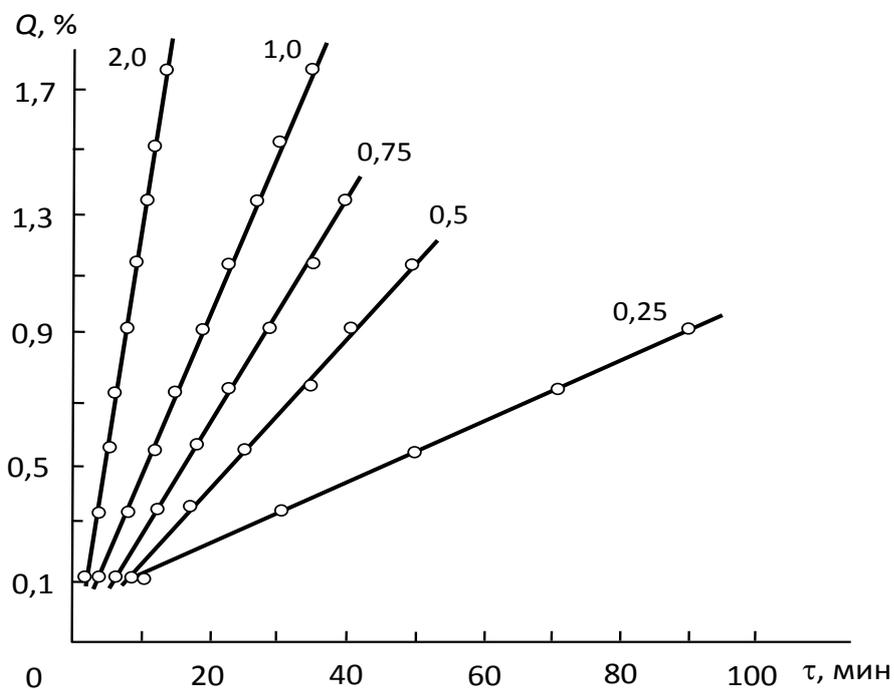


Рис. 16. Зависимость конверсии от времени полимеризации МГФ в водных растворах, инициатор $[ПСА] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 60$ °С.

Цифры на прямых – концентрация мономера $[M]$, моль/л

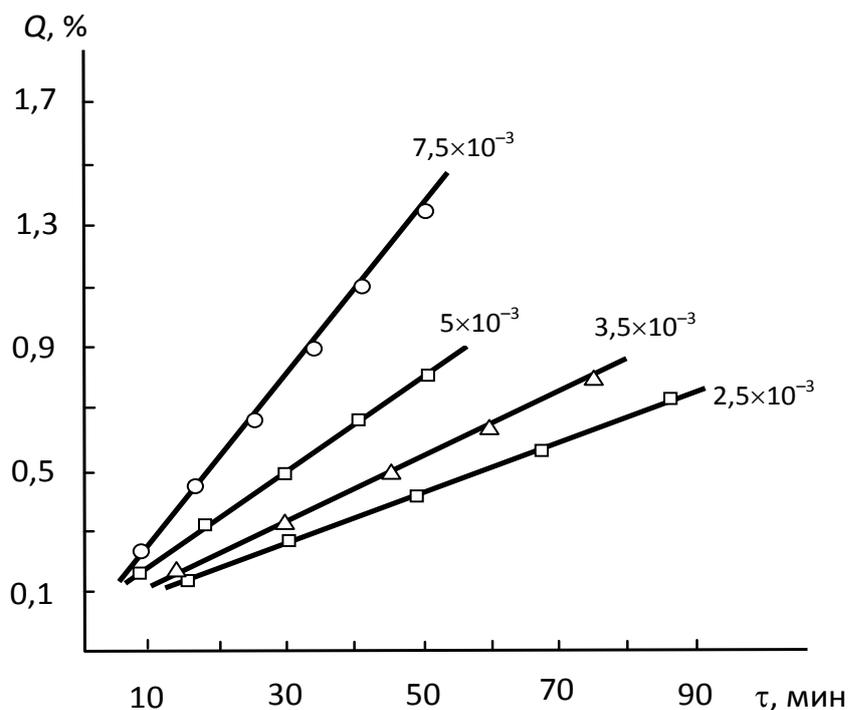


Рис. 17. Зависимость конверсии от времени полимеризации МГФ в водных растворах, концентрация мономера $[M] = 0.5$ моль/л,

$T = 60$ °С. Цифры на прямых – концентрация инициатора $[I]$, моль/л.

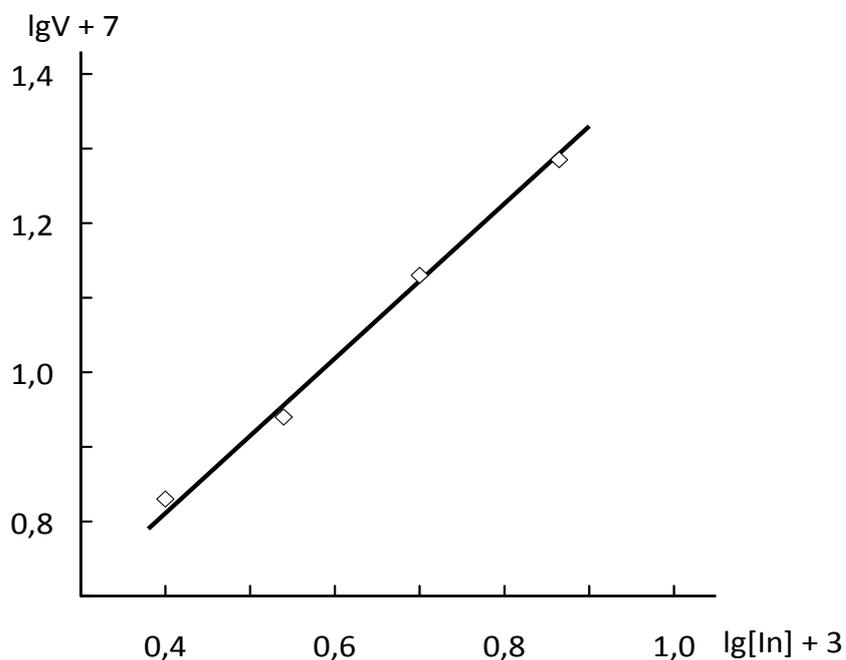


Рис. 18а. Зависимость скорости полимеризации МГФ в водном растворе от концентрации инициатора ПСА, концентрация мономера $[M] = 0.5$ моль/л, температура 60 °С

Исследование зависимости начальной скорости радикальной полимеризации МГФ от концентрации ПСА ($[МГФ]=0.5$ моль/л, $T=60^{\circ}C$) позволило зафиксировать порядок реакции по инициатору, равный единице (рис.18а), который свидетельствует о протекании актов деградиционной передачи цепи на мономер, что характерно для аллиловых производных [182]. Вместе с тем, при исследовании зависимости начальной скорости полимеризации МГФ от концентрации мономера ($[ПСА]=5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T=60^{\circ}C$) было установлено, что эта зависимость нелинейна и характеризуется “ускорением” при увеличении концентрации мономера (рис.18б) (аналогично случаям радикальной полимеризации четвертичных аммониевых солей [172–181]).

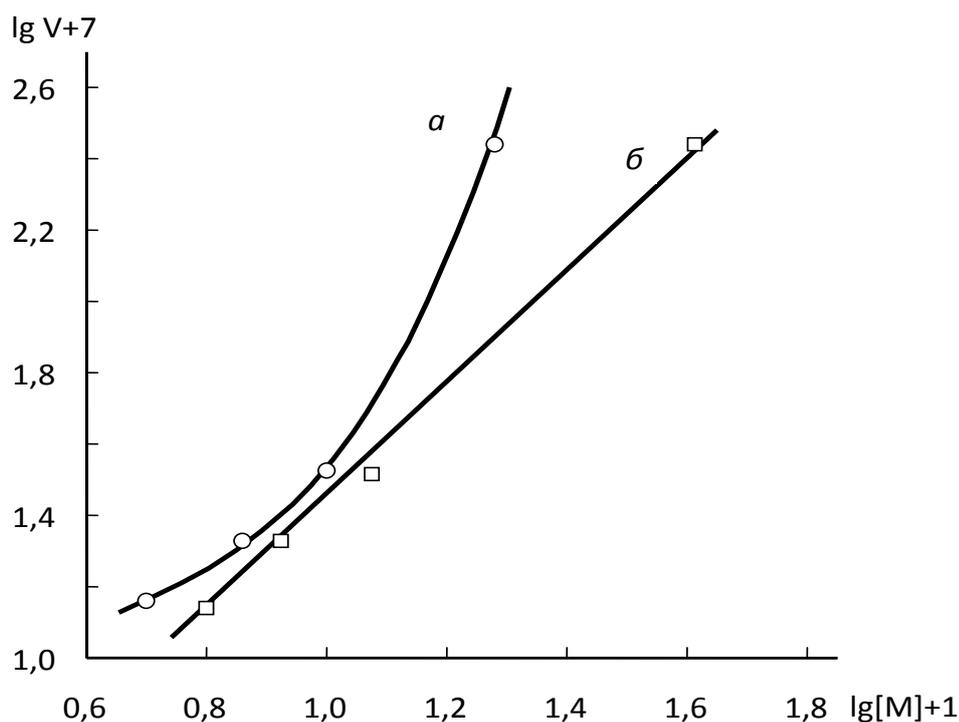


Рис. 18б. Зависимость скорости полимеризации МГФ в водном растворе от концентрации мономера: $\lg[M]+1$

Наличие такой зависимости в принципе означает, что наряду с актами деградационной 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. Нелинейное возрастание начальной скорости полимеризации с увеличением исходной концентрации мономера обусловлено, по-видимому, падением константы скорости бимолекулярного обрыва k_0 цепи по мере увеличения вязкости мономерного раствора. Известно, что в процессах радикальной полимеризации уменьшение k_0 часто связано с увеличением вязкости реакционной среды и с диффузионным контролем этой элементарной реакции.

Проведенными ранее работами была установлена возможность диффузионного контроля реакции обрыва цепи, начиная уже с малых степеней превращения [179]. В частности, Бенсон и Норт [180], Норт, Рид и другие авторы [181] получили данные, свидетельствующие о том, что при полимеризации некоторых винильных мономеров реакция обрыва цепи контролируется диффузией даже при незначительных значениях вязкости, создаваемой в реакционной среде самими мономерами. Показано, что в таких случаях наблюдается обратная зависимость между k_0 и вязкостью среды. Шульц и другие [182], исследуя влияние начальной скорости полимеризации метилметакрилата в различных растворителях, также сделал вывод о том, что реакции обрыва цепей диффузионно контролируются, начиная практически с нулевых конверсий, и k_0 обратно пропорциональна вязкости среды. Имото и другие [183] обнаружили прямую зависимость между отношением $k_p/k_0^{0.5}$ и обратной величиной вязкости на примере двух метакрилатов. Существенно отметить, что согласно экспериментальным данным для многих мономеров энергия активации обрыва цепи E_0 в

условиях малой конверсии при полимеризации составляет 3 ккал/моль [184], что очень близко по величине к энергии активации процесса вязкого течения растворителя.

В связи с этим было решено исследовать характер зависимости макроскопической вязкости исходного раствора мономера от его концентрации при температуре 20⁰С и 60⁰С.

Измерения относительной вязкости водных растворов МГФ, проведенные при температуре 20⁰С и 60⁰С, показали, что в обоих случаях происходит возрастание значения $\eta_{\text{отн}}$ при увеличении концентрации мономера (рис.19).

Зависимость значений $\eta_{\text{отн}}$ от концентрации мономера носит нелинейный характер. Соответственно, не трудно заметить аналогию в характере изменения $\eta_{\text{отн}}$ и скорости полимеризации в одном и том же диапазоне концентрации мономера.

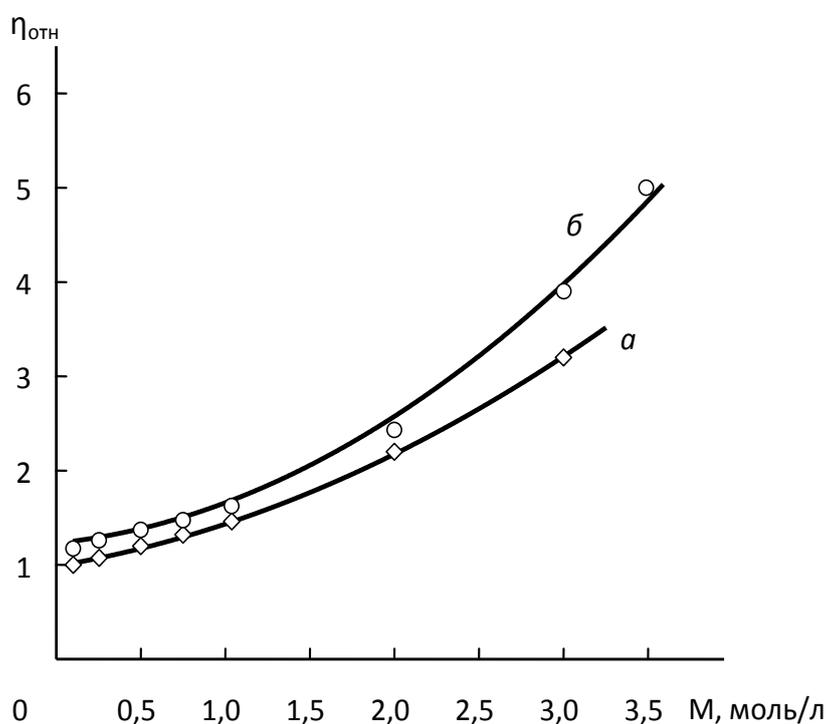


Рис. 19. Зависимость $\eta_{\text{отн}}$ от концентрации МГФ, температура 20⁰С (а) и 60⁰С (б)

Поэтому можно предположить, что элементарная константа обрыва k_0 зависит от концентрации мономера, и при увеличении значения $\eta_{\text{отн}}$ приводит к падению k_0 . Следствием этого является возрастание отношения $k_p/k_0^{0.5}$ и начальной скорости полимеризации в исследуемом интервале концентраций мономера. Тогда в выражении для скорости радикальной полимеризации:

$$V_{\text{пол}} = k_p/k_0^{0.5} V_{\text{ин}}^{0.5} [M], \text{ откуда} \quad (3)$$

k_0 (эффективную константу бимолекулярного обрыва цепей) можно записать в соответствии с представлениями Норта [180,181]:

$$k_0' = k_0/\eta_{\text{отн}} \quad \text{где } k_0 - \text{элементарная}$$

константа обрыва цепей в условиях, когда вязкость раствора мала и не влияет на скорость реакции обрыва цепи. Тогда выражение для скорости полимеризации выглядит следующим образом:

$$V_{\text{пол}} = k_p/k_0^{0.5} V_{\text{ин}}^{0.5} [M] \eta_{\text{отн}}^{0.5} \quad (4)$$

Исходя из выше изложенного, зависимость начальной скорости полимеризации МГФ от исходной концентрации мономера, представленная в координатах $\lg v - \lg \{M \times \eta_{\text{отн}}^{0.5}\}$, имеет вид прямой линии (рис.18б), причем соответствующий этой зависимости тангенс угла наклона равен 1.2.

Таким образом, зафиксированный порядок реакции по мономеру свидетельствует о протекании в анализируемой системе наряду с актами вырожденной деградиационной передачи цепи на мономер также и актов эффективной передачи цепи на мономер.

С целью определения влияния элементарных стадий реакции на процесс полимеризации МГФ ($T=60^\circ\text{C}$) были вычислены численные значения скорости иницирования и отношения элементарных констант роста и обрыва цепей: $k_p/k_0^{0.5}$.

Определение скорости иницирования при полимеризации МГФ проводили методом ингибиторов при исходной концентрации мономера МГФ 0.5 моль/л и 2 моль/л. В качестве ингибитора был использован

2,2,6,6-тетраметилпиперидил-4-гидрокси-1-оксила (ТМГО) в интервале концентраций $[\text{Ing}]=(1.0-5.0)\times 10^{-4}$ моль/л. Начальную скорость термополимеризации МГФ в присутствии ингибитора и инициатора $[\text{ПСА}]=5\times 10^{-3}$ моль/л измеряли дилатометрическим методом. Кинетические кривые, соответствующие разным исходным концентрациям ингибитора, полученные при полимеризации МГФ с исходной концентрацией 0.5 моль/л и 2 моль/л в водных растворах, приведены на рис.20–23. Измерения проводили при конверсии, не превышающей 3 %. Важно отметить, что во всех случаях скорость полимеризации в присутствии и в отсутствие ингибитора сохранялась постоянной, о чем свидетельствует параллельность соответствующих кинетических зависимостей. Значение индукционного периода определяли из кинетических кривых зависимости конверсии полимеризации от продолжительности реакции при различных концентрациях ингибитора. Затем строили зависимость индукционного периода τ от концентрации ингибитора. С помощью полученных кривых в каждом случае (рис.20–23) вычисляли значение скорости иницирования по формуле:

$$V_{\text{ин}}=[\text{Ing}]/\tau \quad (5)$$

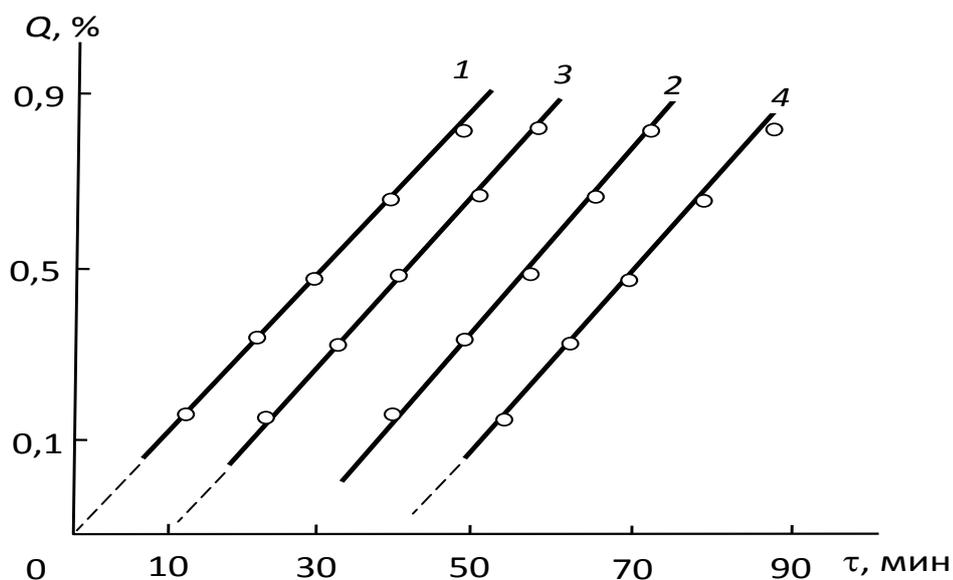


Рис.20. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации МГФ в водных растворах в присутствии различного количества ТМГО, $[M]=0,5$ моль/л; инициатор $[ПСА] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 60$ °С. Цифры на прямых – концентрация ингибитора 0–1 ; 1×10^{-4} моль/л–3; $2,5 \times 10^{-4}$ моль/л–2; $5,0 \times 10^{-4}$ моль/л–4.

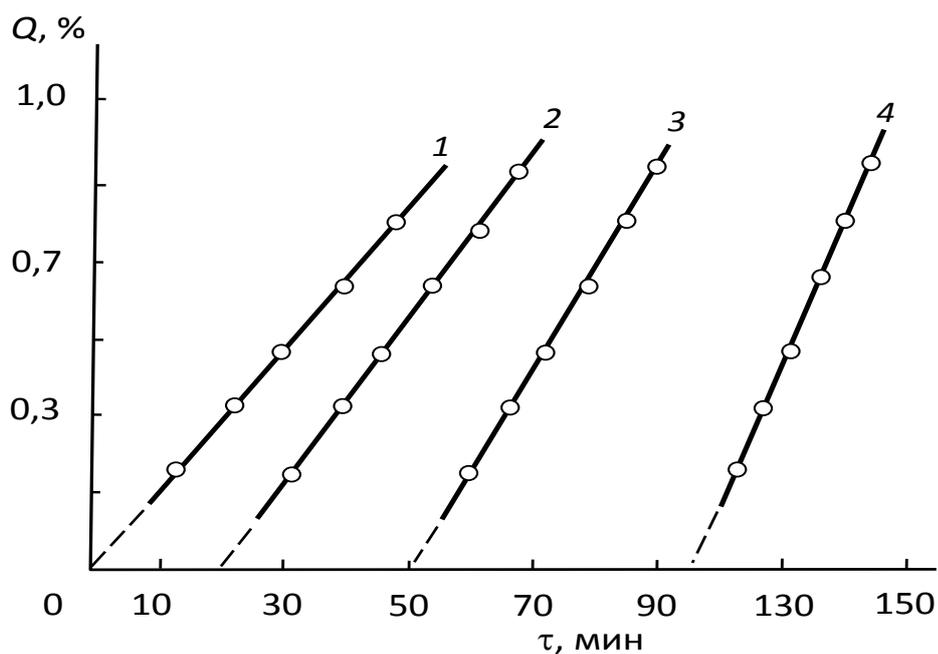


Рис. 21. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации МГФ в водных растворах в присутствии различного количества ТМГО, $[M]=2$ моль/л; инициатор $[ПСА] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 60$ °С. Цифры на прямых – концентрация ингибитора 0–1 ; 1×10^{-4} моль/л–2; $2,5 \times 10^{-4}$ моль/л–3; $5,0 \times 10^{-4}$ моль/л–4.

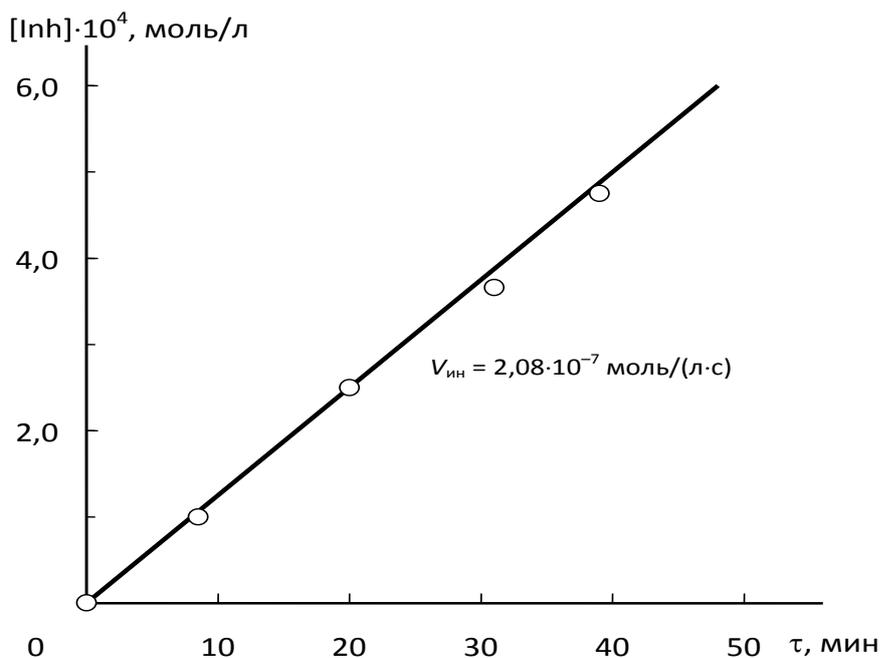


Рис. 22. Зависимость индукционного периода от исходной концентрации ингибитора при полимеризации МГФ. $[\text{M}] = 0.5$ моль/л; $[\text{ПСА}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $T = 60^\circ\text{C}$

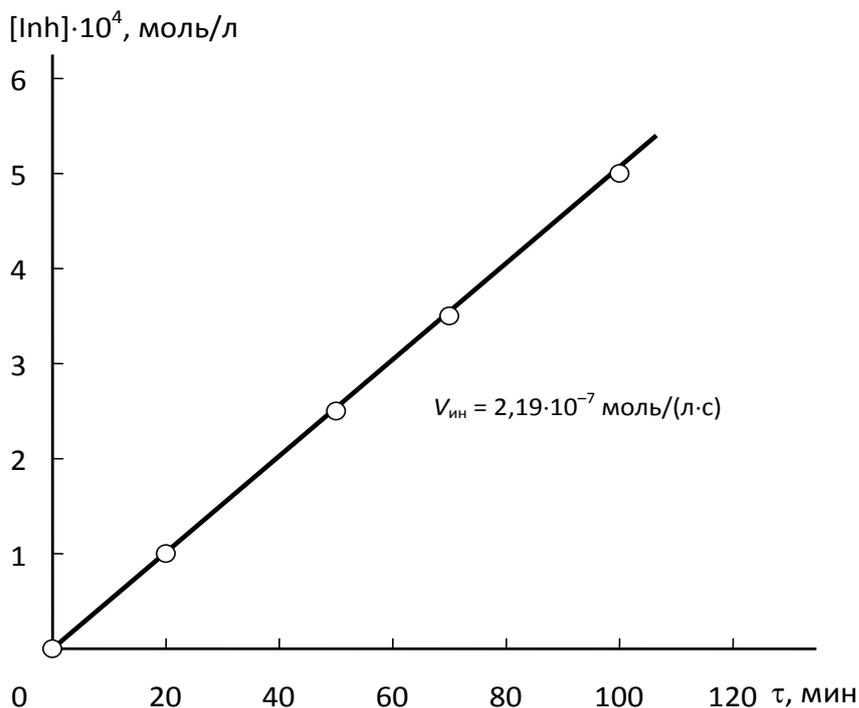


Рис. 23. Зависимость индукционного периода от исходной концентрации ингибитора при полимеризации МГФ: $[\text{M}] = 2$ моль/л; $[\text{ПСА}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $T = 60^\circ\text{C}$

Скорость инициирования $V_{ин}$ при радикальной полимерзации 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 в исследованном диапазоне $V_{ин}=2.0 \times 10^{-7}$ моль/л×с (табл.14).

Таблица 14

Значения скоростей инициирования и $k_p/k_o^{0.5}$ при термической полимерзации МГФ, $[ПСА]=5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T=60^{\circ}C$

концентрация мономера МГФ, моль/л	скорость полимеризации, моль/л×с	скорость инициирования, моль/л×с	$k_p/k_o^{0.5}$
0,5	$1,46 \times 10^{-6}$	$2,08 \times 10^{-7}$	0.0053
2,0	$2,97 \times 10^{-5}$	$2,19 \times 10^{-7}$	0,031

Отношение $k_p/k_o^{0.5}$ вычисляли по уравнению общей скорости полимеризации (4). Численные значения представлены в табл. 14.

Эти данные дополнительно свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации мономера в исследуемой системе увеличивается доля актов, приходящаяся на эффективную передачу цепи на мономер.

Проведение реакции радикальной полимерзации при высоких температурах способствует автоматическому увеличению вклада деградиционной передачи цепи на мономер. Поэтому дальнейшие кинетические исследования МГФ мы проводили при $20^{\circ}C$.

IV.1.2. Кинетические закономерности радикальной фотополимеризации МГФ в водных растворах

Закономерности гомогенной радикальной фотополимеризации МГФ изучали гравиметрическим методом при $\lambda \geq 360$ нм, $T=20^{\circ}C$. Необходимость изучения кинетических закономерностей МГФ при фотополимеризации была обусловлена наблюдавшимся расширением в капилляре дилатометра.

Из литературы известно, что расширение объема в системе связано с выделением определенного количества тепла при фотополимеризации мономера [185,186], в противном случае при фотополимеризации МГФ мы не выделяли бы полимерные продукты.

При проведении кинетических исследований фотополимеризации МГФ гравиметрическим методом нами соблюдался ряд требований, предъявляемых к процессу фотополимеризации.

Известно, что при проведении фотохимического инициирования необходимо иметь сведения о спектрах поглощения фотоинициатора и мономера в присутствии фотоинициатора. В качестве фотоинициатора был выбран диаквадиацетат уранила (ДДУ) как наиболее эффективный инициатор, растворяющийся в воде, фотораспад которого дал возможность осуществить реакцию фотополимеризации МГФ с достаточно высокими скоростями, с удовлетворительно воспроизводимыми результатами. UO^{2+} характеризуется высокими коэффициентами поглощения в УФ – области поглощением в видимой области $\lambda \sim 400$ нм., поэтому поглощением $\lambda > 500$ нм можно пренебречь. В этих условиях зависимость конверсии мономера в полимер представляет собой линейную зависимость (рис.24–26). Реакцию фотополимеризации проводили в интервале концентраций мономера $[МГФ]=1-3.5$ моль/л, инициатора $[ДДУ]=(3.5-7.5) \times 10^{-3}$ моль/л, $T=20^0C$, $\lambda \geq 360$ нм.

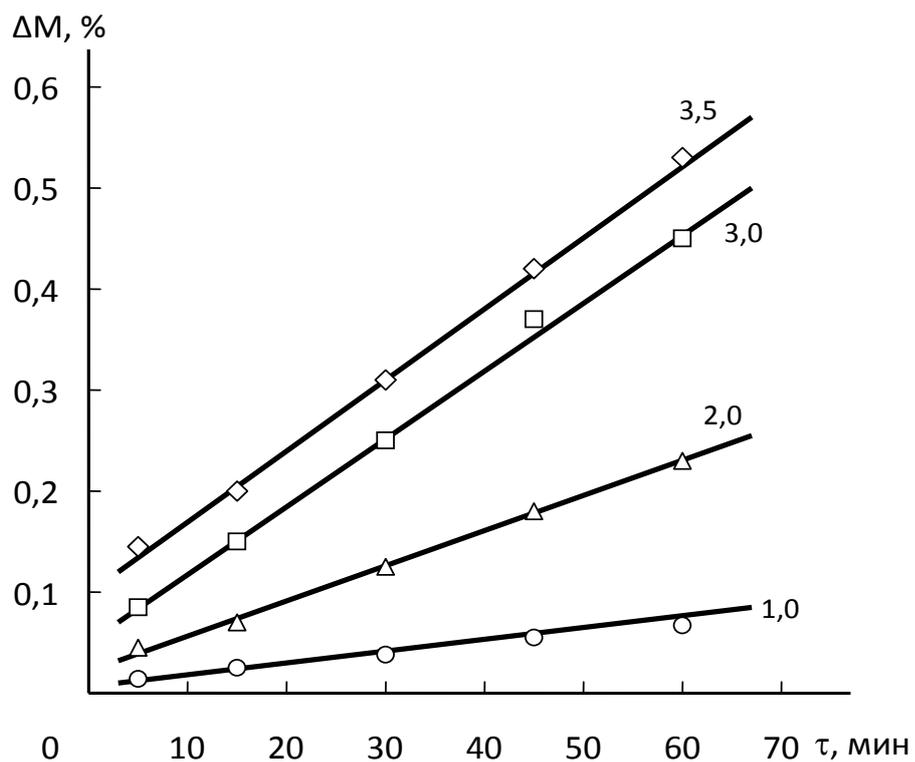


Рис. 24. Зависимость конверсии от времени фотополимеризации МГФ в водных растворах. $[ДДУ] = 2,5 \times 10^{-3}$ моль/л; $T = 20^{\circ}\text{C}$. Цифры на прямых – концентрация мономера $[M]$, моль/л

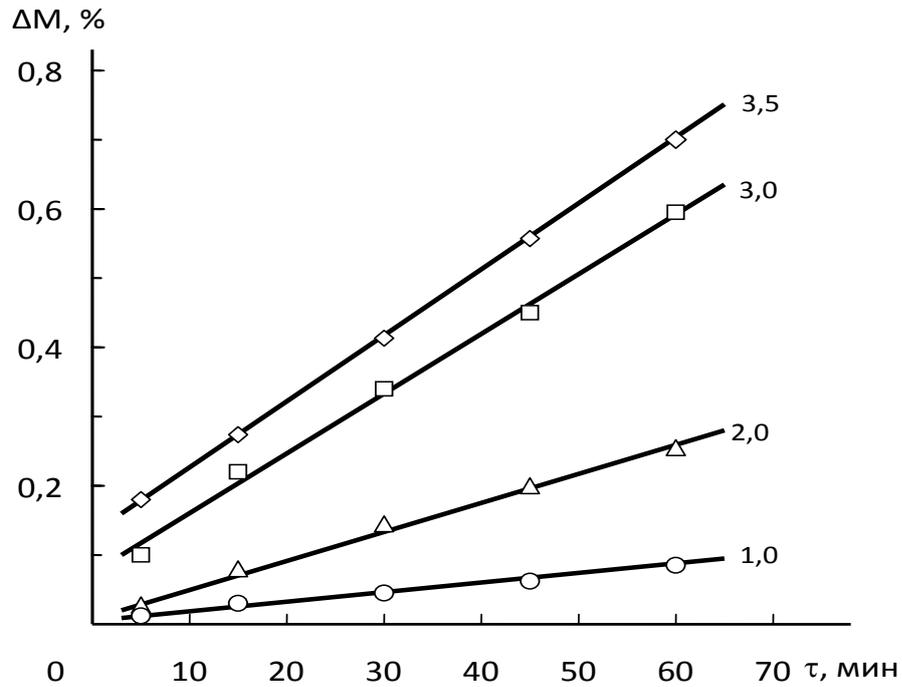


Рис. 25. Зависимость конверсии от времени фотополимеризации МГФ в водных растворах; фотоинициатор $[ДДУ] = 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л; температура 20°C . Цифры на прямых – концентрация мономера $[M]$ моль/л

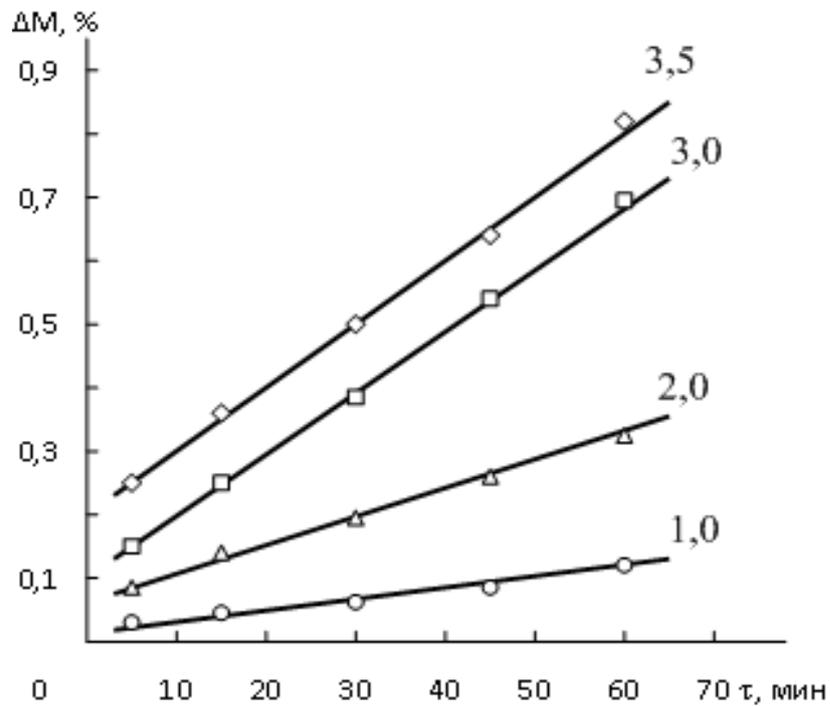


Рис. 26. Зависимость конверсии от времени фотополимеризации в водных растворах; $[ДДУ] = 7.5 \times 10^{-3}$ моль/л; $T = 20^{\circ}\text{C}$. Цифры на прямых – концентрация мономера $[M]$, моль/л

Было показано, что зависимость начальной скорости фотополимеризации от концентрации мономера нелинейна (рис.27), как и в случае термической полимеризации МГФ. Однако с учетом вязкостного фактора в координатах $\lg v - \lg \{M \times \eta_{\text{отн.}}^{0.5}\}$ эта зависимость приобретает вид прямой линии (рис.27б), где тангенс угла наклона равен единице, что свидетельствует о наличии в анализируемой системе первого порядка по мономеру. В отсутствие фотоинициатора полимеризация не протекает, что исключает спонтанную полимеризацию.

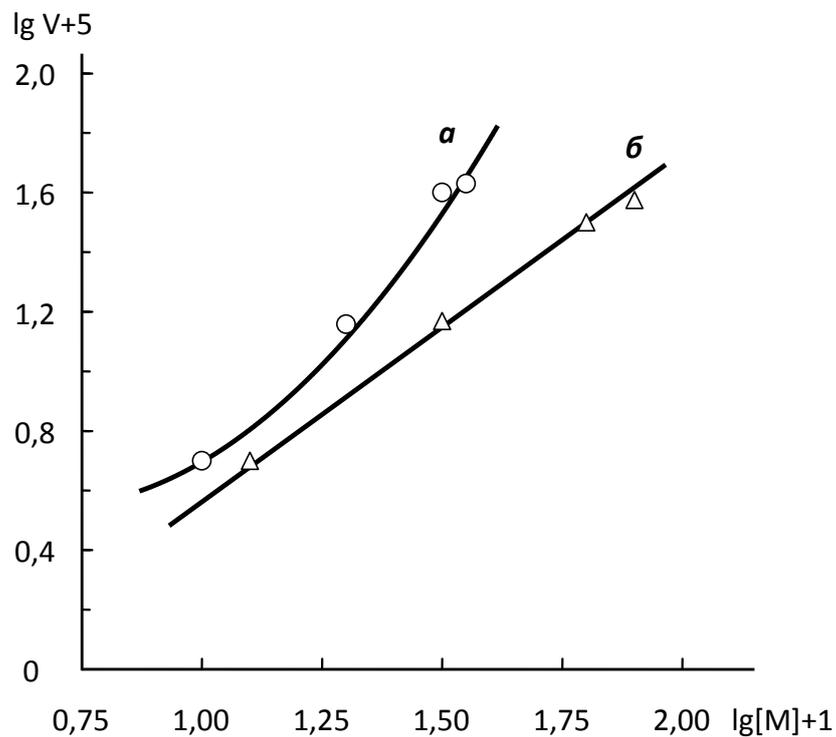


Рис. 27. Зависимость скорости фотополимеризации МГФ от исходной концентрации мономера в водном растворе; фотоинициатор [ДДУ] = 5.0×10^{-3} моль/л; $T = 20^{\circ}\text{C}$: а) $\lg V - \lg [M] + 1$

Исследование зависимости начальной скорости фотополимеризации от концентрации фотоинициатора показало, что в отличие от полимеризации этого мономера, инициированной ПСА, порядок реакции по инициатору находится в интервале $n = 0.33 - 0.47$ (рис.28). Найденные численные значения порядка реакции по мономеру и по инициатору свидетельствуют о

протекании в системе актов эффективной передачи цепи на мономер, хотя значения порядка реакции по инициатору ниже половинного (когда $n=0.5$).

Не исключено, что отмеченное 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. Наши результаты согласуются с данными, полученными в работе [188], где было исследовано влияние вязкости среды на скорость полимеризации стирола, инициируемой термораспадом ДАК при $T=70^{\circ}\text{C}$ и фотораспадом ДАК при $T=25^{\circ}\text{C}$, $\lambda \geq 365$ нм. Скорость полимеризации исследовалась dilatометрическим методом.

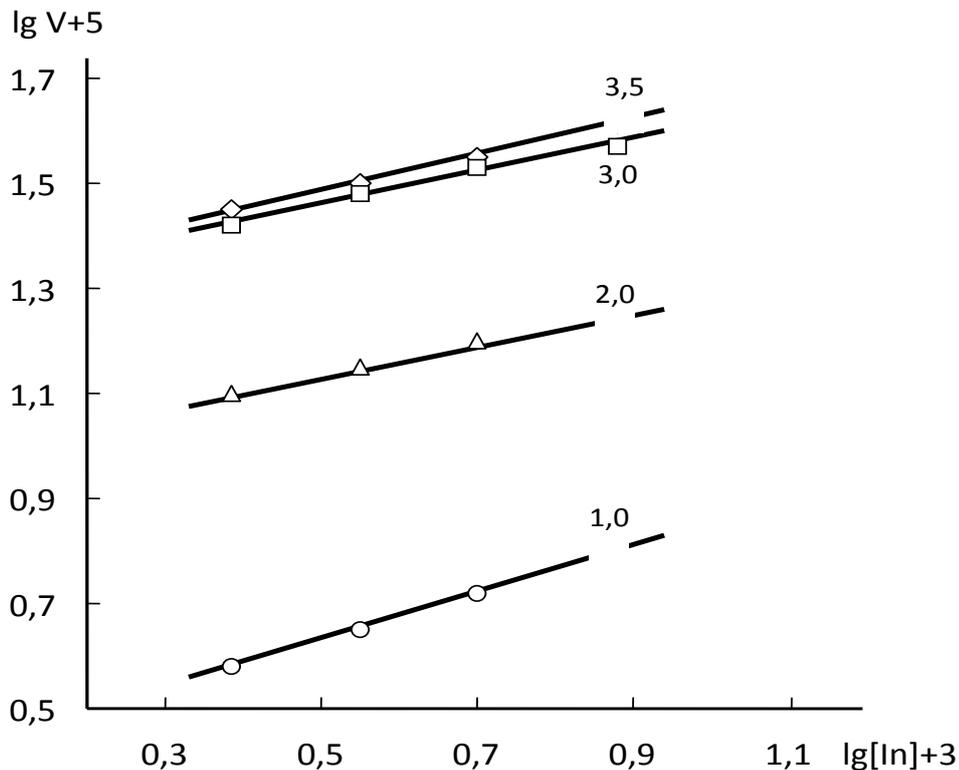
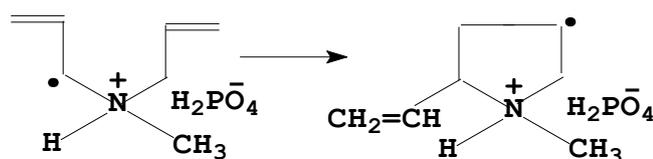


Рис. 28. Зависимость скорости фотополимеризации МГФ в водном растворе от концентрации ДДУ; $T=20^{\circ}\text{C}$. Цифры на прямых – концентрация мономера $[M]$, моль/л

Было показано, что увеличение вязкости реакционной среды не влияет на скорость разложения термического инициатора, а при фотохимическом

распаде фотоинициатора увеличение вязкости реакционной среды способствовало уменьшению порядка реакции по инициатору от 0.5 до 0.3 и увеличению порядка по мономеру от 1.2 до 2. Эти результаты интерпретированы на основе уменьшения скорости рекомбинации растущих макрорадикалов и на основе увеличения скорости обрыва реакции на первичных радикалах.

В целом полученные нами результаты свидетельствуют об отсутствии в анализируемой системе актов вырожденной деградиционной передачи цепи на мономер. Причиной данного явления, как и в случае полимеризации N,N-диаллил-N,N-диалкиламмонийгалогенидов [42], может служить “активация” стабильных радикалов передачи цепи на мономер, образующихся в результате реакции:



Образовавшиеся в результате подобных актов мономерные аллильные радикалы существенно менее активны, чем радикалы роста, вследствие делокализации электрона на сопряженной двойной связи. По этой причине вероятность рекомбинации аллильных радикалов значительно выше вероятности присоединения их к двойной связи другой молекулы мономера. Однако возможность присоединения указанного радикала к имеющейся в нем самой второй двойной связи является кинетически выгодной. Несмотря на малую активность указанных аллильных радикалов, передача может протекать с гораздо большей скоростью, чем их бимолекулярная комбинация. В этом случае в соответствующем концевом звене растущей цепи, а следовательно, в самой макромолекуле будет присутствовать одна двойная связь, активность которой будет существенно ниже по сравнению с двойной связью реагирующего мономера. При исследовании структуры ПМГФ методом ИК-спектроскопии (-C=C- соответствует $\nu=1660 \text{ см}^{-1}$,

(рис.29)) и ^{13}C –ЯМР спектроскопии (-C=C- соответствует сигналу $\delta=115\text{м.д.}$, (рис.5)) было получено прямое доказательство наличия в полимерной цепи МГФ подобных остаточных двойных связей.

Для количественного подтверждения полученных нами результатов была исследована зависимость приведенной скорости полимеризации $V/[\text{M}]^2$ от обратной степени образующихся полимеров.

Линейный характер этой зависимости означает, что в исследуемой реакции практически отсутствуют акты эффективной передачи цепи на мономер, что позволило оценить величину $S_m=k_{tr}/k_p$ – константу эффективной передачи цепи на мономер (рис.17,18). Данные приведены в табл. 15.

Таблица 15

Значения S_m и $k_p/k_o^{0.5}$ при фотополимеризации МГФ

$[\text{ДДУ}]=5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T=20^{\circ}\text{C}$, $\lambda \geq 360$ нм.

концентрация мономера, моль/л	скорость полимеризации, моль/л×с	S_m	$k_p/k_o^{0.5}$
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

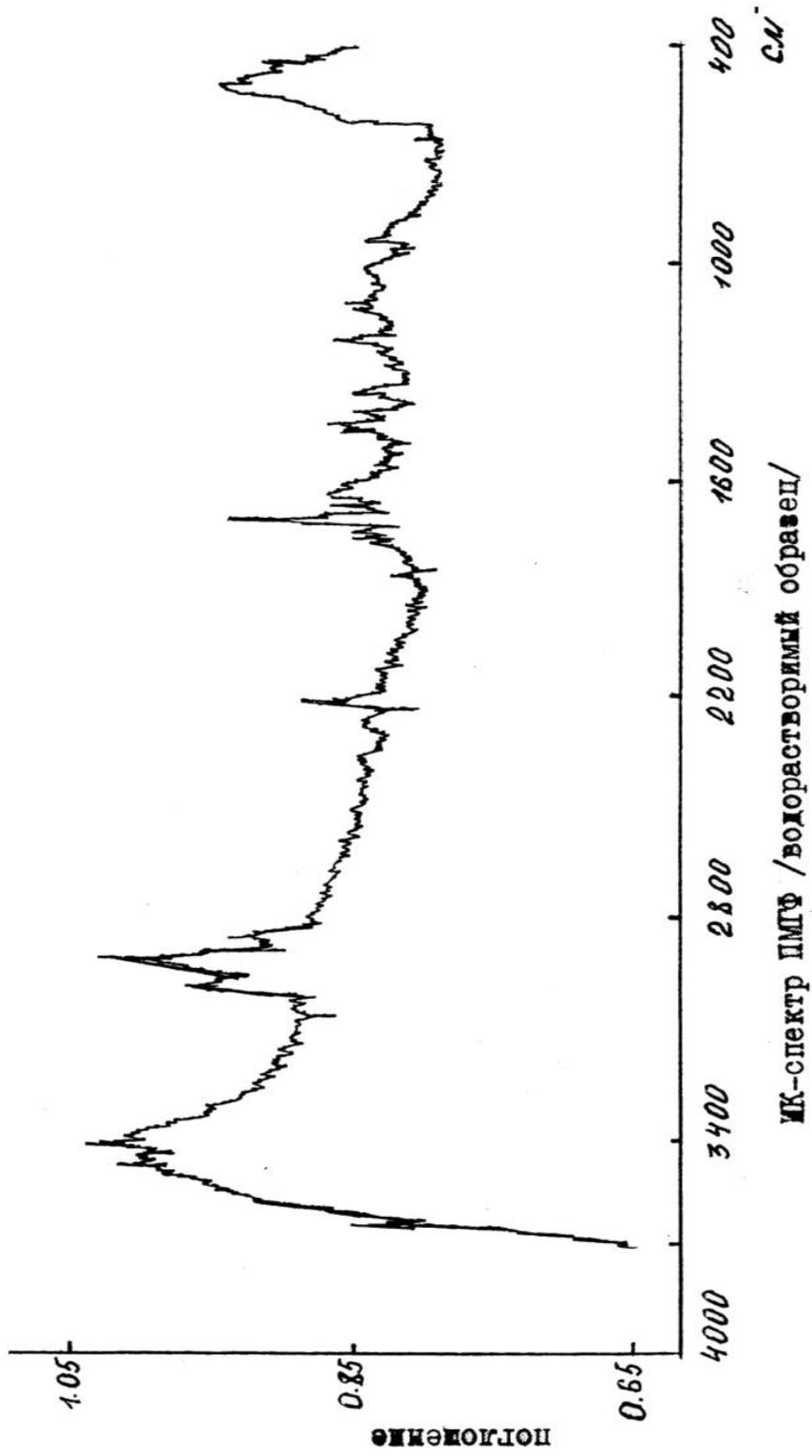


Рис.29. ИК-спектр ПМГФ

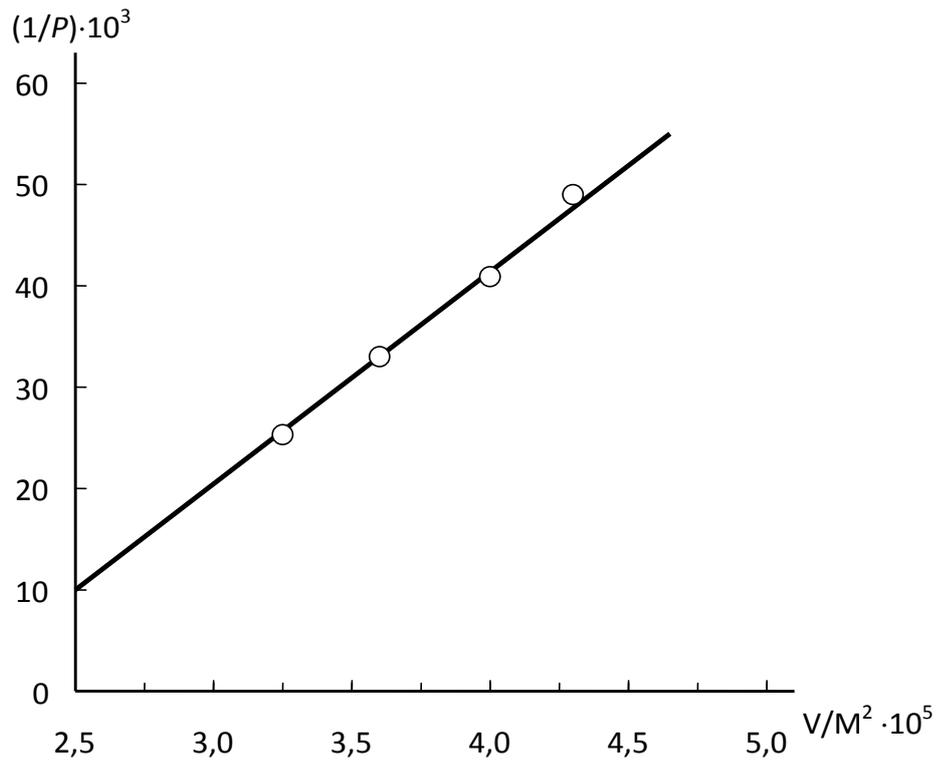


Рис. 30. Зависимость $1/P$ от V/M^2 при фотополимеризации МГФ в водных растворах, фотоинициатор ДДУ; $[M] = 2.0$ моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$

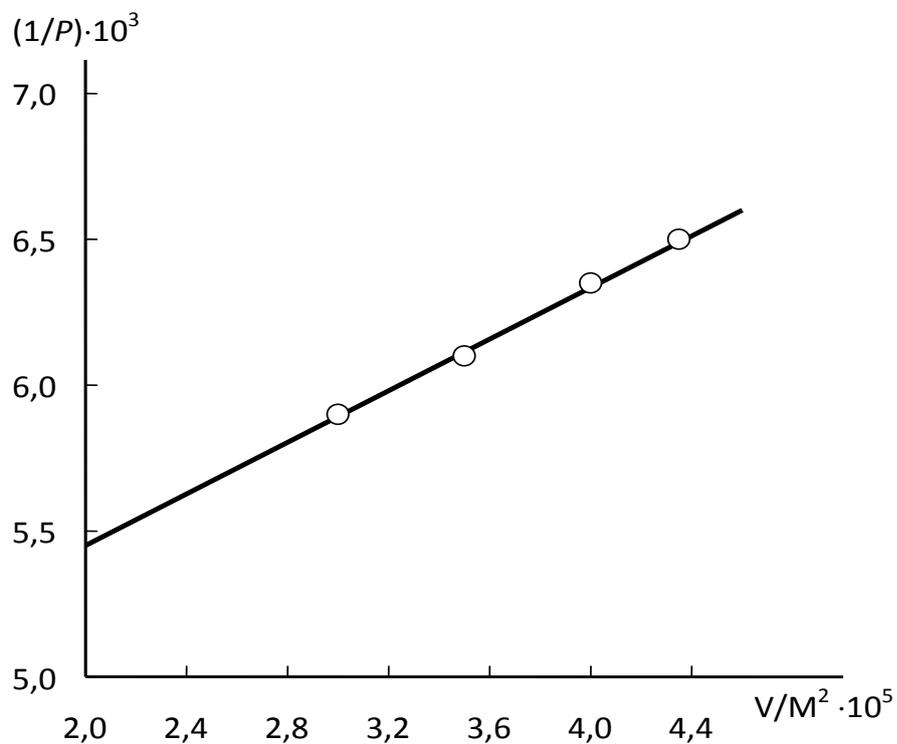


Рис. 31. Зависимость $1/P$ от V/M^2 при фотополимеризации МГФ в водных растворах, фотоинициатор ДДУ; $[M] = 3.0$ моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$

Из табл.15 видно, что значения C_m уменьшаются с увеличением вязкости реакционной среды, что связано со спецификой используемого фотоинициатора. Вполне вероятно, что протекание полимеризации МГФ с достаточно высокими скоростями ($\sim 10^{-4}$ моль/л \times с) с образованием высокомолекулярных продуктов обусловлено комплексообразованием полимеризующихся частиц с молекулами инициатора (рис.4в). Отметим, что ранее в работе [174] был показан эффект комплексообразования ДДУ и N,N-изопропоксикарбанилметил-N-метиламмоний хлорида при фотополимеризации в водных и спиртовых растворах. Отмечено, что ДДУ участвует не только в актах инициирования, но и в актах роста цепи. Механизм этого влияния, как и природа конкретного комплексообразования требует самостоятельного изучения.

Однако можно допустить, что именно способность МГФ образовывать комплексы с молекулами ДДУ может приводить к “неоднородности” распределения вязкости в исходных реакционных растворах. В результате такого комплексообразования значение микровязкости в зоне активных центров может быть заметно выше среднего значения вязкости реакционного раствора. Этому дополнительно может способствовать гидрофобность дигидрофосфатных противоионов, присутствующих в исходных мономерных солях, в результате чего может возрасти эффективное время жизни макрорадикалов, резко изменится 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, 30⁰С).

IV.2. Полимеризация N,N-диаллил-N-додециламмоний дигидрофосфата в водно-органических растворах

ДГФ – мономер, обладающий ярко выраженными гидрофобными свойствами, обусловленными наличием углеводородного заместителя $C_{12}H_{25}$. В отличие от МГФ, который растворяется в воде, с образованием гомогенного раствора, ДГФ в силу присутствия гидрофобного заместителя плохо растворяется в воде и при концентрации 1.5% нарушается гомогенность системы. В связи с этим, кинетические исследования ДГФ проводили в водно-диоксановой среде в гомогенных условиях. Интерес к исследованию кинетических закономерностей ДГФ обусловлен определением влияния длинноалкильного заместителя при атоме азота на процесс полимеризации.

Кинетические закономерности реакции радикальной полимеризации ДГФ, инициируемой термораспадом ПСА при $80^{\circ}C$ и фотораспадом ДДУ при $20^{\circ}C$ в гомогенной водно-диоксановой (1:9) среде, были исследованы dilatометрическим методом. Измерения проводили во всех случаях при малых конверсиях мономера в полимер, степень конверсии не превышала 3%, при контракции 7%.

Исследование кинетических закономерностей реакции термической радикальной полимеризации ДГФ проводили в интервале концентраций мономера 0.3–2.0 моль/л, $[PSA]=(3.5-1.0)\times 10^{-3}$ моль/л, $T=80^{\circ}C$. Фотополимеризацию ДГФ проводили в интервале концентраций $[ДГФ]=0.3-2.0$ моль/л, $[ДДУ]=(2.5-7.5)\times 10^{-3}$ моль/л, $\lambda\geq 360$ нм, $T=20^{\circ}C$. Зависимость степени конверсии от продолжительности реакции носит линейный характер рис.32–35.

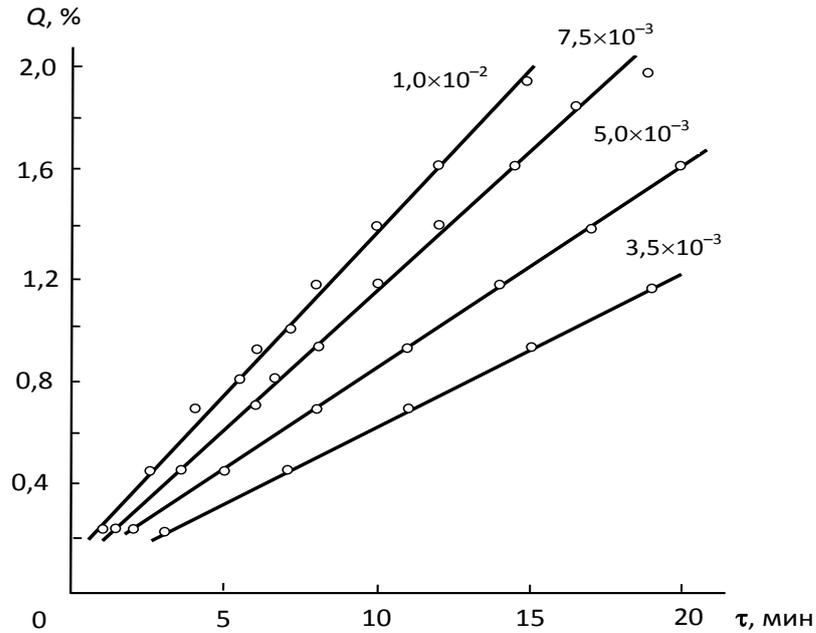


Рис. 32. Зависимость конверсии от времени полимеризации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9), концентрация мономера $[M] = 0.3$ моль/л, $T = 80^\circ\text{C}$. Цифры на прямых – концентрация инициатора [ПСА] моль/л.

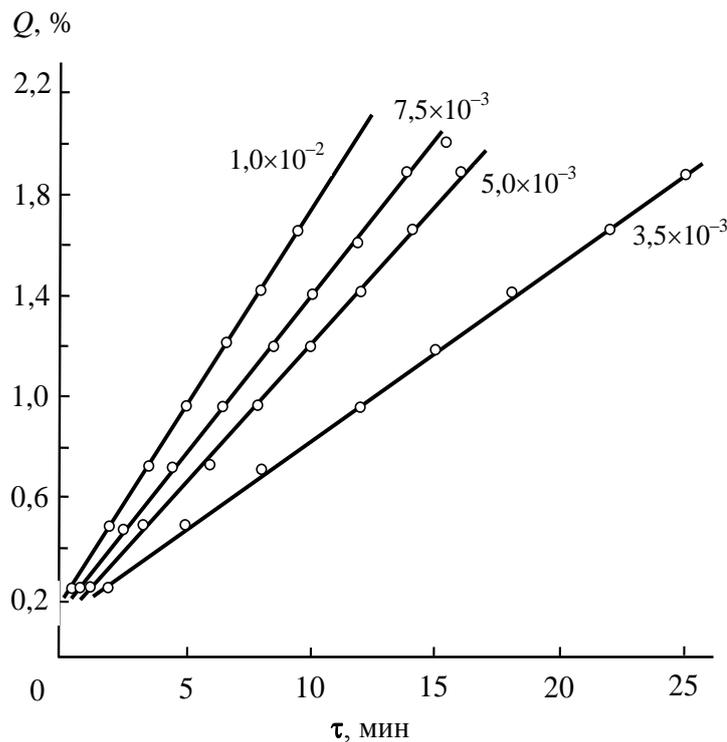


Рис. 33. Зависимость конверсии от времени полимеризации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9), концентрация мономера $[M] = 0.6$ моль/л, $T = 80^\circ\text{C}$. Цифры на прямых – концентрация инициатора [ПСА] моль/л.

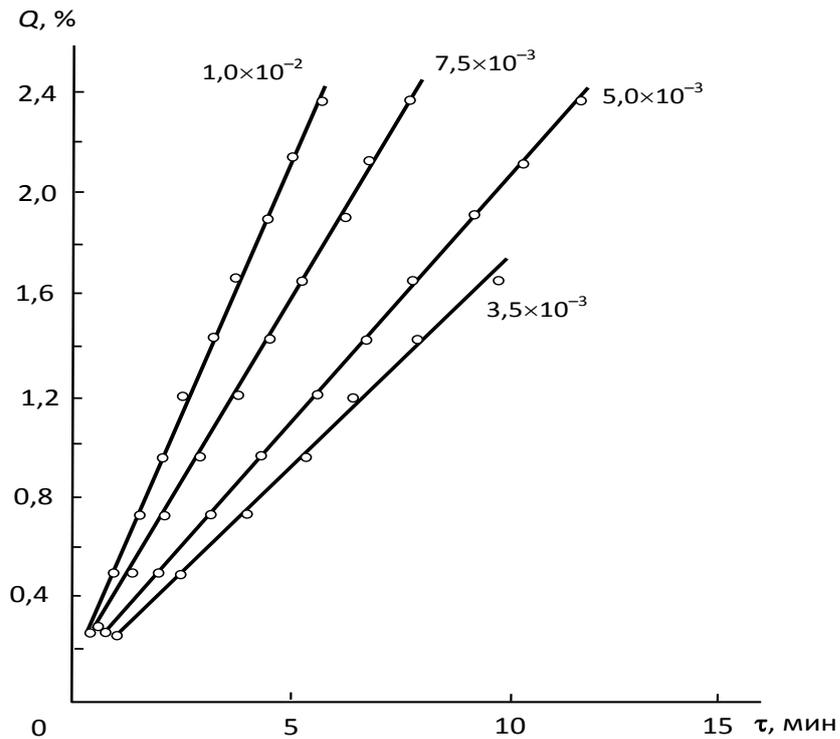


Рис. 34. Зависимость конверсии от времени полимеризации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9), концентрация мономера $[M]=1$ моль/л, $T=80^{\circ}\text{C}$. Цифры на прямых – концентрация инициатора [ПСА], моль/л

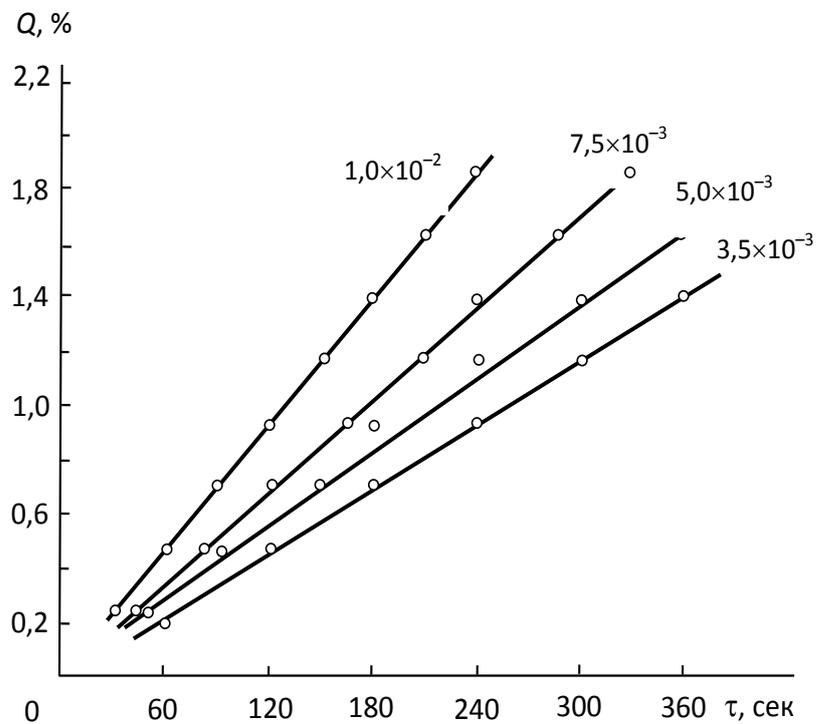


Рис.35. Зависимость конверсии от времени полимеризации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9), концентрация мономера $[M]=2$ моль/л, $T=80^{\circ}\text{C}$. Цифры на прямых – концентрация инициатора [ПСА] моль/л.

Логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера носит линейный характер как при термической полимеризации (рис.36), так и при фотополимеризации (рис.37), в отличие от МГФ.

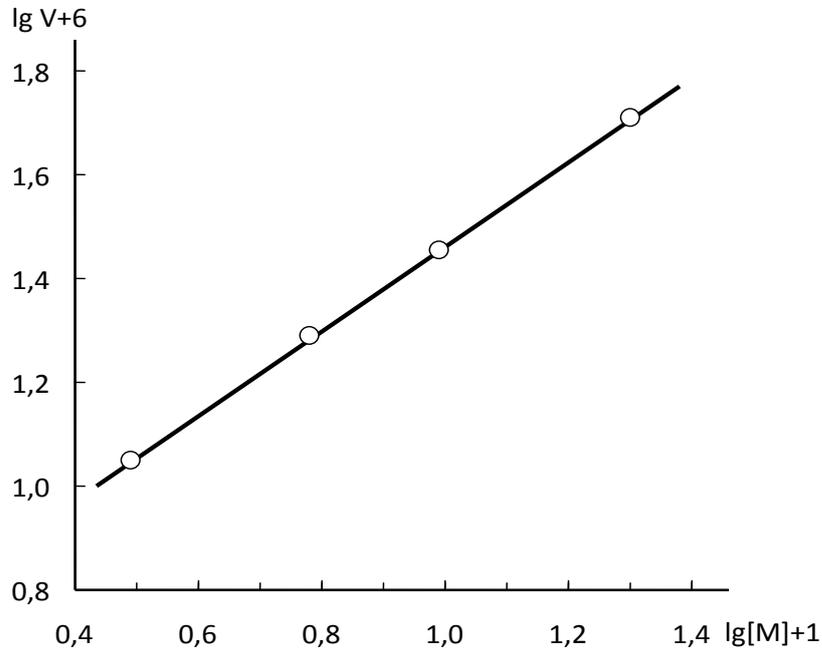


Рис.36. Зависимость скорости полимеризации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9) от концентрации мономера, $[ПСА] = 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $T=80^{\circ}C$

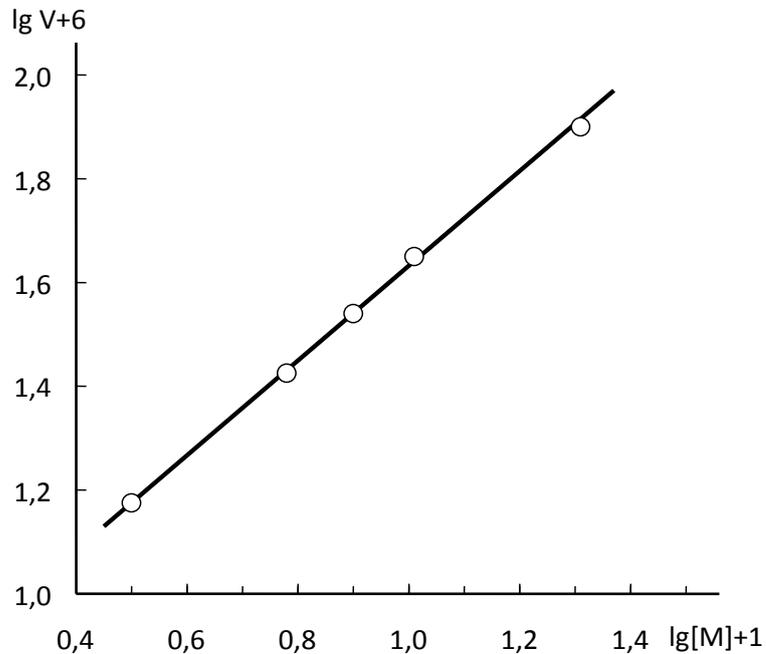


Рис.37. Зависимость скорости фотополимеризации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9) от концентрации мономера, $[ДДУ] = 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T=20^{\circ}C$

Следует также отметить, что зависимость $\eta_{\text{отн}}$ от концентрации мономера при $T=80^{\circ}\text{C}$ имеет вид прямой линии (рис.38). Такой характер зависимости $\eta_{\text{отн}}$ от концентрации мономера ДГФ, по-видимому, обусловлен отсутствием электровязкостного эффекта вследствие подавления диссоциации ДГФ в водно-диоксановой среде (1:9). Полученная зависимость начальной скорости полимеризации ДГФ от концентрации мономера ($T=80^{\circ}\text{C}$) характерна для радикальной полимеризации традиционных виниловых мономеров.

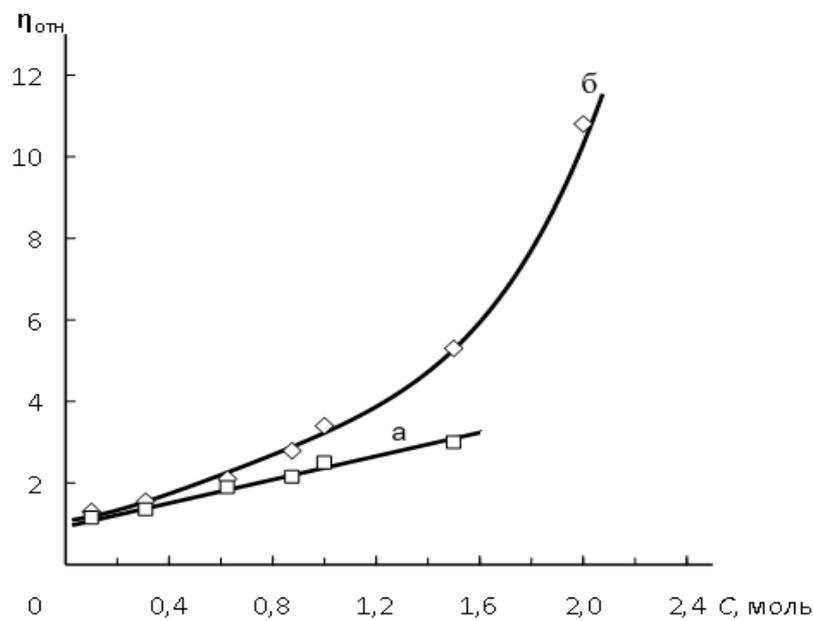


Рис.38. Зависимость $\eta_{\text{отн}}$ от концентрации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9): а) $T=80^{\circ}\text{C}$; б) $T=20^{\circ}\text{C}$

При этом зафиксированный порядок реакции по мономеру равен единице, что свидетельствует о том, что скорость полимеризации ДГФ прямо пропорциональна концентрации мономера. Высокая температура реакции, при которой нам удалось провести кинетические измерения, предполагает высокие значения скорости инициирования [188]. Несомненно, в связи с этим представляет большой интерес определение численного значения скорости инициирования ДГФ при разных концентрациях мономера 0,6 моль/л и 2,0 моль/л, а также определение значения отношения элементарных констант роста и обрыва цепи $k_p/k_0^{0.5}$. Определение скорости

инициирования при полимеризации ДГФ проводили методом ингибиторов с использованием стабильного иминоксильного ингибитора ТМГО. Дилатометрическим методом определяли скорость полимеризации в присутствии и отсутствии ингибитора, используя в качестве инициатора $[ПСА]=5 \times 10^{-3}$ моль/л. Измерения проводили с использованием концентраций ТМГО $(1.0-5.0) \times 10^{-4}$ моль/л. В отсутствие и в присутствии ингибитора скорость полимеризации ДГФ остается постоянной, в отсутствие инициатора полимеризация не имеет места. Кинетические кривые представлены на рис.39,40. Степень конверсии при этом не превышает 3%. Определив значения индукционного периода из зависимости степени конверсии от продолжительности реакции, построили зависимость индукционного периода τ от концентрации ингибитора (рис.41,42).

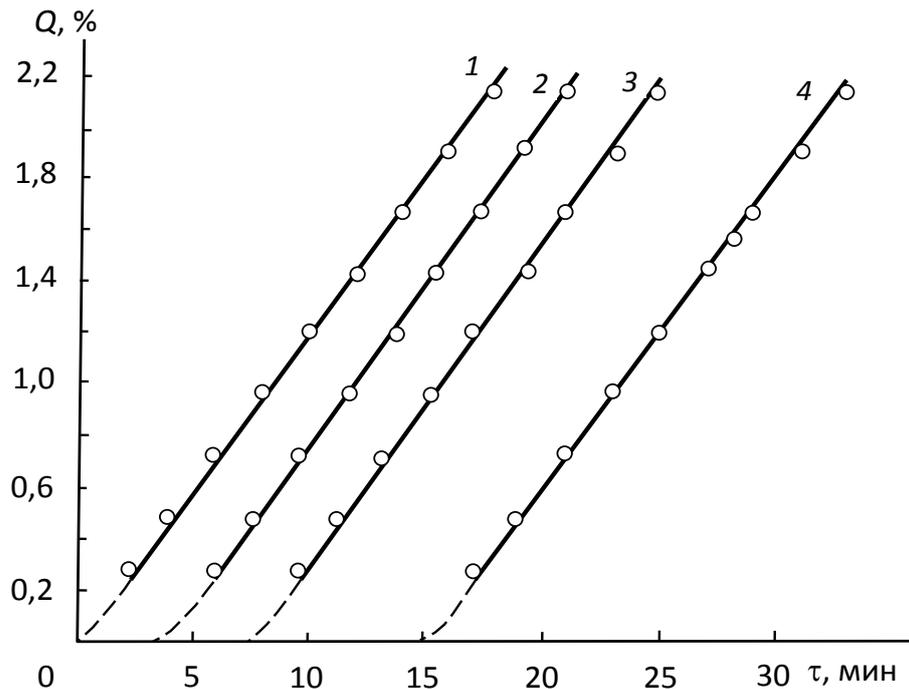


Рис.39. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации ДГФ в водно-диоксановых растворах в присутствии различного количества ингибитора 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-4-гидрокси-1-оксила. Концентрация мономера $[M]=0.6$ моль/л, инициатора $[ПСА]=5.0 \times 10^{-3}$ моль/л; $T=80^{\circ}C$. $[Inh]$ моль/л: 0–1; 1.0×10^{-4} –2; 2.5×10^{-4} –3; 5.0×10^{-4} –4

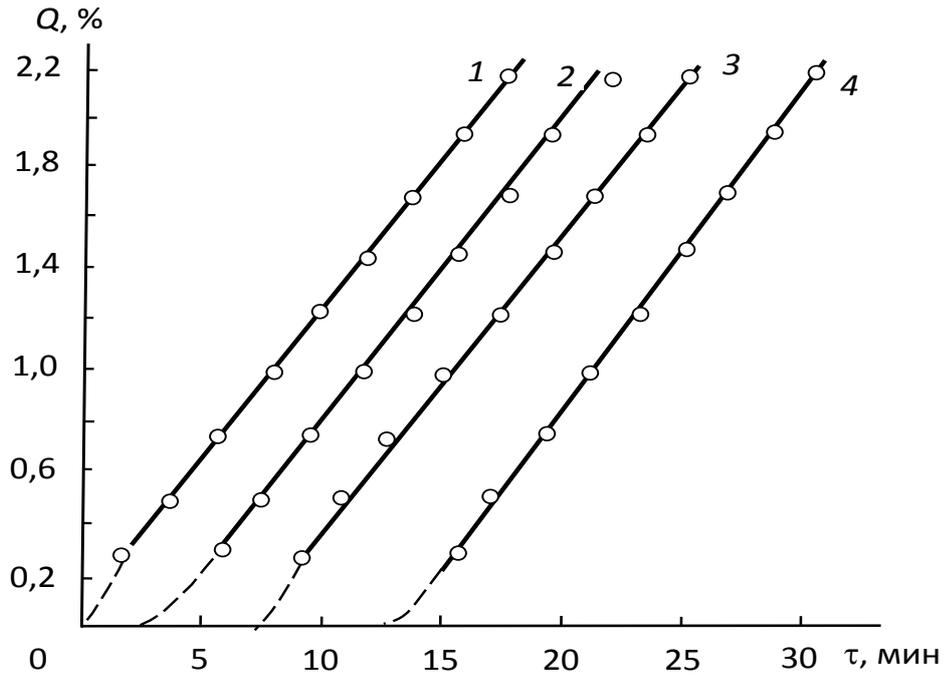


Рис.40. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации ДГФ в водно-диоксановых растворах в присутствии различного количества ингибитора 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-4-гидрокси-1-оксила. Концентрация мономера $[M]=2$ моль/л, $[ПСА]=5.0 \times 10^{-3}$ моль/л ; $T=80^{\circ}C$. $[Inh]$ моль/л: 0–1; 1.0×10^{-4} –2; 2.5×10^{-4} –3; 5.0×10^{-4} –4

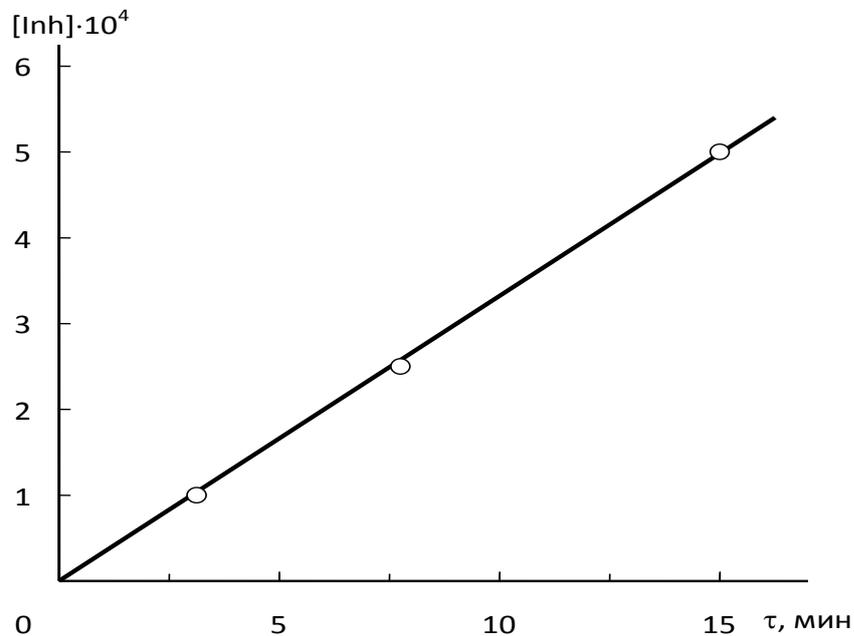


Рис.41. Зависимость индукционного периода от исходной концентрации эффективного ингибитора ТМГО при полимеризации ДГФ. $[M]=0.6$ моль/л, инициатора $[ПСА]=5.0 \times 10^{-3}$ моль/л; $T=80^{\circ}C$

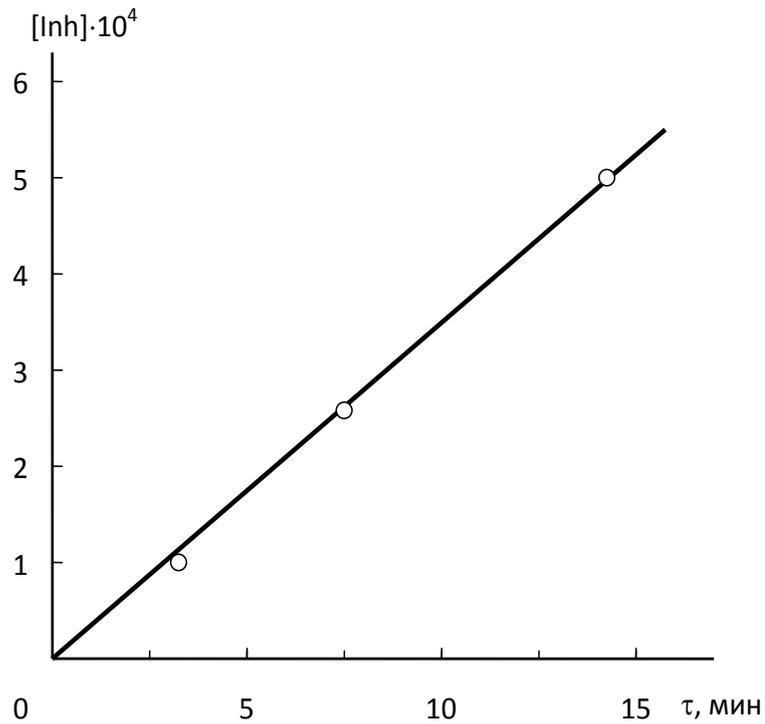


Рис.42. Зависимость индукционного периода от исходной концентрации эффективного ингибитора ТМГО при полимеризации ДГФ $[\text{M}] = 2$ моль/л, инициатора $[\text{ПСА}] = 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л; $T = 80^\circ\text{C}$

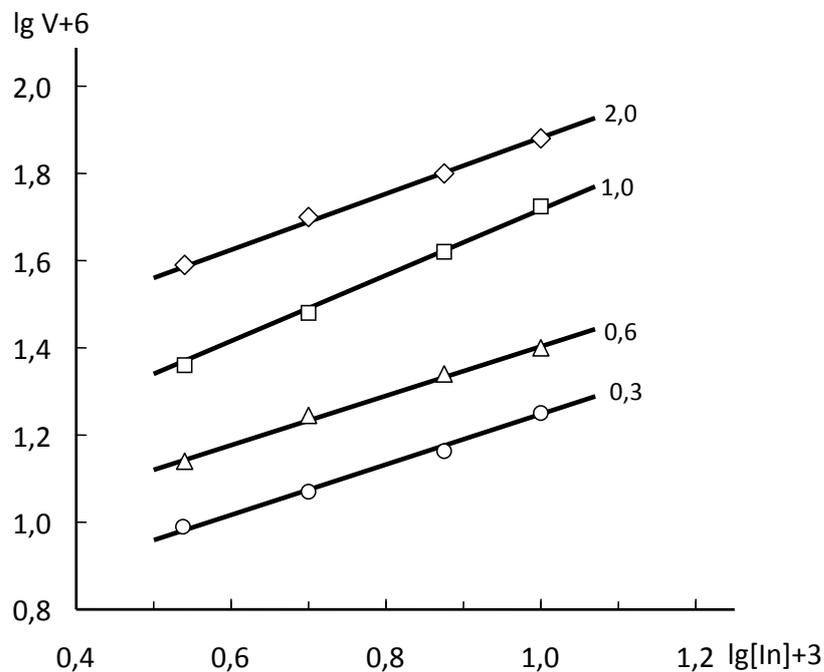


Рис.43. Зависимость скорости полимеризации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9) от концентрации инициатора $[\text{ПСА}]$, $T = 80^\circ\text{C}$. Цифры на прямых – концентрация мономер

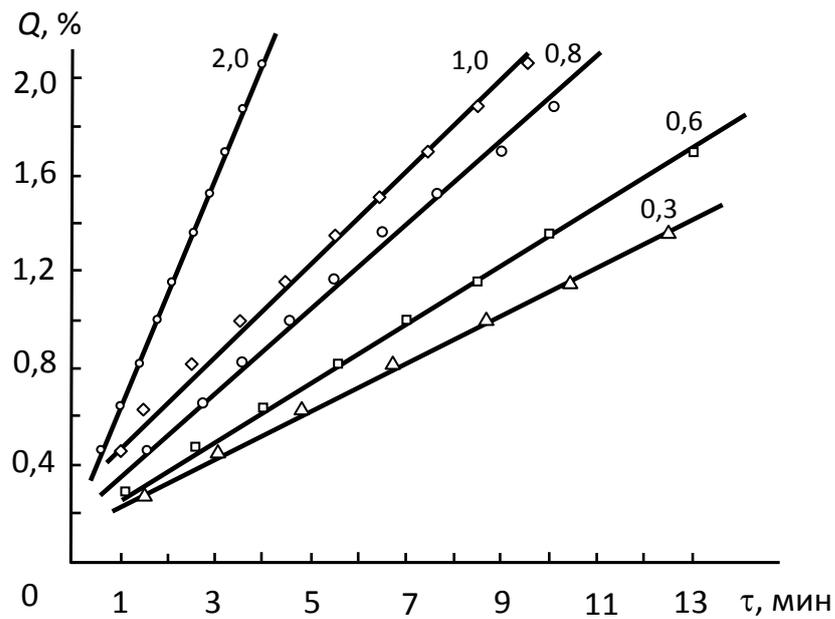


Рис.44. Зависимость конверсии от времени фотополимеризации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9) при $T=20^{\circ}\text{C}$, $[\text{ДДУ}]=2.5 \times 10^{-3}$ моль/л, Цифры на прямых – концентрация мономера $[\text{M}]$, моль/л,

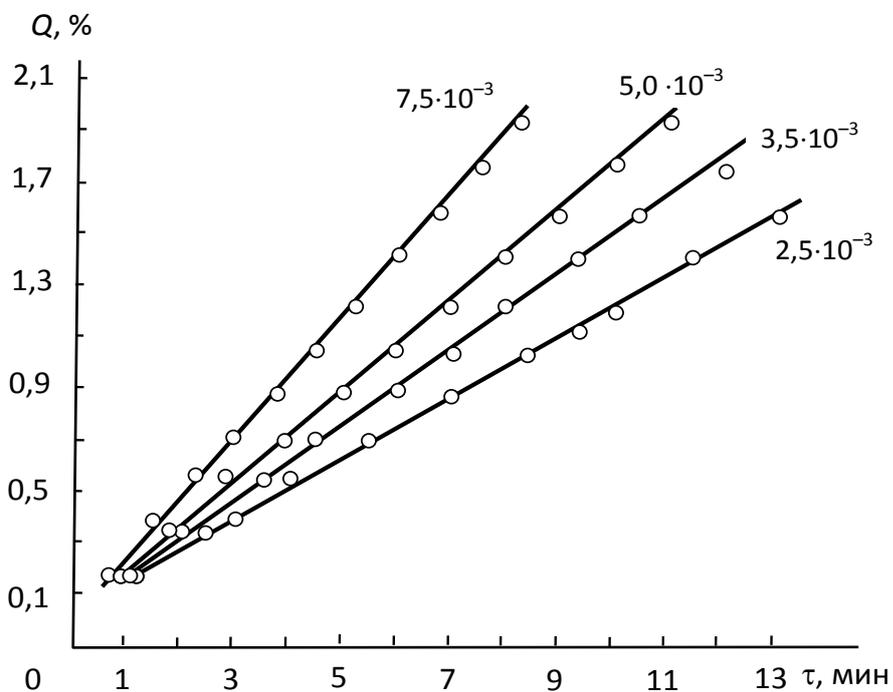


Рис.45. Зависимость конверсии от времени фотополимеризации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9) при $T=20^{\circ}\text{C}$. Цифры на прямых – концентрация фотоинициатора $[\text{ДДУ}]$, моль/л

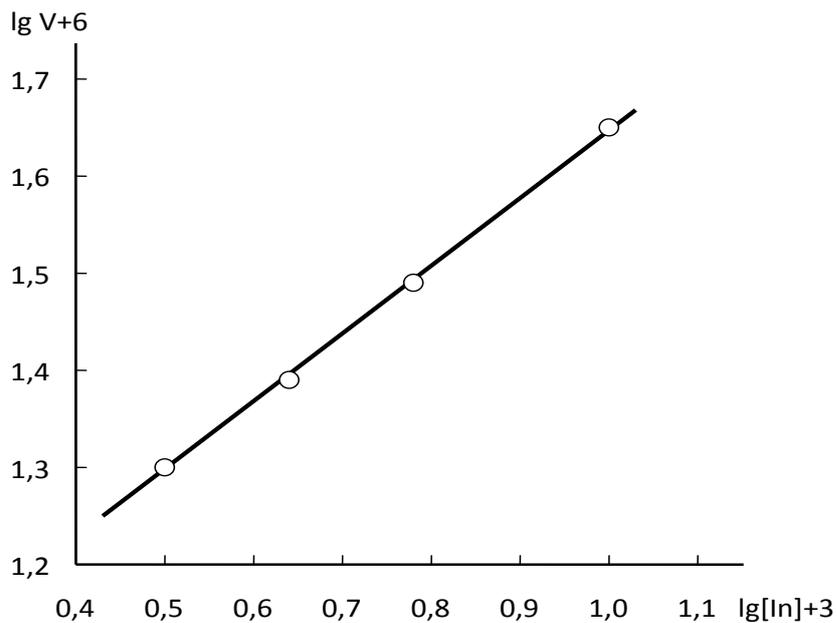


Рис.45. Зависимость скорости фотополимеризации ДГФ от концентрации ДДУ в водно-диоксановом растворе (1:9) при $T=20^{\circ}\text{C}$

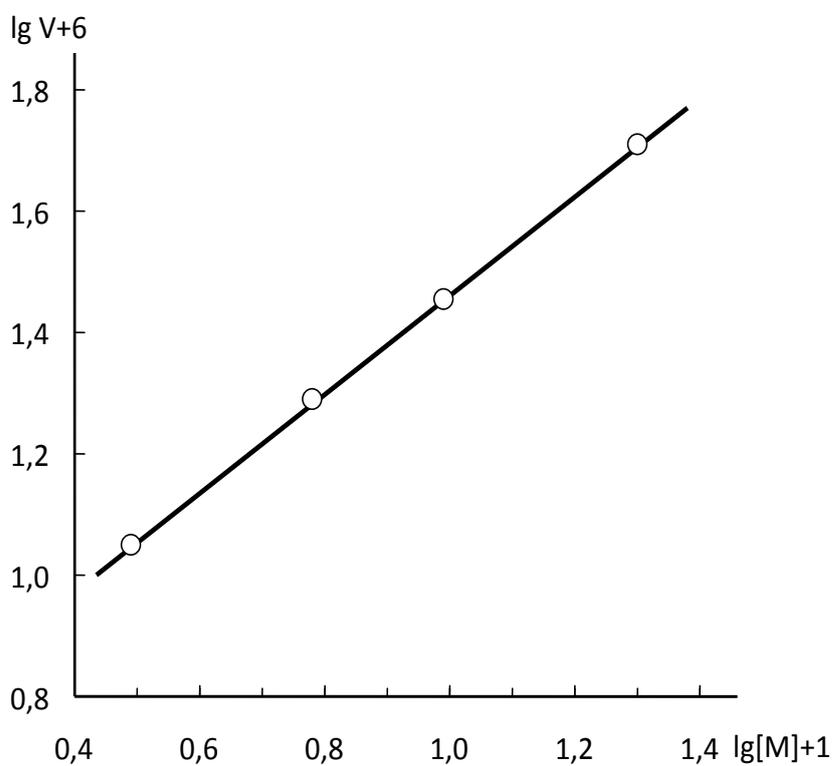


Рис.46. Зависимость скорости фотополимеризации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9) от концентрации мономера, при $T=20^{\circ}\text{C}$

Как и в случае МГФ по построенным графикам были определены скорости инициирования по формуле (2). Результаты представлены в табл. 16.

Таблица 16

Значения скорости инициирования и $k_p/k_o^{0.5}$ при полимеризации ДГФ
 $[ПСА]=5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T=80^{\circ}C$.

концентрация мономера ДГФ, моль/л	скорость инициирования ДГФ, моль/л×с	скорость полимеризации ДГФ, моль/л×с	$k_p/k_o^{0.5}$
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

Как видно из табл.16, $V_{ин}$ на два порядка ниже скорости полимеризации ДГФ. Учитывая порядок реакции по мономеру равный единице, можно сказать, что в исследуемой системе протекают лишь акты эффективной передачи цепи на мономер.

Исследование начальной скорости полимеризации ДГФ от концентрации инициатора ($[ДГФ]=0.3-0.6$ моль/л) позволило зафиксировать порядок реакции по инициатору 0.5 (рис.43 (0.3,0.6)), что свидетельствует о протекании бимолекулярного обрыва цепи на мономер. При этом образуются растворимые в ТГФ продукты ($q \leq 2\%$). При увеличении концентрации мономера от 0.6 моль/л до 2.0 моль/л порядок реакции по инициатору повышается до $n=0.7$, и при этом выделяются лишь нерастворимые продукты полимеризации.

Нерастворимые продукты полимеризации выделялись и во всех случаях фотополимеризации ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:9), $T=20^{\circ}C$. Зависимость степени конверсии ДГФ от времени фотополимеризации носит линейный характер (рис.44,45).

Нерастворимые продукты полимеризации были выделены как при низких значениях $[ДДУ]=2.5 \times 10^{-4}$ моль/л, так и при низкой конверсии мономера в полимер $q < 1\%$. При увеличении времени фотополимеризации, полимеризация протекает до полного исчерпания мономера в полимер. Порядок реакции по мономеру равен единице (рис.46), порядок реакции по инициатору равен 0.6 (рис.45). Эти данные свидетельствуют о протекании актов бимолекулярного обрыва цепей.

Исследования кинетических закономерностей циклополимеризации ДМДААХ в водном растворе, в качестве инициатора используя ПСА, показали, что общая скорость процесса имеет порядок реакции по инициатору -0.8 , по мономеру -2.9 [155,175]. Повышение значения константы скорости реакций роста с увеличением концентрации мономера (до 4 моль/л) объяснялось уменьшением электростатического отталкивания между растущим катионным радикалом и мономером с увеличением ионной силы раствора при постоянстве константы обрыва цепи. Аналогичные выводы предложили Матцумото А. с сотрудниками [55] при исследовании кинетики полимеризации ДМДААХ методом ЯМР в присутствии дигидрохлорида 2,2'-азо-бис-(2-метилпропандиамина) в качестве инициатора, которые обнаружили порядок реакции по мономеру -0.64 и порядок реакции по мономеру -1.7 . В работах Д.А.Топчиева с сотрудниками [1,37–42] были детально исследованы вклад скоростей отдельных элементарных стадий в изменение общей скорости полимеризации для выяснения причин нелинейного возрастания начальной скорости полимеризации при увеличении концентрации мономера (до 5 моль/л). Было выявлено, что изменение рН, ионной силы растворов, увеличение исходной концентрации мономера практически не меняют величину константы скорости передачи цепи на мономер. В связи с этим авторами было сделано предположение, что падение константы скорости обрыва цепи при увеличении исходной концентрации мономера связано с увеличением

относительной вязкости реакционной среды. Оказалось, что при учете вязкостного фактора общая скорость реакции характеризуется первым порядком по мономеру во всем исследуемом интервале концентраций, и половинным порядком по инициатору. Однако в работах Л.М. Тимофеевой [28,30,52] показано, что с учетом вязкостного фактора (согласно теории Норта [180]) при увеличении концентрации мономеров N,N-диаллил-N-метиламмонийтрифторацетата и N,N-диаллиламмонийтрифторацетата возрастающая степенная зависимость становится линейной при $[M] \leq 1.0$ моль/л и не компенсируется при $[M] \geq 1.5$ моль/л, порядок реакции по инициатору близкий к 0.5. Такое поведение протонированных форм солей N,N-диаллиламина объяснялось уменьшением статической диэлектрической проницаемости ϵ раствора, отсутствием свободных молекул растворителя, что приводит к появлению агрегации мономера с образованием сложных ионных и ионно-водных форм, уменьшению количества свободных противоионов в системе вода–электролит–образующийся полиэлектролит. Такие структурные изменения, влияют на транспортно-диффузионные процессы в реакциях обрыва и роста макроцепей. Экспериментальные данные полученные авторами были подтверждены квантово-механическими расчетами.

Как видно из данного обсуждения общие законы кинетики, применимые к гомогенным средам выполняется не всегда и в каждом конкретном случае имеются причины, установить которых не представляется возможным.

В нашем случае мы наблюдаем увеличение порядка реакции по инициатору 0.7 при $T=80^{\circ}\text{C}$ при увеличении концентрации мономера уже при $[M] \geq 0.6$ моль/л и 0.6 во всех случаях фотополимеризации, что обусловлено длиной N-алкильного заместителя – $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ и появлением в системе микрогетерогенности, хотя зрительно для исследователя раствор является гомогенным. Реакции радикальной полимеризации проводились

водно-диоксановой среде для сохранения условия гомогенной системы полимеризации. Известно, что длиноалкильные соединения при атоме азота находятся в форме свернутых конформации, подобной структуре соответствует минимум потенциальной энергии, образуя мощный стерический фактор, который в дальнейшем влияет на конкурирующие акты внутримолекулярной циклизации и межмолекулярного соединения. На первом этапе инициирования образуются внутренние радикалы, к которым легче присоединяется новый мономер, чем протекание акта внутримолекулярной циклизации. При постоянной скорости инициирования наблюдается увеличение константы роста цепи и уменьшение константы бимолекулярного обрыва цепей k_0 (область диффузионно-контролируемой реакции) может быть связано с изменением вязкости реакционного раствора за счет гидрофобных взаимодействии и появлением микрогетерогенности системы. Наши предположения подтверждаются выделение не растворимых продуктов полимеризации и результатами ^{13}C -ЯМР спектроскопией ПДГФ (рис.47) отсутствие остаточных двойных связей – ($-\text{C}=\text{C}-$ соответствует сигналу $\delta=115$ м.д и $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ соответствующее $\delta=25-30$ м.д пирролидиновым мостикам в цикле), характерное для водорастворимых полимеров циклолинейного характера.

Таким образом, из полученных нами результатов можно сделать вывод о том, что с увеличением длины углеводородного радикала при атоме азота меняется механизм полимеризации согласно схеме:

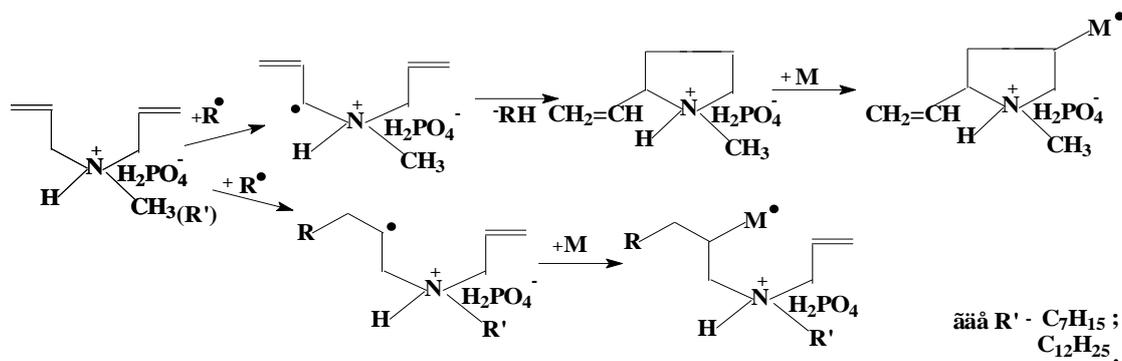


Схема 8

При полимеризации МГФ акты циклизации (схема 8) 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 этом случае образуются нерастворимые продукты. Спектр ЯМР нерастворимого продукта поли-ДГФ, снятого в твердой фазе, подтверждает указанный механизм (рис.47). Интересно отметить, что изменение указанного механизма полимеризации характерно также и для протонированной соли N,N-диаллил-N-гептиламмоний дигидрофосфата. В случае фотополимеризации этой соли также образуются не растворимые продукты. Поэтому можно утверждать, что изменение механизма внутримолекулярной циклизации начиная с углеродного заместителя C₇H₁₅ при атоме азота.

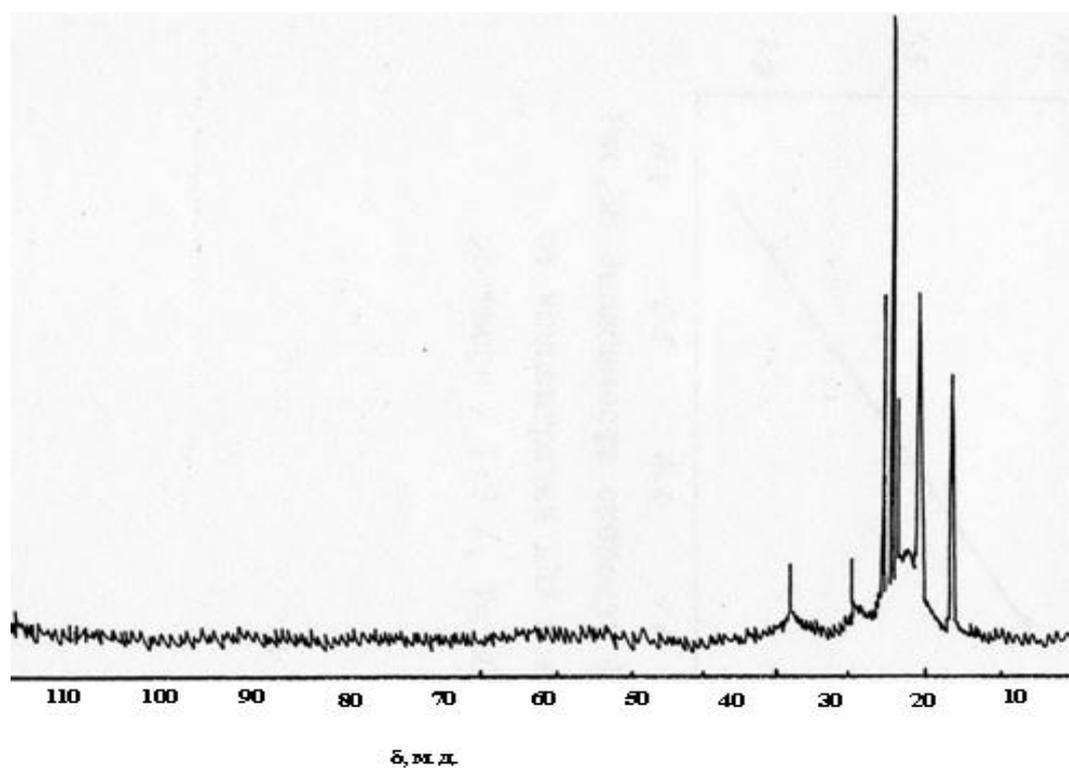


Рис.47 Спектр ¹³C-ЯМР ПДГФ

Для подтверждения нашего предположения о том, что изменение механизма полимеризации при увеличении N-алкильного заместителя в молекуле диаллиламина справедливо только для протонированных форм N-алкил-N,N-диаллиламинов, были исследованы кинетические закономерности N,N-диаллил-N-додецил-N-метиламмоний бромида (ДАДМАБ), содержащего в качестве второго N-алкильного заместителя додецильный фрагмент. Кинетические исследования ДАДМАБ проводили в тех же условиях, что и ДГФ: в гомогенной водно-диоксановой среде (1:9), в присутствии ДДУ, при температуре 20⁰С, dilatометрическим методом, при конверсии мономера в полимер, не превышающей 3%. Зависимость степени конверсии от продолжительности реакции ($[ДДУ]=(2.5-7.5)\times 10^{-3}$ моль/л, $[ДАДМАБ]=0.3-2.0$ моль/л, T=20⁰С) характеризуется линейным характером (рис.35,36). Установлено, что порядок по инициатору равен $n=0.8$, а порядок по мономеру равен единице (рис.48,49). При полимеризации ДАДМАБ не наблюдается образование нерастворимых продуктов, т.о. можно предположить, что изменение механизма циклополимеризации при увеличении длины N-алкильного заместителя характерно только для протонированных солей диаллиламина, содержащих при атоме азота длинноалкильные заместители.

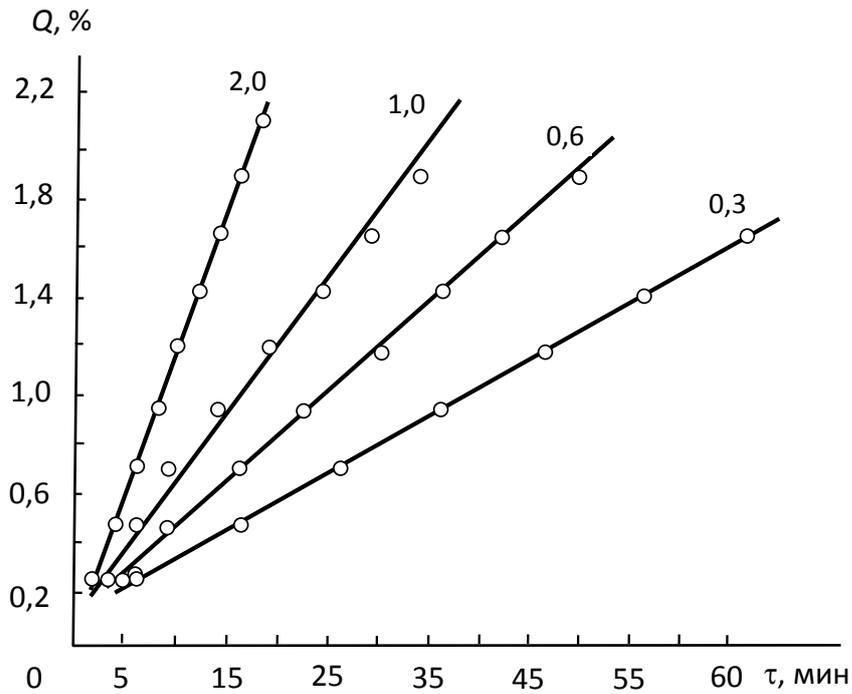


Рис. 48. Зависимость конверсии от фотополимеризации ДАДМАБ в водно-диоксановом растворе при $[ДДУ] = 2,5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 20$ °С. Цифры на прямых – концентрация $[M]$, моль/л

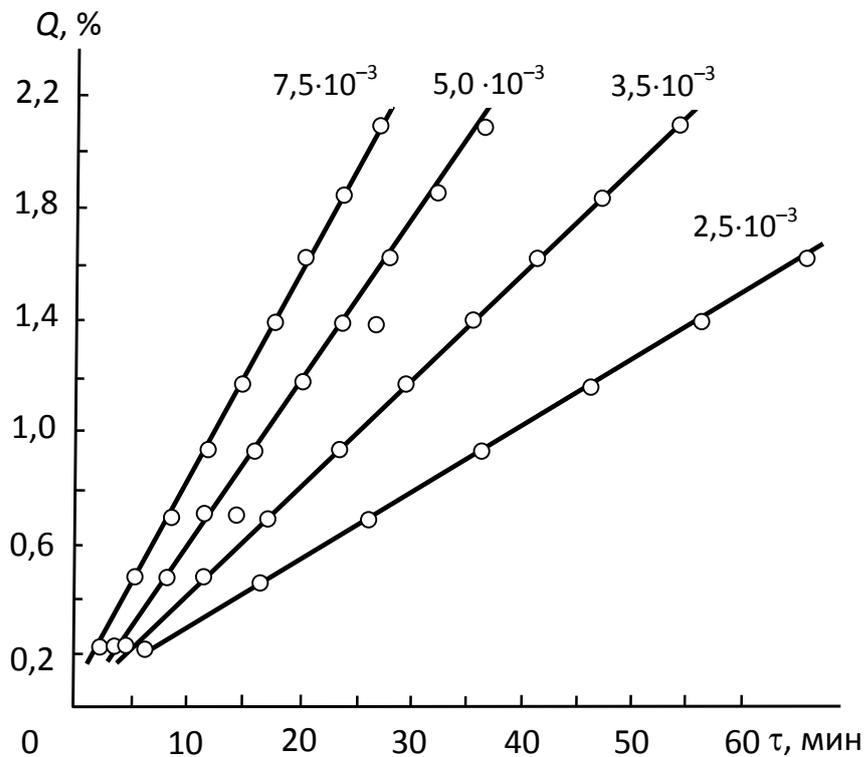


Рис.49. Зависимость конверсии от времени фотополимеризации ДАДМАБ в водно-диоксановом растворе при $[M] = 0.6$ моль/л, $T = 20$ °С. Цифры на прямых – концентрация $[ДДУ]$, моль/л

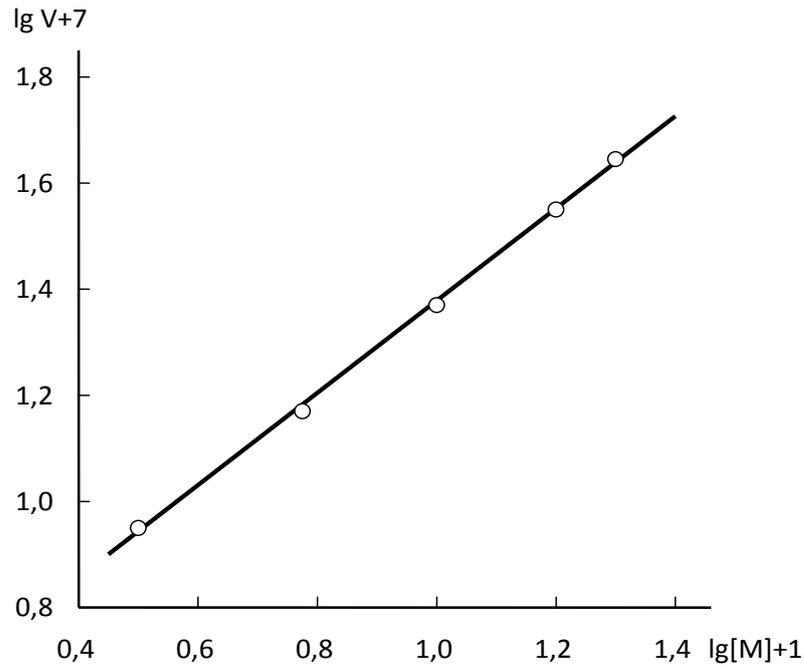


Рис.50 Зависимость скорости фотополимеризации ДАДМАБ в водно-диоксановом растворе при $[ДДУ] = 2,5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 20^{\circ}C$ от концентрации мономера

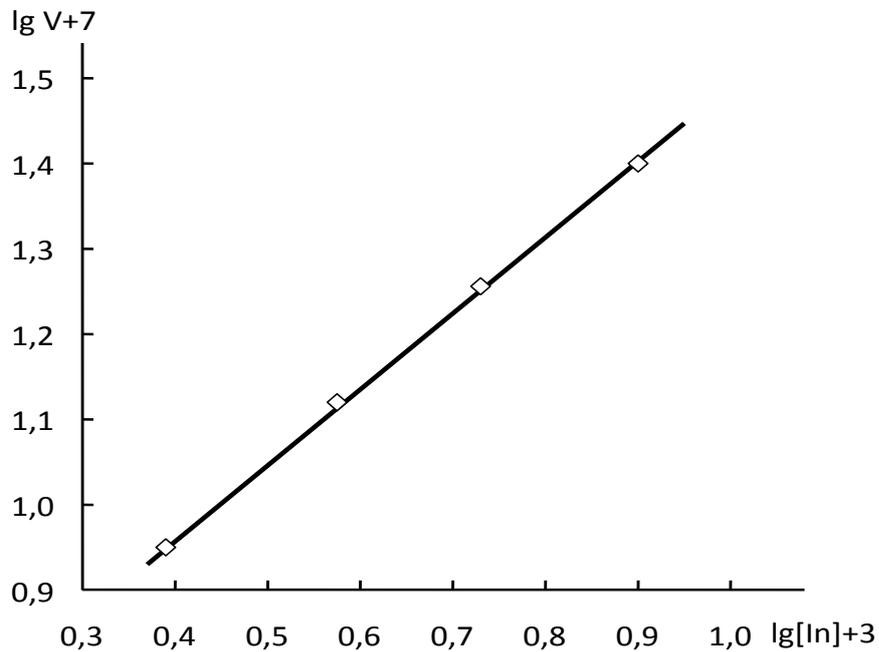


Рис. 51 Зависимость скорости фотополимеризации ДАДМАБ в водно-диоксановом растворе (1:9) от концентрации инициатора $[ДДУ]$, моль/л; $[M] = 0.6$ моль/л, $T = 20^{\circ}C$

IV. 3. 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 %.

При полимеризации в водных растворах гомогенность сохраняется. Было найдено, что скорость полимеризации N,N-диаллиламиноэтановой кислоты в широком интервале концентрации мономеров по концентрации радикального инициатора $[ПСА] = 2.5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$ моль/л характеризуется половинным порядком. Половинный порядок по инициатору свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей и определенно указывает на отсутствие в данном случае деградиционной передачи цепи на мономер. Последнее отличает этот процесс от полимеризации моноаллиловых мономеров, для которых порядок скорости по инициатору близок к первому именно вследствие гибели кинетических цепей по механизму деградиционной передачи цепи на мономер. Зависимость степеней конверсии от продолжительности реакции в выбранных условиях носят линейный характер (рис. 52–55).

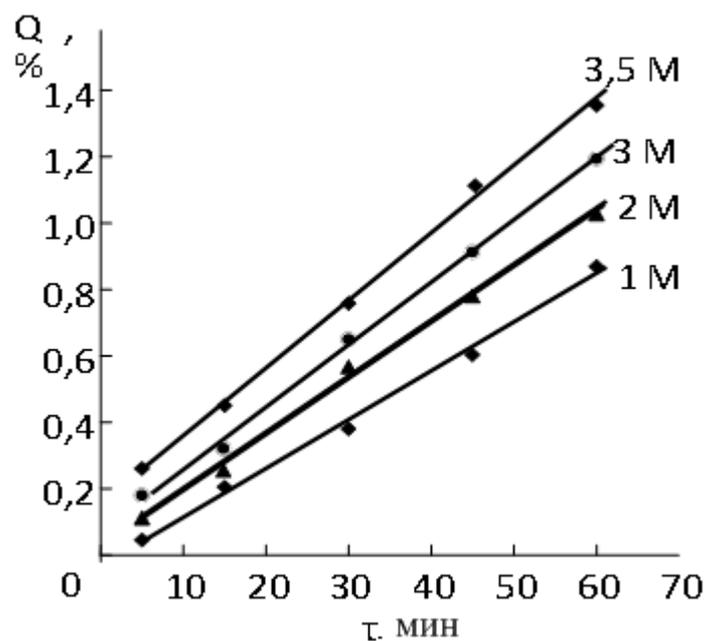


Рис. 52. Зависимость степени конверсии от времени полимеризации ДААУК в водных растворах при $T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ $[\text{ПСА}]=2.5\times 10^{-3}$ моль/л. Цифры на прямых – концентрации мономеров $[\text{M}]$, моль/л

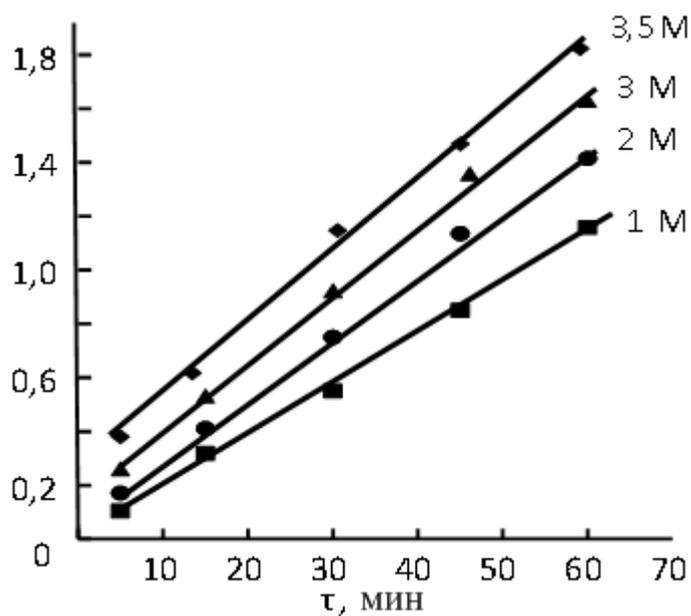


Рис.53. Зависимость конверсии от времени полимеризации ДААУК в водных растворах при $T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{ПСА}]=5\times 10^{-3}$ моль/л. Цифры на прямых – концентрации мономеров $[\text{M}]$, моль/л

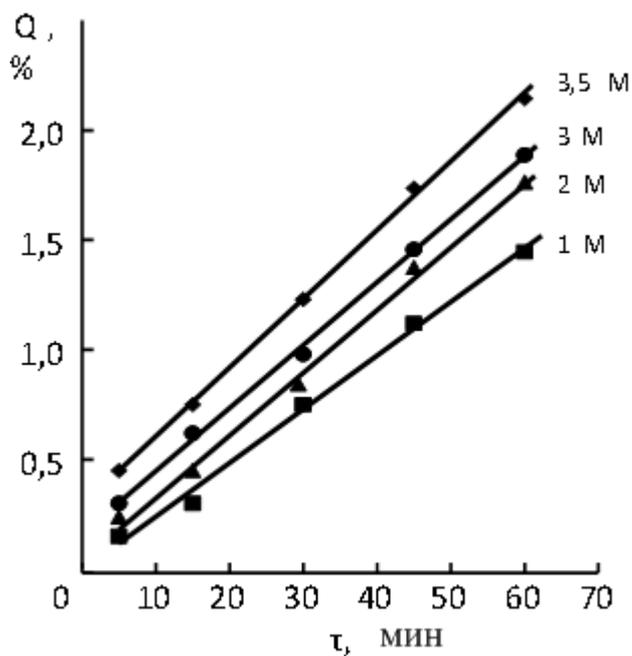


Рис. 54. Зависимость конверсии от времени полимеризации ДААУК в водных растворах при $T=75^{\circ}\text{C}$ $[\text{ПСА}]=7.5 \times 10^{-3}$ моль/л. Цифры на прямых – концентрации мономеров $[\text{M}]$, моль/л

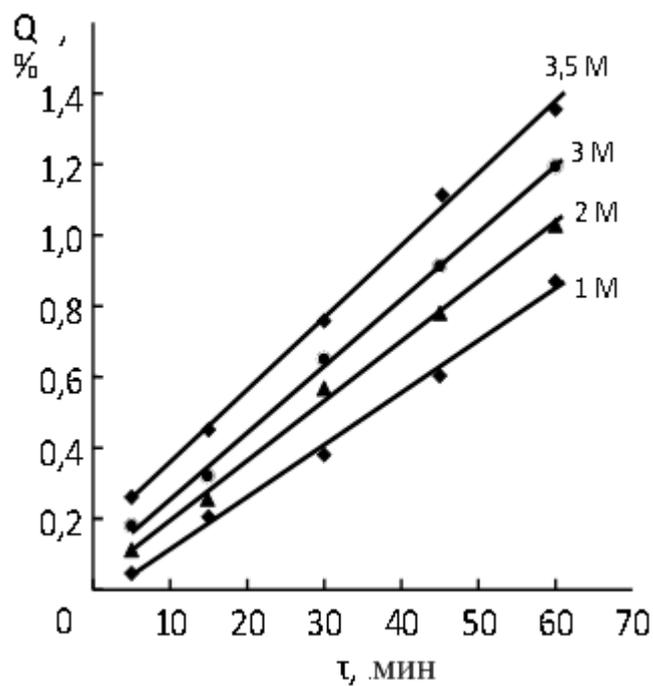


Рис. 55. Зависимость конверсии от времени полимеризации ДААУК в водных растворах при $T=75^{\circ}\text{C}$, $[\text{ПСА}]=1.0 \times 10^{-2}$ моль/л. Цифры на прямых – концентрации мономеров $[\text{M}]$, моль/л

Зависимость начальной скорости полимеризации N,N-диаллиламиноэтановой кислоты от концентрации мономеров характеризуется первым порядком. Эти результаты также свидетельствуют о практическом отсутствии деградационной передачи цепи на мономер, в противном случае порядок скорости реакции по мономеру был бы близок к нулю (рис. 56–59).

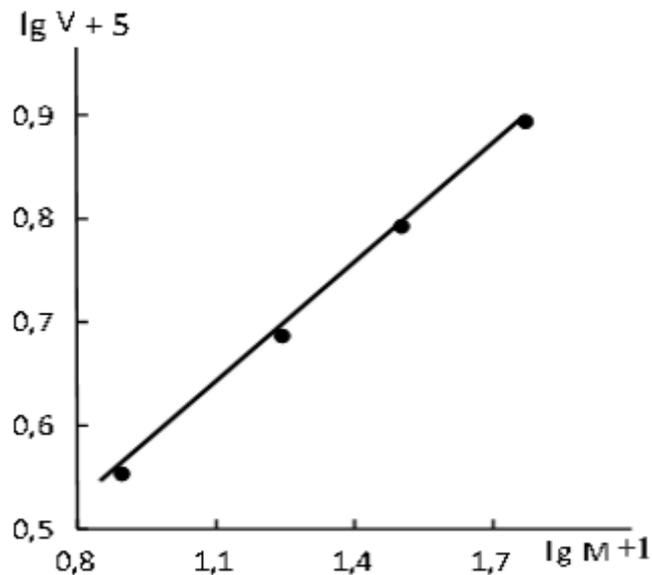


Рис.56. Зависимость скорости реакции от концентрации мономера
 $[M]= 2.0$ моль/л в водном растворе при $T=75^{\circ}\text{C}$

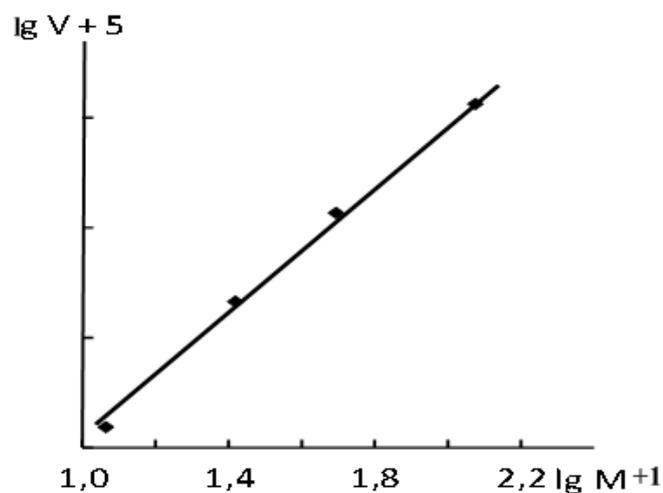


Рис.57. Зависимость скорости реакции от концентрации мономера
 $[M]= 3.5$ моль/л в водном растворе при $T=75^{\circ}\text{C}$

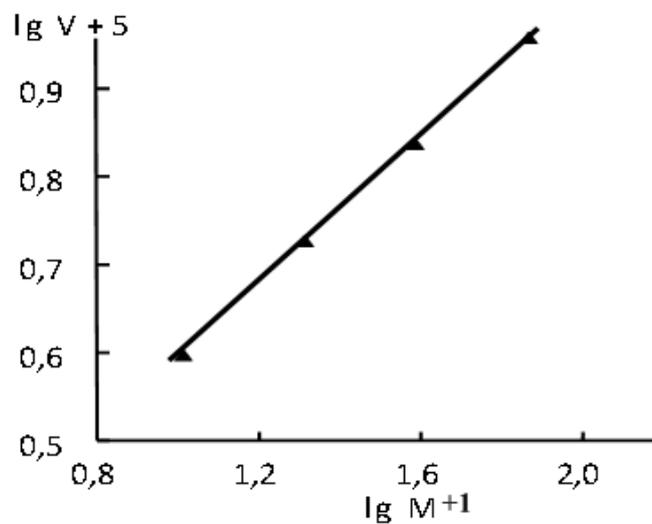


Рис.58. Зависимость скорости реакции от концентрации мономера $[M]= 3.0$ моль/л в водном растворе при $T = 75^{\circ}\text{C}$

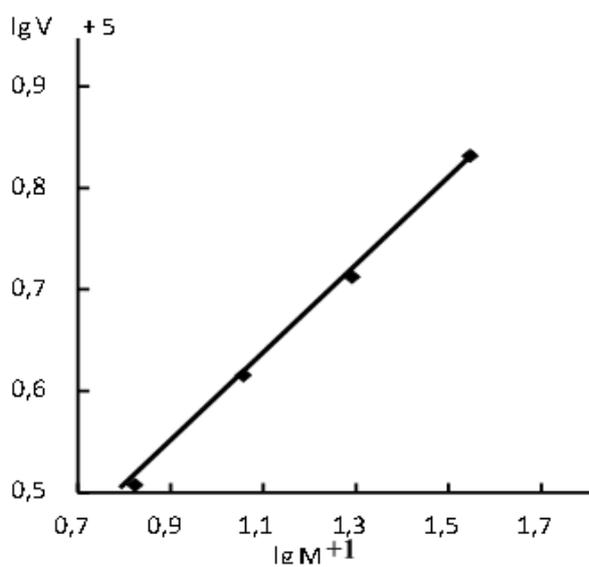


Рис.59. Зависимость скорости реакции от концентрации мономера $[M]= 1.0$ моль/л в водном растворе при $T=75^{\circ}\text{C}$

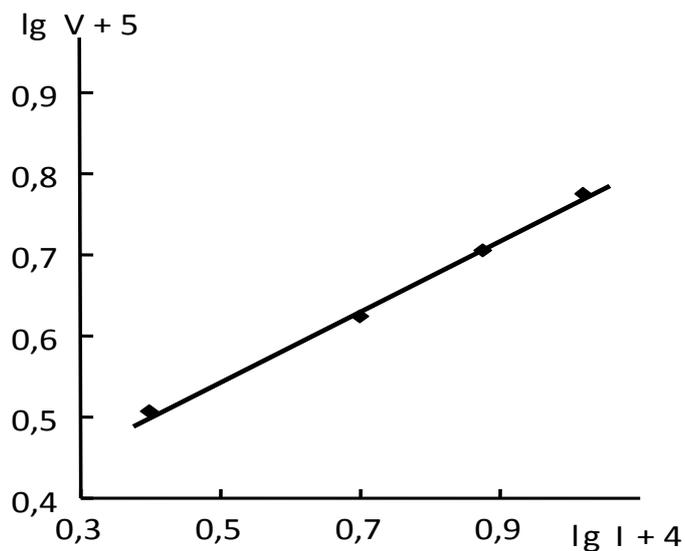


Рис.60. Зависимость скорости реакции от концентрации инициатора в водном растворе при $[M]=1.0$ моль/л $T=75^{\circ}\text{C}$

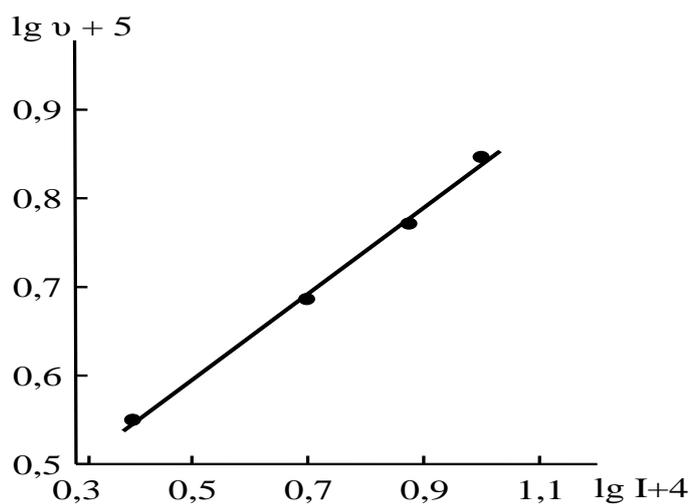


Рис. 61. Зависимость скорости реакции от концентрации инициатора в водном растворе при $[M]=2.0$ моль/л и $T=75^{\circ}\text{C}$

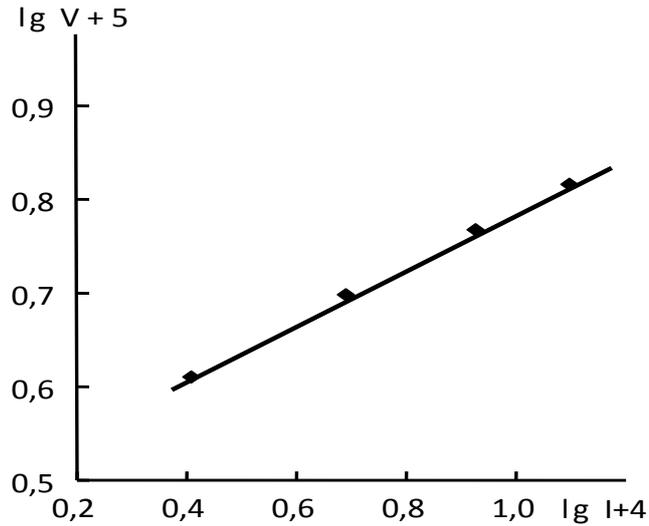


Рис.62. Зависимость скорости реакции от концентрации инициатора в водном растворе при $[M]=3.5$ моль/л и $T=75^{\circ}\text{C}$

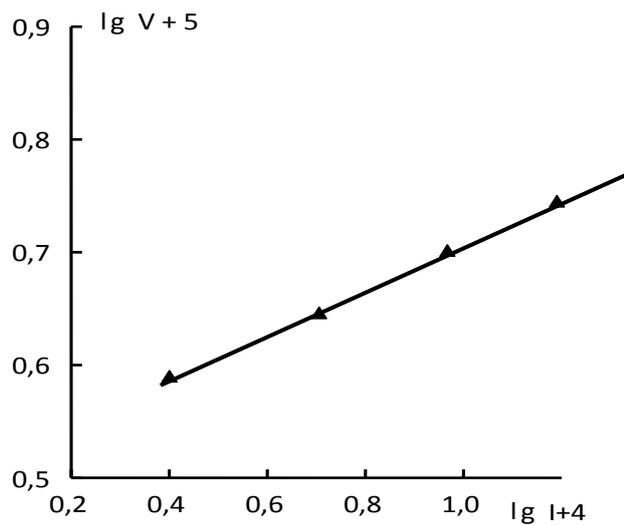


Рис.63. Зависимость скорости реакции от концентрации инициатора в водном растворе при $[M]=3.0$ моль/л и $T=75^{\circ}\text{C}$

Причины активации аллильных радикалов передачи цепи, т.е. появления у них способности участвовать в реакции присоединения к двойной связи (трансформация в радикал роста) в условиях протонирования, комплексообразования и квазитернизации пока не ясны как в случае полимеризации аллильных, так и диаллильных мономеров. Мы предполагаем, что способность аллильного радикала в протонированной или кватернизованной формах участвовать в реакции присоединения к двойной

связи (для диаллильных радикалов это внутримолекулярная циклизация) может быть обусловлена локализацией плотности неспаренного электрона на атоме α -С. Такая локализация может возникнуть в формах с положительно заряженным атомом азота благодаря низкой электроотрицательности группы α -СН- NR^+_3 . Как установлено [173–178], подобное смещение спиновой плотности на концевую группу (нарушение делокализации) характерно для простых аллильных радикалов типа $\text{СН}_2=\text{СН-Х}$ с более низкой электроотрицательностью концевой группы Х по сравнению с СН_2 и значительным положительным зарядом на Х.

Были получены зависимости начальной скорости полимеризации от исходной концентрации мономера при полимеризации N,N-диаллиламиноэтановой кислоты. Близкий к 0,5 кинетический порядок реакции по инициатору свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва цепи (рис.60–63). Следовательно, в данной системе акты деградационной передачи цепи на мономер, присущие аллильным соединениям, не обнаруживаются, а передача цепи становится эффективной. Данные подтверждаются ЯМР-спектроскопией. Полученные результаты свидетельствуют также о том, что в рассматриваемых процессах молекулы мономеров, радикалы роста и передачи цепи находятся в протонированной форме. Наблюдавшийся первый кинетический порядок по инициатору при полимеризации аллильных мономеров в присутствии комплексообразователей или в кислых средах, как мы полагаем, указывает на то, что в этих системах только часть молекул мономера и макрорадикалов находилась в протонированной форме.

Для количественного подтверждения полученных нами результатов была исследована зависимость приведенной скорости полимеризации $V/[\text{M}]^2$ от обратной степени образующихся полимеров. Линейный характер этой зависимости означает, что в исследуемой реакции практически отсутствуют

акты эффективной передачи цепи на мономер, что позволило оценить величину C_M - константу эффективной передачи цепи на мономер.

Зависимость обратной степени полимеризации от приведенной скорости полимеризации $V/[M]^2$ позволило оценить величину C_M - константу эффективной передачи цепи на мономер (рис. 64).

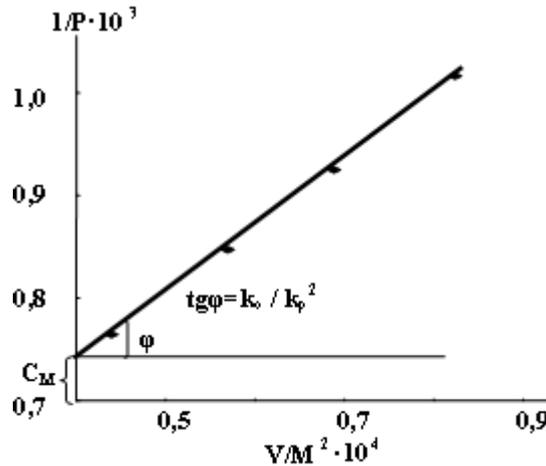


Рис. 64. Зависимость обратной степени полимеризации от приведенной скорости полимеризации $V/[M]^2$

Данные приведены в табл. 17

Таблица 17

Значения C_M и $k_p/k_o^{0,5}$ при радикальной полимеризации
N,N-диаллиламиноэтановой кислоты $T=75^0C$

концентрация мономера, моль/л	скорость полимеризации, моль/(л·с)	C_M	$k_p/k_o^{0,5}$
2,0	$5,8 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-3}$	39,8
3,0	$6,2 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{-3}$	41,1

Для опосредованной оценки значения молекулярных масс синтезированной поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты была использована формула Марка-Куна-Хаувинка. При определении величины $[\eta]$ полученных полимеров были использованы значения K и α с известным допущением, найденным ранее для поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида

[155]. Полученные результаты открывают возможность создания нового полиэлектролита на основе мономера диаллильного ряда – N,N-диаллиламиноэтановой кислоты.

ГЛАВА V. СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ N-АЛКИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОВ

V. 1. Радикальная сополимеризация N-алкил-N,N-диаллиламмоний дигидрофосфата с N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлоридом

Реакции радикальной сополимеризации проводились с целью получения сополимеров – эффективных катионных полиэлектролитов с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом. В качестве сомономеров были выбраны ДАДМАХ – с ярко выраженными гидрофильными свойствами, и N-алкил-N,N-диаллиламмоний дигидрофосфаты – мономеры, обладающие более гидрофобными свойствами.

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 [190]. Для расчета состава сополимера использованы экспериментальные данные элементного анализа по хлору.

На рис.65а 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 $r_2 > 1$. Численные значения эффективной константы сополимеризации, рассчитанные методом Файемана-Росса, равны $r_1=4.5$ и $r_2=3.5$ соответственно. 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 концевого звена растущего макрорадикала главным

образом обуславливает его реакционную способность. Поэтому можно предположить, что в системе сополимеризации ДАДМАХ–МГФ наиболее активными радикалами являются радикалы ДАДМАХ.

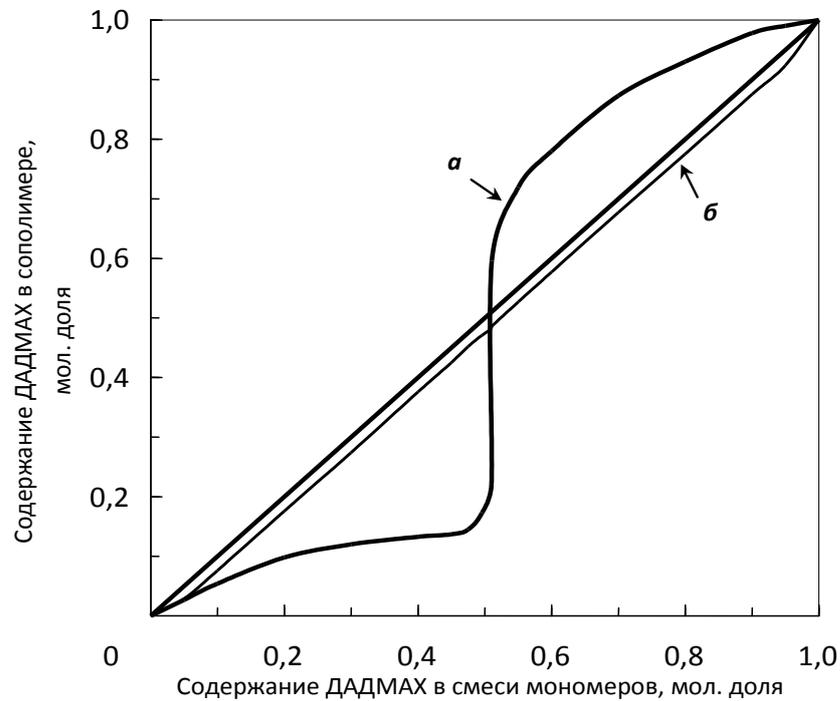


Рис.65. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси: а) ДАДМАХ–МГФ; б) ДАДМАХ–ДГФ

Это предположение подтверждается и заметным падением значений характеристической вязкости полученных сополимеров при увеличении количества введенного мономера МГФ (табл. 18).

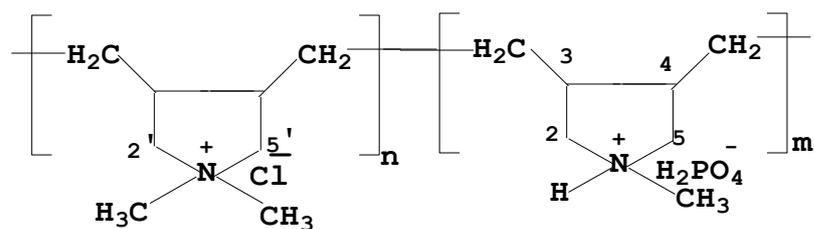
Таблица 18

Зависимость характеристической вязкости сополимеров в зависимости от соотношения сомономеров ДАДМАХ–МГФ; [ПСА]= $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $T=60^{\circ}\text{C}$.

	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, $T=60^{\circ}\text{C}$.

На возникающий вопрос, входят ли в состав выделяемых продуктов звенья МГФ или мы получаем смесь гомополимеров, по нашему мнению, может ответить анализ продукта сополимеризации, полученного при соотношении сомономеров ДАДМАХ:МГФ, когда кривая состава пересекает азеотропную точку. Смесь гомополимеров можно разделить, используя различную растворимость ПДАДМАХ и ПМГФ в метаноле. Если ПДАДМАХ хорошо растворяется в метаноле, то ПМГФ высаживается в метанол, поэтому продукт реакции сополимеризации, полученный при соотношении сомономеров 50:50, в течение 12 часов выдерживали в метаноле, для того чтобы полностью растворить гомополимер ПДАДМАХ. Затем оставшийся продукт был тщательно высушен и проверен на содержание хлора. Данные элементного анализа подтвердили, что в исследуемом продукте содержание хлора осталось неизменным (3%), что, в свою очередь, подтверждает наличие звеньев МГФ и ДАДМАХ в исследуемом образце. Анализ ^{13}C -ЯМР спектра также подтвердил наличие в сополимере как звеньев МГФ, так и звеньев ДАДМАХ. Сигналы соответствующие $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ мостиковой группе, соединяющей пятичленные кольца цепи, фиксируются в области 27.61 м.д. (рис.66).



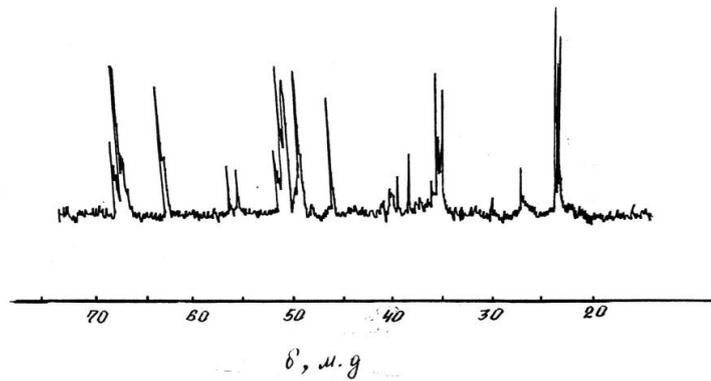


Рис.66. Спектр ^{13}C -ЯМР сополимера ДАДМАХ–МГФ (50:50) в растворе D_2O

В качестве аналитических сигналов были выбраны сигналы при атоме азота для МГФ, которые отличаются по от атома азота в структуре звеньях ДАДМАХ.

Таблица 19

Данные ^{13}C -ЯМР спектроскопии

Группа атомов	Сигналы, δ м.д.
-CH-CH- для МГФ	40,0
$^+\text{N-CH}_3$	51,6
$^+\text{N-CH}_2$ - (2,5)	63,6
-CH-CH- для ДАДМАХ	41,5*
$^+\text{N-CH}_3$ -	56,0*
$^+\text{N-CH}_2$ - (2',5')	73,5*

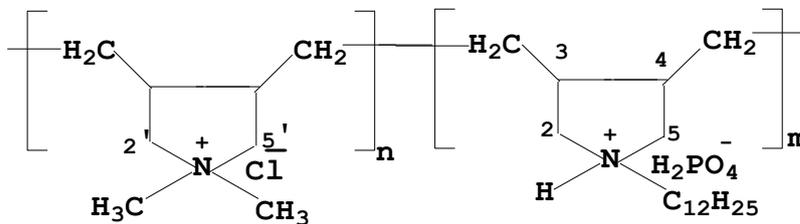
* из работ [170,171].

Таким образом, имеющиеся данные свидетельствуют о наличии статистических сополимеров.

Исследование зависимости состава сополимера от состава исходной мономерной смеси при сополимеризации ДАДМАХ–ДГФ в водно-диоксановом растворе (1:1) в присутствии $[\text{ПСА}]=5 \times 10^{-3}$ моль/л (рис.65б) свидетельствует о том, что во всех случаях (при всех молярных соотношениях) молярный состав образующихся сополимеров очень близок к

молярному составу исходной смеси сомономеров. Эффективные константы сополимеризации рассчитаны методом Файемана-Росса и соответствуют $r_1=1.5$ и $r_2=0.5$. Образованию водорастворимых сополимеров с выраженными поверхностно-активными свойствами, по-видимому, способствовало изменение полярности среды, в результате которого происходит частичное подавление диссоциации ионизирующихся мономеров.

Анализ ^{13}C – ЯМР спектра показал наличие в сополимере, полученного при соотношении сомономеров 50:50, как звеньев ДАДМАХ, так и звеньев ДГФ. В качестве аналитических сигналов были выбраны сигналы при атоме азота ДГФ.



Сигналы, соответствующие $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ группе, фиксируются в области – 28.54 м.д.; $^+\text{N}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ – соответствует группе сигналов в области 10.91–36.81 м.д.; $^+\text{N}-\text{CH}_2-(2,5)$ соответствует сигналам в области –63.55 м.д.; $-\text{CH}-\text{CH}-$ соответствует сигналу 40.7 м.д.(рис.67)

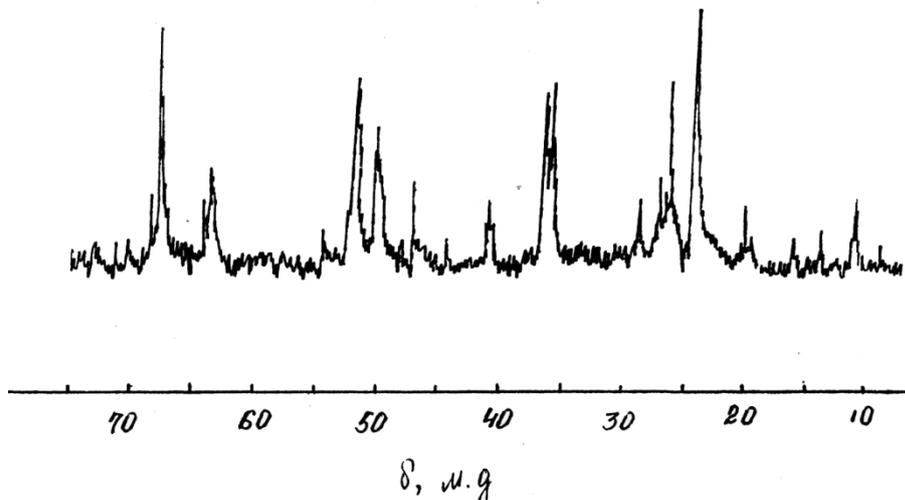


Рис.67. Спектр ^{13}C –ЯМР сополимера ДАДМАХ-ДГФ (50:50) в растворе D_2O

При этом надо отметить, что получаемые сополимеры имеют невысокие значения ММ (табл. 20)

Таблица 20

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

	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

V.2. Сополимеризация N,N- диаллиламинокарбоновых кислот с винилацетатом

Из литературы известно, что величина относительной активности мономеров в реакциях радикальной сополимеризации зависит от природы растворителя. В связи с этим сополимеризацию винилацетат (ВА) – ДААУК, ВА–ДААсК изучали в среде растворителей различной природы: водно-органической среде (в смеси метанол – вода в соотношении 70:30 мол. %), в водной среде в присутствии радикального инициатора ПСА [191–193]. На рис.68,69 представлена полученная зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси. Результаты реакции радикальной сополимеризации приведены в табл. 18,19. Как видно из таблиц, при проведении реакции радикальной сополимеризации в водно-органической среде сополимеры были получены с очень низкими значениями молекулярных масс (ММ), при проведении сополимеризации в водной среде были получены сополимеры с более высокими значениями молекулярных масс, что, вероятно, связано с плохой растворимостью N,N-диаллиламинокарбоновых кислот в органической среде.

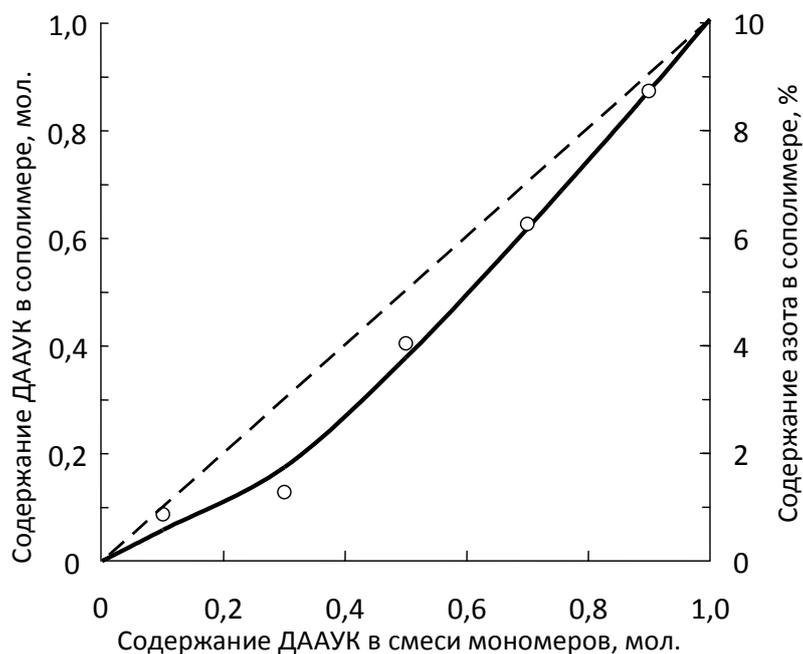


Рис.68. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси ВА:ДААУК. $[ПСА] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, $T = 65^{\circ}C$

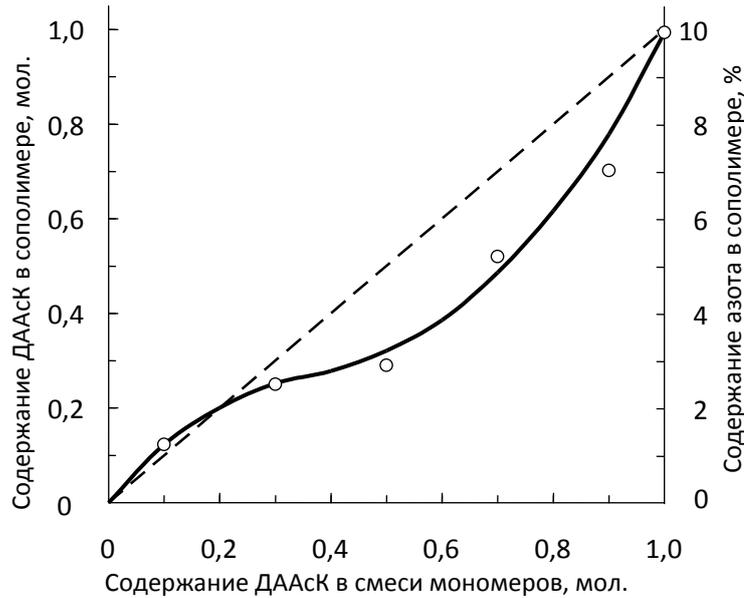
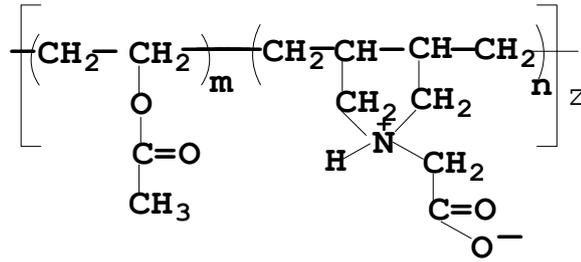
Таблица 21

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

в дихлорэтано* при $T = 25^{\circ}C$
в хлороформе** при $T = 25^{\circ}C$

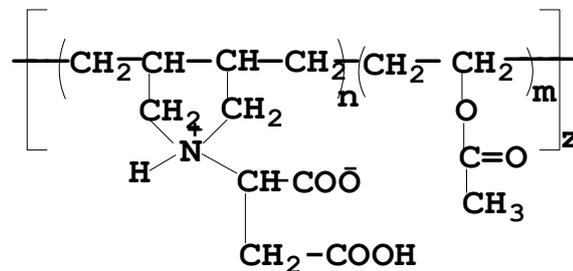
Сополимеры, полученные в водной среде, имеют статическое распределение звеньев в макромолекуле следующей структуры:



где $0.1 \leq m \leq 0.9$; $0.1 \leq n \leq 0.9$; $z = 100-312$ ВА:ДААУК

Рис.69. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси ВА:ДААсК. $[\text{ПСА}] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л; $T = 65^\circ \text{C}$

Сополимеры, полученные в водной среде, имеют статическое распределение звеньев в макромолекуле следующей структуры:



где $0.1 \leq m \leq 0.9$; $0.1 \leq n \leq 0.9$; $z = 80-150$ ВА:ДААсК

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

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

в дихлорэтано* при $T = 25$ °С
в хлороформе** при $T = 25$ °С

Методом ^{13}C -ЯМР установлено, ДААУК вступает в реакцию сополимеризации с ВА с участием обеих двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с формированием пирролидиниевых циклов в макроцепи, что согласуется с литературными данными [56-59,186] по гомополимеризации четвертичных аммониевых соединений диаллильной природы.

Данные ^{13}C -ЯМР спектроскопии

Группа атомов	Сигналы, δ м.д.
-CH-CH- для ДААУК	40,0
$^+\text{N-CH}_2-$	51,6
$^+\text{N-CH}_2-$ (2,5)	63,6

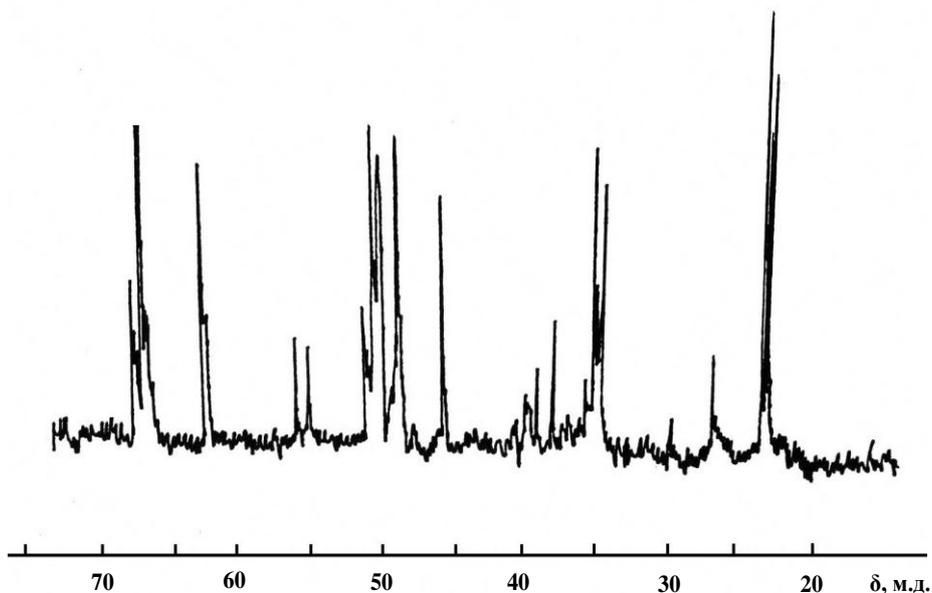


Рис. 70. Спектр ^{13}C -ЯМР сополимера ВА:ДААУК (50:50) в растворе D_2O

Сополимеры представляют собой вещества светло-желтого цвета, хорошо растворимы в воде, не растворимы в ТГФ, диоксане, ацетоне, серном эфире. При проведении реакции сополимеризации при $T=80^\circ\text{C}$ повышение мольной доли ВА в смеси сомономеров выше 0.5 моль приводит к образованию сшитых сополимеров.

Значения эффективных констант сополимеризации (табл.24) свидетельствуют о том, что мономер M_1 (ВА) активнее мономера M_2 (ДААУК или ДААсК) при взаимодействии с обоими полимерными радикалами. Низкие значения величины произведения r_1r_2 свидетельствуют о предпочтительной склонности к чередованию сомономерных звеньев в макроцепи [186,194,195].

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

сополимер состава сомономеров (50:50)	r_1	r_2	$r_1 r_2$	r_1/r_2
ВА–ДААУК	$1,3 \pm 0,0087$	$0,423 \pm 0,001$	0,55	3,07
ВА–ДААсК	$1,13 \pm 0,0087$	$0,43 \pm 0,001$	0,49	2,63

Полученные данные согласуются с литературными [196], так как виниловые мономеры значительно более активных, чем аллиловые при радикальной полимеризации. На рис.71 представлена зависимость начальной скорости сополимеризации в системе ВА–ДААУК (M_2) от состава исходной смеси мономеров.

Как видно из рис.71, при добавлении небольшого количества ДААУК к ВА скорость реакции равномерно убывает, что свидетельствует о низкой активности радикалов ДААУК. Высокоактивные радикалы ВА, реагируя с мономером ДААУК, превращаются в концевые малоактивные радикалы ДААУК. Растущие радикалы оканчиваются звеном ДААУК и оказывают ингибирующее воздействие на полимеризацию ВА. В результате кинетических исследований установлено, что при сополимеризации ВА с ДААУК в водной среде в присутствии эмульгатора ($[\text{ПСА}] = 0.5 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л) порядок реакции по инициатору равен 0.5, что указывает на бимолекулярный обрыв растущих цепей. Порядок реакции по мономеру (по сумме мономеров при их эквимольном соотношении сомономеров $[M_1 + M_2] = 1.5 - 3.5$ моль/л) был определен равным 1.2.

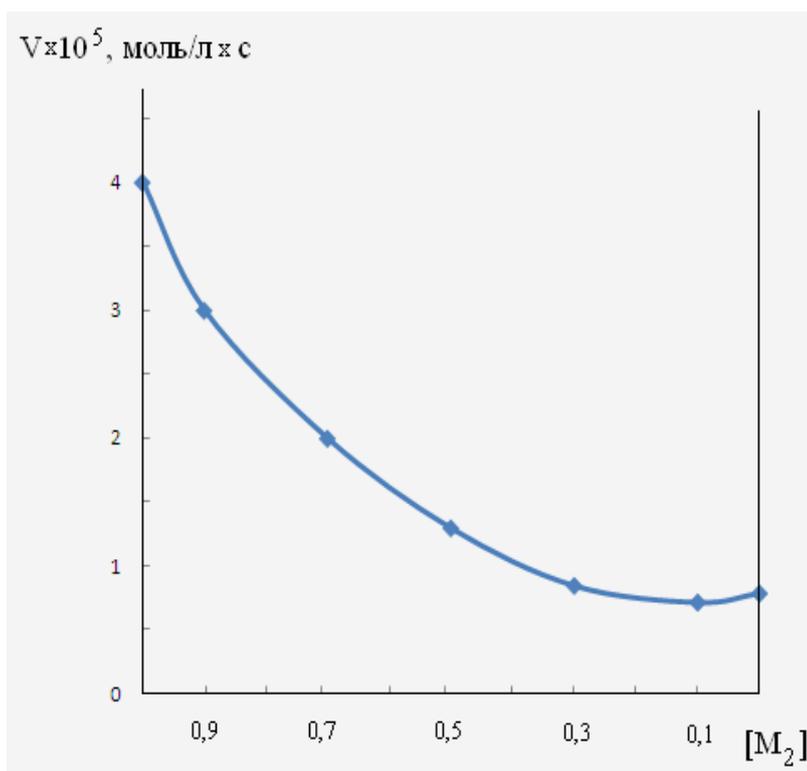


Рис.71. Зависимость начальной скорости сополимеризации в системе ВА–ДААУК $[M_2]$ от состава исходной смеси мономеров в водной среде в присутствии $[ПСА] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, при $T = 65$ °С,

$$[M_1 + M_2] = 2 \text{ моль/л} \times \text{с}$$

Таким образом, ВА вступает в реакцию радикальной сополимеризации с образованием сополимеров со статистическим распределением сомономерных звеньев в макроцепи, при этом ВА является более активным мономером. Молекулы N,N-диаллиламинокарбоновых кислот вступают в реакцию сополимеризации с участием двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с образованием пирролидиновых структур в макроцепи.

ГЛАВА VI. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

VI.1. Зависимость вязкости водных растворов поли-N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата от ионной силы раствора и pH среды

В последнее время полиэлектролиты привлекают большое внимание исследователей в связи с их способностью образовывать интерполимерные комплексы с синтетическими полимерами и биополимерами, являются носителями биологически активных веществ, транспортными средствами для доставки генетического материала (ДНК) в клетки. Активно исследуются вопросы, связанные с ролью гидрофильно-гидрофобных взаимодействий в полиэлектролитных цепях на фоне электростатических взаимодействий при образовании комплексов с участием полиэлектролитов и формировании пленок на поверхности, поэтому исследования физико-химических свойств растворов полиэлектролитов являются актуальными.

Известно, что физико-химические свойства растворов полиэлектролитов существенно отличаются от свойств растворов незаряженных полимеров. Высокая плотность вдоль полимерной цепи придает им определенные гидродинамические и конформационные свойства.

Представление о конформационном состоянии полиэлектролитов дает изменение значений характеристической вязкости раствора, а именно: увеличение вязкости раствора свидетельствует о разворачивании или набухании макромолекулы, а падение значения вязкости – о сворачивании макромолекулы и уменьшении ее гидродинамического объема. Поведение растворов полиэлектролитов зависит от ионного окружения, pH среды и температуры.

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 (рН~5, T=30⁰C) показало, что с увеличением ионной силы раствора (Na₂SO₄ и NaCl) закономерно уменьшается значение характеристической вязкости ПМГФ [197]. Как видно из рис.72, для NaCl зависимость характеристической вязкости от ионной силы раствора имеет вид равномерно убывающей кривой. При этом надо отметить, что при увеличении концентрации раствора NaCl больше 0.7н происходит высаливание полимера.

При использовании Na₂SO₄ (рН~5, T=30⁰C) кривая зависимости характеристической вязкости от ионной силы раствора имеет аналогичный характер (рис.72). Такое равномерное убывание значения вязкости раствора

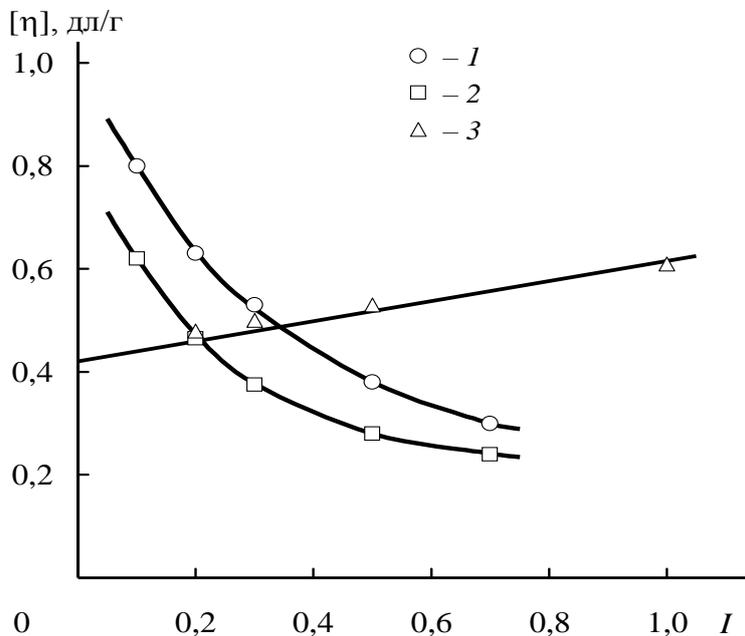


Рис.72. Зависимость характеристической вязкости ПМГФ от ионной силы раствора: NaCl (1); Na₂SO₄ (2); Na₃PO₄· 12H₂O (3)

от ионной силы раствора обусловлено тем, что сродство ионов хлорида и сульфата к катионактивному ПМГФ приблизительно равны, хотя в работах [116,117,] для ПДАДМАХ было показано, что сродство сульфат-иона к катионактивному ПДАДМАХ значительно выше, чем у ионов хлорида, и характер зависимости характеристической вязкости водного раствора ПДАДМАХ от ионной силы носит экстремальный характер. Экстремальный

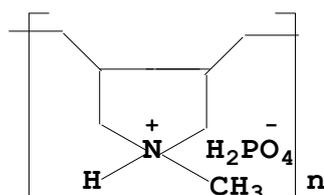
характер этой зависимости в работе [117] объясняется способностью сульфат-ионов образовывать не только внутримолекулярные связи с молекулами ПДАДМАХ, но и межмолекулярные связи.

В нашем случае при увеличении концентрации Na_2SO_4 на кривой зависимости не появляются экстремумы. Характер поведения зависимости характеристической вязкости ПМГФ от ионной силы раствора в данном случае можно объяснить тем, что при низких значениях рН среды (рН~5) сульфат-ионы могут превращаться в бисульфат ионы HSO_4^- . Поэтому можно предположить, что однозарядные Cl^- и HSO_4^- могут участвовать в внутримолекулярных взаимодействиях в полимерной цепи ПМГФ, приводящих к более компактной конформации макромолекул. Этим и объясняется высаливание полимера при концентрации низкомолекулярного электролита (NaCl , Na_2SO_4) выше чем 0.7н. Высаливание полимера наблюдается и при рН>7. Следовательно, увеличение рН среды и введение низкомолекулярного электролита приводит к подавлению диссоциации ПМГФ и уменьшению ее поверхностного заряда. Это вызывает сворачивание макромолекулы и уменьшение значения характеристической вязкости ПМГФ.

Исследование зависимости вязкости водного раствора ПМГФ от ионной силы в случае $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ показало, что при увеличении концентрации соли $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ приводит к незначительному увеличению значения характеристической вязкости ПМГФ от $[\eta]=0.46$ дл/г до $[\eta]=0.6$ дл/г ($T=30^\circ\text{C}$) (рис.72). Повышение значений характеристической вязкости растворов ПМГФ, видимо, связано с разворачиванием клубка макромолекулы, обусловленным электростатическим отталкиванием ионов.

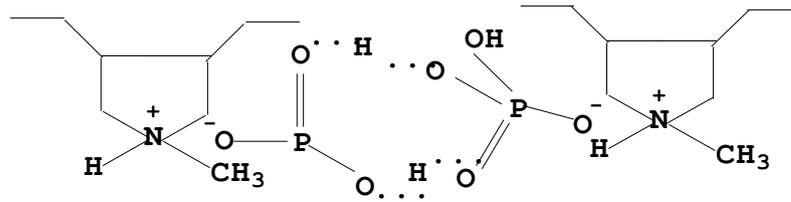
Установлено, что при добавлении низкомолекулярных электролитов одинаковой ионной силы (0.1н) значение вязкости ПМГФ падает также и с увеличением заряда аниона, т.е. чем больше заряд аниона, тем меньше значение вязкости ПМГФ в ряду $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$.

Характер взаимодействия макромолекул ПМГФ и молекул $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах свидетельствует о существовании некоторой упорядоченной системы. Было интересно – каков характер взаимодействия макромолекул ПМГФ в водных растворах без добавления дополнительного количества анионов орто-фосфорной кислоты, учитывая, что в ПМГФ уже имеются анионы орто-фосфорной кислоты в качестве противоиона.



Интересно отметить, что растворимость полученных полимеров зависит от концентрации исходного мономера МГФ в реакции полимеризации. ПМГФ, полученный при концентрациях мономера 0.5–1.5 моль/л при лиофильной сушке в течение 2 и более суток, образует продукты, которые не растворяются в воде и способны растворяться в водном растворе щелочи. ПМГФ, полученный при концентрациях мономера 2 и более моль/л после лиофильной сушки в аналогичных условиях, оставался водорастворимым продуктом. Эти данные дополнительно свидетельствуют о существовании в анализируемой системе некой упорядоченности. Анализ кривых ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) указанных ПМГФ, полученных в режиме нагревания, показал наличие однофазового перехода. При переходе от ПМГФ, полученного при полимеризации мономера с концентрацией 1 моль/л, $T_{\text{пл.}}=110^{\circ}\text{C}$ (рис.73а), к ПМГФ, полученного при полимеризации мономера с концентрацией 2 моль/л, $T_{\text{пл.}}=76^{\circ}\text{C}$ (рис.73б), температура плавления смещается в область низких температур (рис.73в). Наличие фазового перехода свидетельствует о наличии кристаллических областей в структуре рассматриваемых полимерных продуктов ПМГФ, однако восстановления кристаллических областей при повторном нагревании не наблюдается, что подтверждает отсутствие фазового перехода

при повторном нагревании (рис.73в). Образованию кристаллических структур в ПМГФ, по-видимому, способствует ионный характер структуры в сочетании с относительно высокой жесткостью цепи, создаваемой циклическими фрагментами пирролидиновых колец. Нельзя исключать и вклад анионов орто-фосфорной кислоты, способных образовывать водородные связи, за счет чего увеличивается плотность упаковки.



Совокупность рассматриваемых свойств ПМГФ свидетельствует о наличии системы с ярко выраженным микрофазовым расслоением, в котором полимерные цепи проявляют достаточную степень независимости с одновременным взаимным влиянием. Наши предположения о наличии микрофазового расслоения в структуре ПМГФ (1 моль/л) было подтверждено и ИК-спектроскопией. Валентные колебания, соответствующие -ОН группе, зафиксированы в области 3400 см^{-1} , деформационные колебания, соответствующие образованию водородных связей, зафиксированы в области 1880 см^{-1} , CH_2 - регистрируется в виде

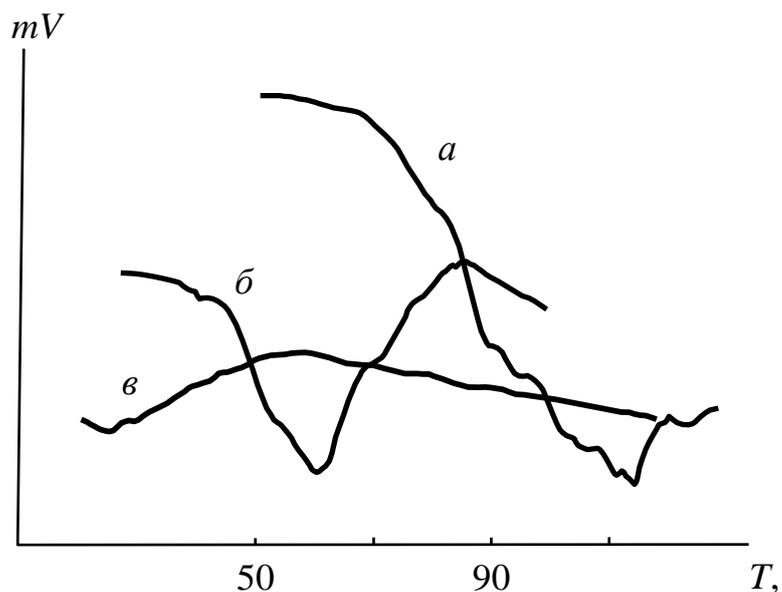


Рис. 73. Кривая ДСК ПМГФ

валентных колебаний в области 2770 см^{-1} . В области 1100 см^{-1} фиксируются деформационные колебания $\text{P}=\text{O}$, в области $500\text{-}670\text{ см}^{-1}$ деформационные колебания, соответствующие $\text{P}-\text{O}$ в образце ПМГФ ($[\text{M}]=1$ моль/л), расщеплены, а в образце ПМГФ ($[\text{M}]=2$ моль/л) отсутствуют. В образце ПМГФ ($[\text{M}]=1$ моль/л), не растворимом в воде, и в образце ПМГФ ($[\text{M}]=2$ моль/л), растворимом в воде, присутствуют сигналы, соответствующие $-\text{C}=\text{C}-$ в области 1660 см^{-1} , как факт наличия остаточных двойных связей (рис.74,75)

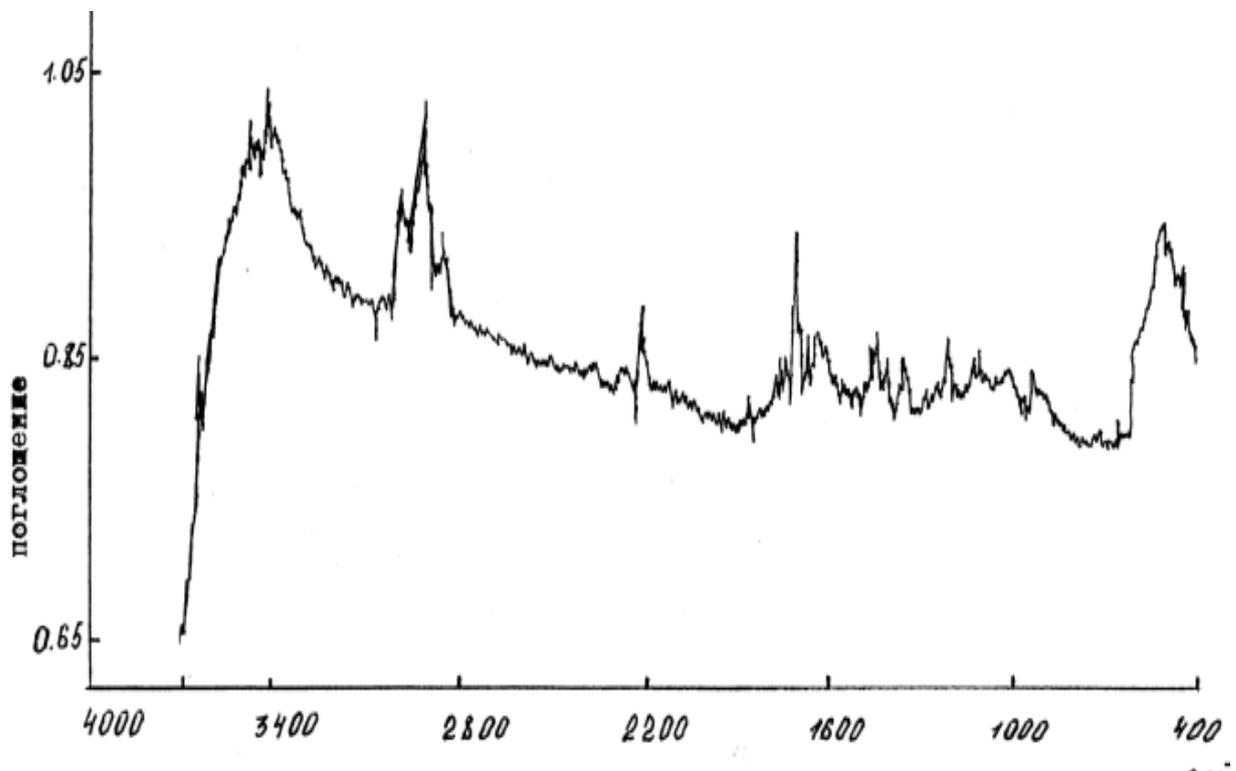


Рис.74. ИК-спектр ПМГФ: водорастворимый образец;

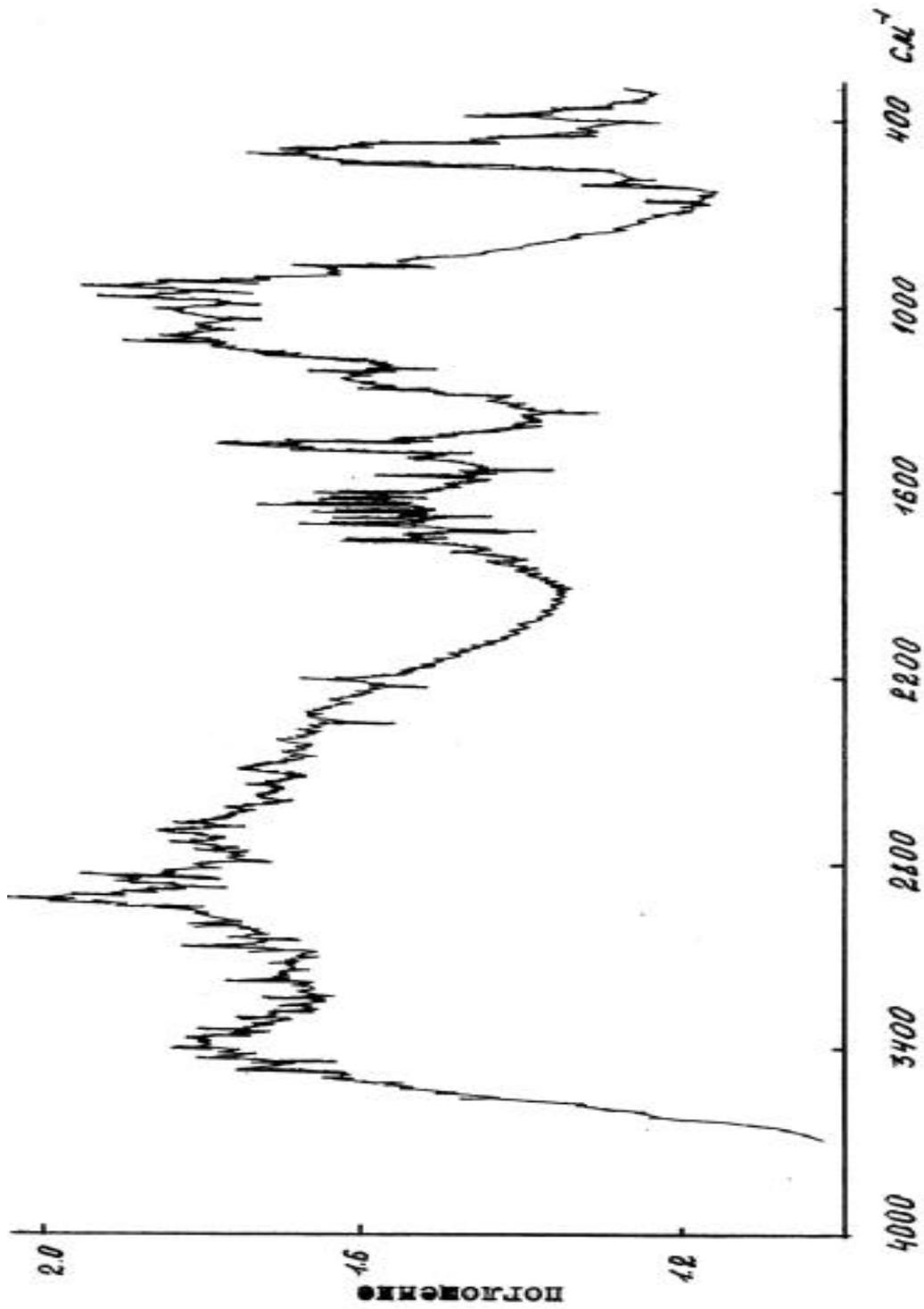


Рис.75. ИК–спектр ПМГФ: растворимый в NaOH образец

Анализ ИК-спектров ПГГФ (рис.76) и ПДФФ (рис.77) полимеров с длинноалкильными заместителями при атоме азота показал отсутствие сигналов, характерных для $-C=C-$ группы, как в случае ПМГФ, что подтверждается ЯМР спектром ПДФФ (рис.47. глава IV).

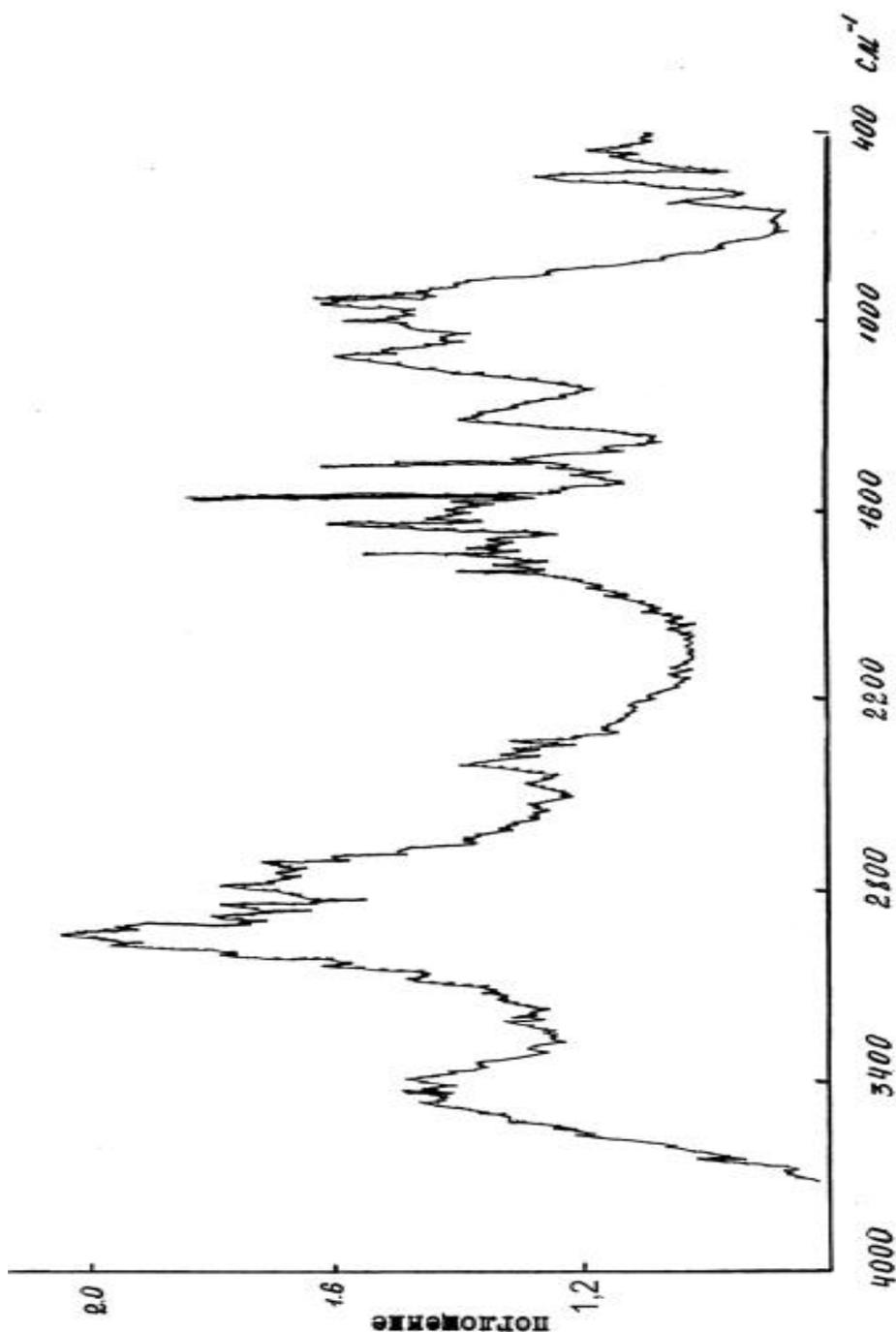


Рис.76. ИК-спектр ПГГФ

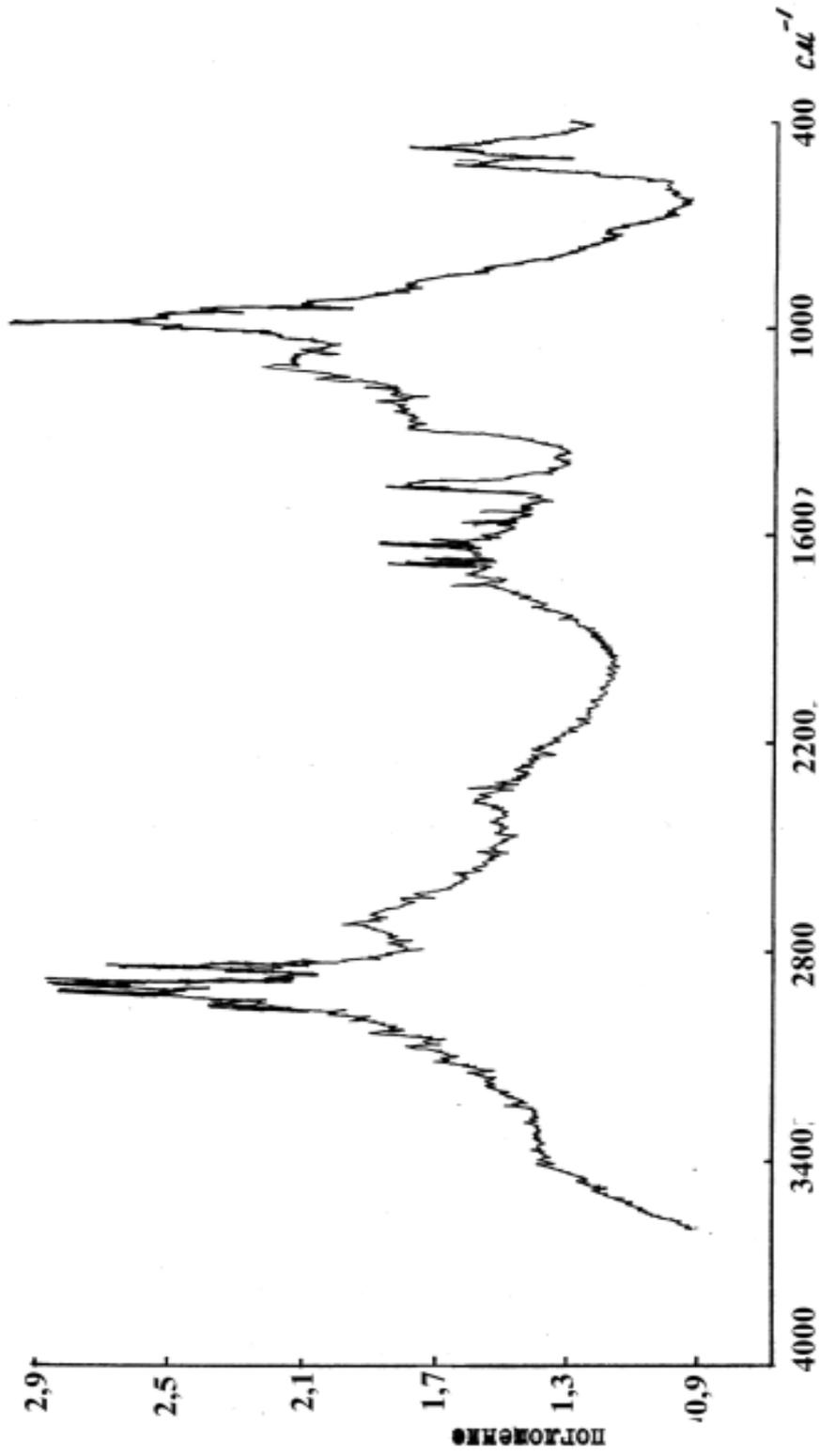


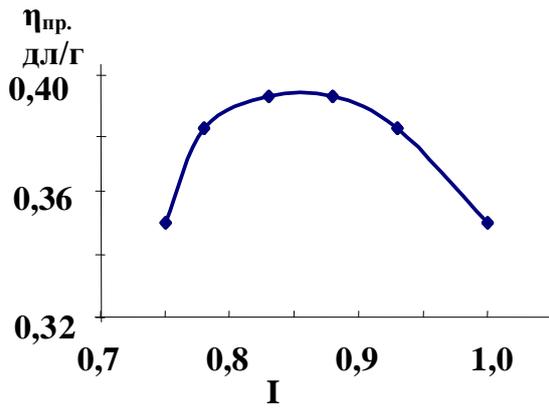
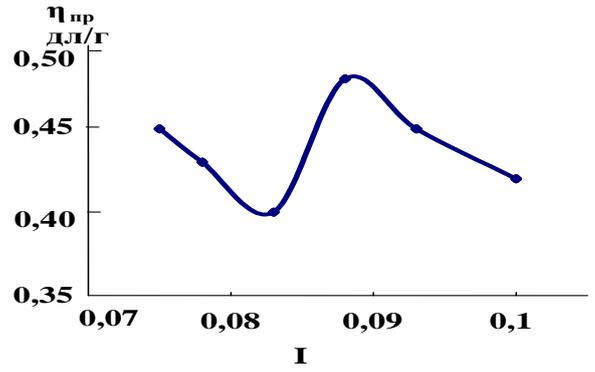
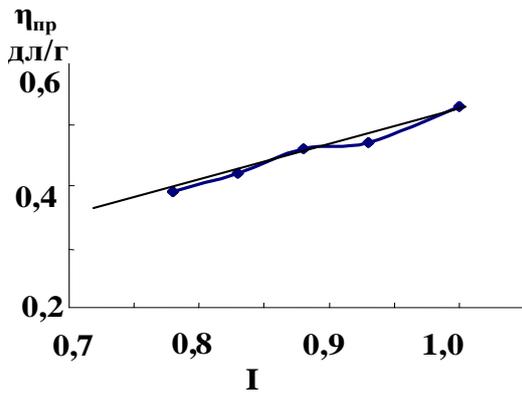
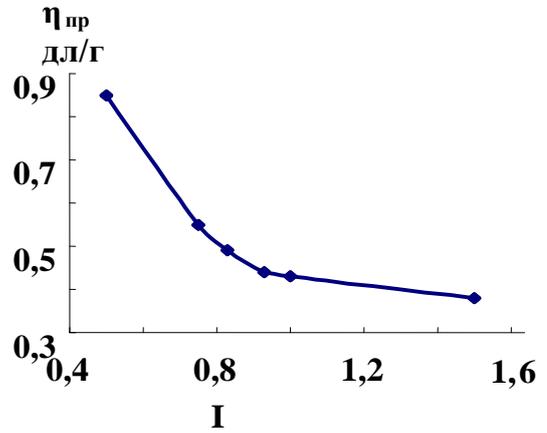
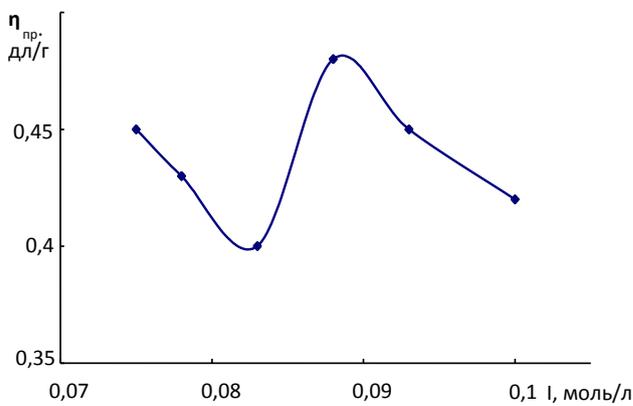
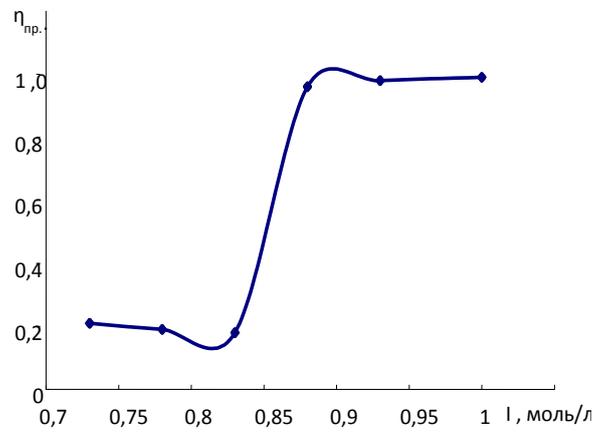
Рис.77. ИК-спектр ПДФ

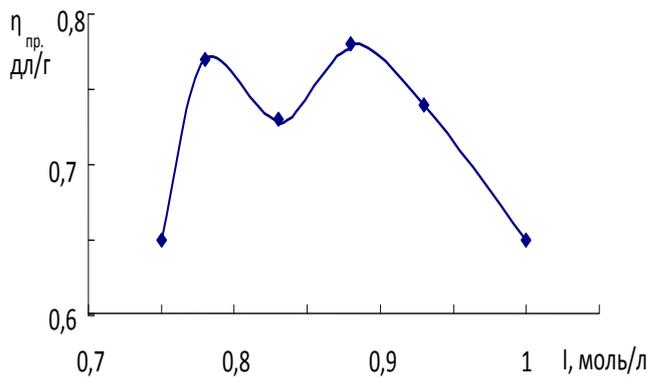
VI.2. Зависимость вязкости водных растворов поли-N,N-диаллил-аминоэтановой кислоты от ионной силы раствора и pH среды

Исследование зависимости характеристической вязкости водного раствора поли-N,N- диаллиламиноэтановой кислоты от ионной силы раствора при фиксированных значениях pH среды и температуры (pH~6, T=25⁰C) показало, что с увеличением ионной силы раствора (NaCl) уменьшается значение характеристической вязкости. Как видно из рис. 78 (а, г), для NaCl зависимость характеристической вязкости от ионной силы раствора имеет вид убывающей кривой. В случае 0.1н. и 1н. концентрации добавляемого низкомолекулярного электролита характер поведения макромолекул полиэлектролита диаметрально противоположный. При концентрации 0.1н. NaCl (рис.78 а), по-видимому, концентрации катионов натрия недостаточно для того, чтобы макромолекула могла выпрямиться, в результате чего образуются полимерно-солевые комплексы, подобные мицеллам – очень маленьким коллоидным частичкам, которые имеют заряд и укутаны «шубой» из противоионов и растворителя. При концентрации 1.0 н. NaCl протекает обратный процесс, т.е образование полимерно-солевых комплексов возможно из-за избытка концентрации противоионов (рис. 78 г).

В случае концентрации NaCl, равной 0,3 н. (рис. 78б), наблюдается некоторое выравнивание зависимости. В случае 0,5 н. NaCl (рис. 78 в) характер зависимости линейный, что свидетельствует о выпрямлении гибкой полиэлектролитной цепи, при этом $[\eta] = 0.38$ дл/г.

Не менее интересным, на наш взгляд, являлось исследование зависимости характеристической вязкости полимера от концентрации низкомолекулярного электролита, имеющего противоионы одинаковой природы. В этом случае были подобраны низкомолекулярные электролиты: ацетат натрия (рис. 5. д, е) и ацетат аммония (рис.5. ж)

а) в 0.1 н NaCl при $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6$ б) в 0.3 н NaCl при $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6$ в) в 0.5 н NaCl при $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6$ г) в 1.0 н NaCl при $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6$ д) 0,1 н CH_3COONa при $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6$ е) 1 н CH_3COONa при $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6$



ж) 1 н $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ при $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$

Рис.78. Зависимость приведенной вязкости поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты от ионной силы различных низкомолекулярных электролитов

Как видно, зависимости имеют нелинейный характер, что свидетельствует об образовании полимерно-солевых комплексов. Из-за низкой ионной силы раствора зависимость приведенной вязкости нелинейно возрастает, что вызвано увеличением линейных размеров макромолекулярных клубков из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи.

В силу пространственных и кинетических взаимодействий, не все участки полимерных макромолекул способны вступать в комплексобразование, какие-то части остаются в виде клубков [198-200].

При использовании Na_2SO_4 ($\text{pH}\sim 6$, $T=25^\circ\text{C}$) зафиксировать какую-либо зависимость не удалось, поскольку время истечения раствора и растворителя было одинаковым. Аналогичная картина наблюдалась и при исследовании зависимости характеристической вязкости полимера в водном растворе Na_3PO_4 .

Таким образом, многоосновные низкомолекулярные соли способны образовывать при взаимодействии с полимерными цепочками

полиэлектролитов межмолекулярные и внутримолекулярные связи. Образование внутримолекулярных связей приводит к уменьшению размеров макромолекулярного клубка, а межмолекулярные взаимодействия способствуют образованию упорядоченной системы, в результате чего макромолекула становится более жесткой, приобретая гидрофобные свойства.

Наши предположения подтверждаются результатами исследований [200]. В данной работе были изучены гидродинамические характеристики макромолекул статического сополимера N-метил-N-винилацетамида и N-мети-N-виниламин гидрохлорида при добавлении 0.2 М–5.0 М раствора NaCl. Показано, что уровень компактизации макромолекул сильных полиэлектролитов при большой ионной силе определяется степенью гидрофобности их полимерных цепей. Полиэлектролиты на основе гидрофильных полимеров не могут быть компактизованы до глобулярного состояния, их цепи сохраняют конформацию набухшего клубка вплоть до предельно высоких значений ионной силы.

VI.3. Реологические свойства полимеров и сополимеров

Были исследованы реологические свойства водных растворов (30%) гомополимера ПМГФ $[\eta]=0.35$ дл/г (0.1н NaCl, T=30°C); СП-1 – сополимер состава ДАДМАХ-МГФ (70:30) $[\eta]=0.38$ дл/г (0.1н NaCl, T=30°C); СП-2-сополимер состава ДАДМАХ–ДГФ (0.1н NaCl, T=30°C) $[\eta]=0.30$ дл/г (0.1н NaCl, T=30°C) в области температур 20–60°C. Установлено, что с увеличением температуры от 20°C до 40°C значение вязкости для всех трех исследуемых образцов закономерно уменьшается. Однако при дальнейшем увеличении температуры от 40°C до 60°C наблюдается резкое повышение вязкости исследуемых образцов. При этом наблюдается закономерное увеличение вязкости в ряду СП-1<ПМГФ<СП-2, что может быть обусловлено увеличением гидрофобного характера указанных образцов (рис.79–81).

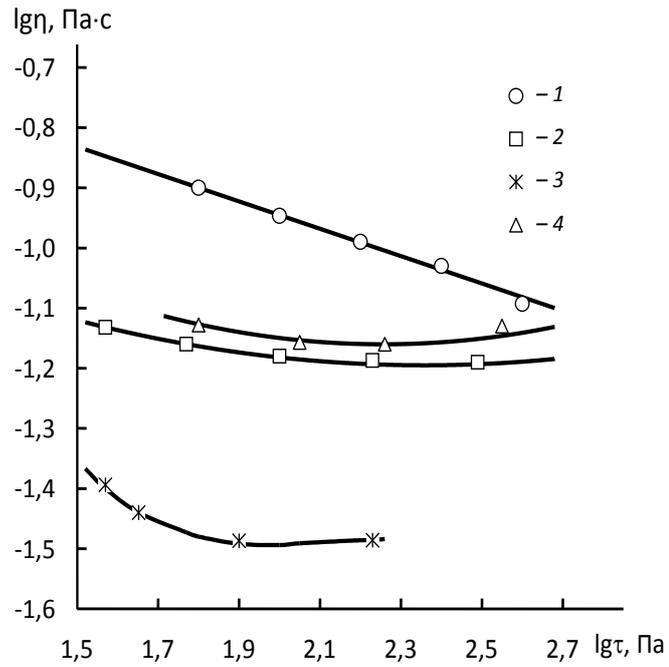


Рис. 79. Зависимость вязкости ПМГФ от напряжения сдвига:
 о – 20⁰С; □ – 30⁰С; ж – 40⁰С; Δ – 60⁰С

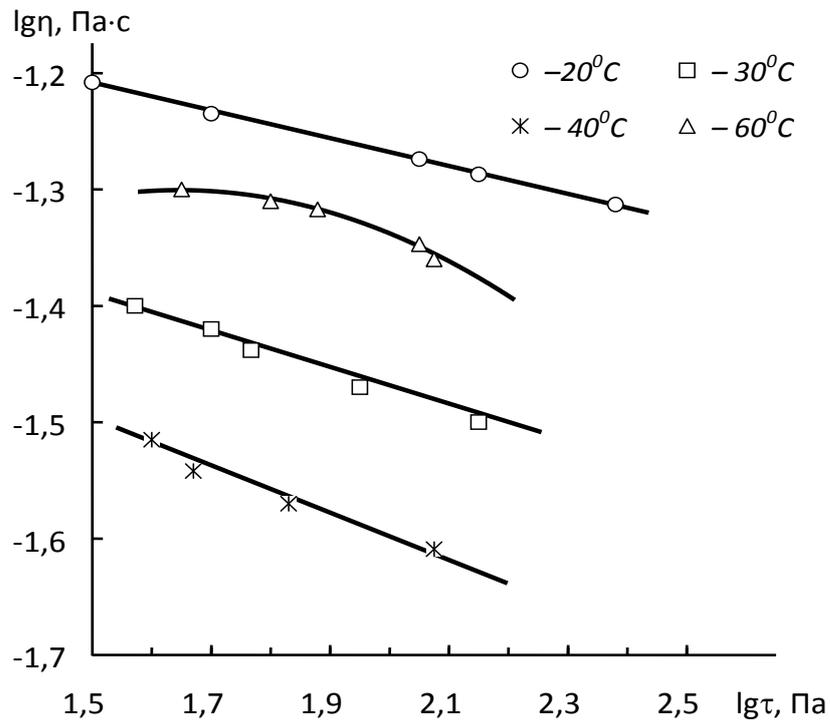


Рис. 80. Зависимость вязкости СП-1 от напряжения сдвига:
 о – 20⁰С; □ – 30⁰С; ж – 40⁰С; Δ – 60⁰С.

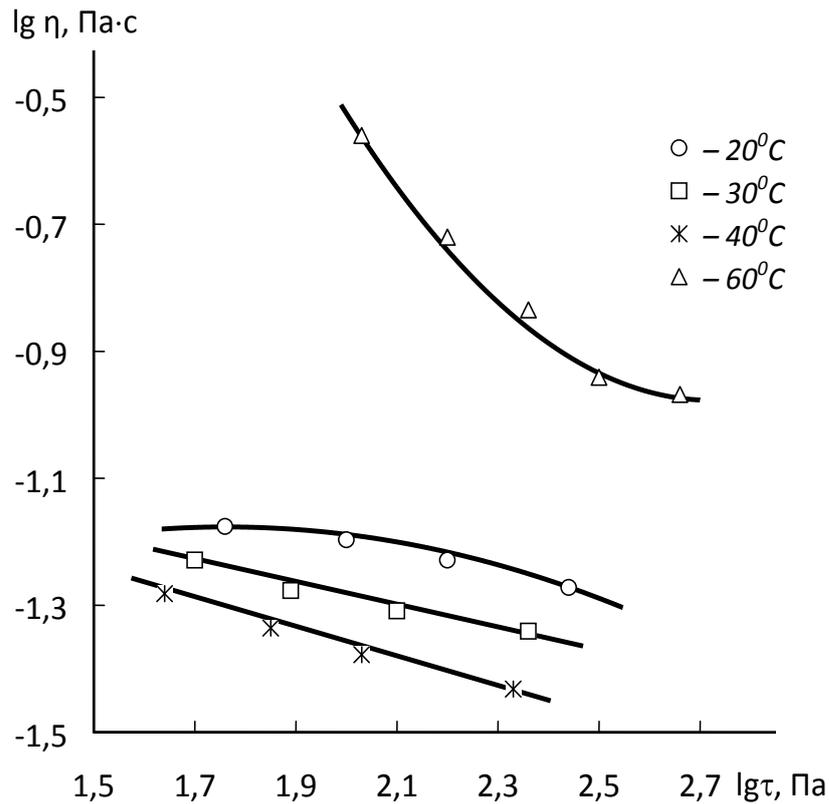


Рис.81. Зависимость вязкости СП-2 от напряжения сдвига:

○ -20°C ; □ -30°C ; * -40°C ; Δ -60°C

VI.4.Определение значений поверхностного натяжения синтезированных мономеров и полимеров

Значения поверхностного натяжения мономеров и ПМГФ 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 σ уменьшается с увеличением концентрации C как для мономеров, так и для полимеров.

На рис.82. представлены изотермы поверхностного натяжения ($T=20^{\circ}\text{C}$) мономеров: МГФ ($\sigma=7$ мН/м); ГГФ ($\sigma = 22$ мН/м); ДГФ ($\sigma=40$ мН/м). Для полимеров ПМГФ $[\eta]=0.35$ дл/г (0.1н NaCl, $T=30^{\circ}\text{C}$) значение $\sigma=5$ мН/м; для ПДГФ $[\eta]=0.1$ дл/г (в ТГФ) значение $\sigma=36$ мН/м. Сополимеры СП-1 (состава ДАДМАХ–МГФ (70:30)) с характеристической вязкостью $[\eta]=0.38$ (0.1н NaCl, $T=30^{\circ}\text{C}$) и СП-2 (состава ДАДМАХ–ДГФ (70:30)) с

характеристической вязкостью $[\eta]=0.30$ (0.1н NaCl, $T=30^{\circ}\text{C}$) имеют значения поверхностного натяжения соответственно $\sigma=2$ мН/м и $\sigma=27$ мН/м.

Как видно из рис.82 наиболее ярко выраженными поверхностно-активными свойствами обладают ДГФ ($\sigma=40$ мН/м) и ПДГФ ($\sigma=35$ мН/м), что обусловлено наличием углеводородного радикала – $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 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.

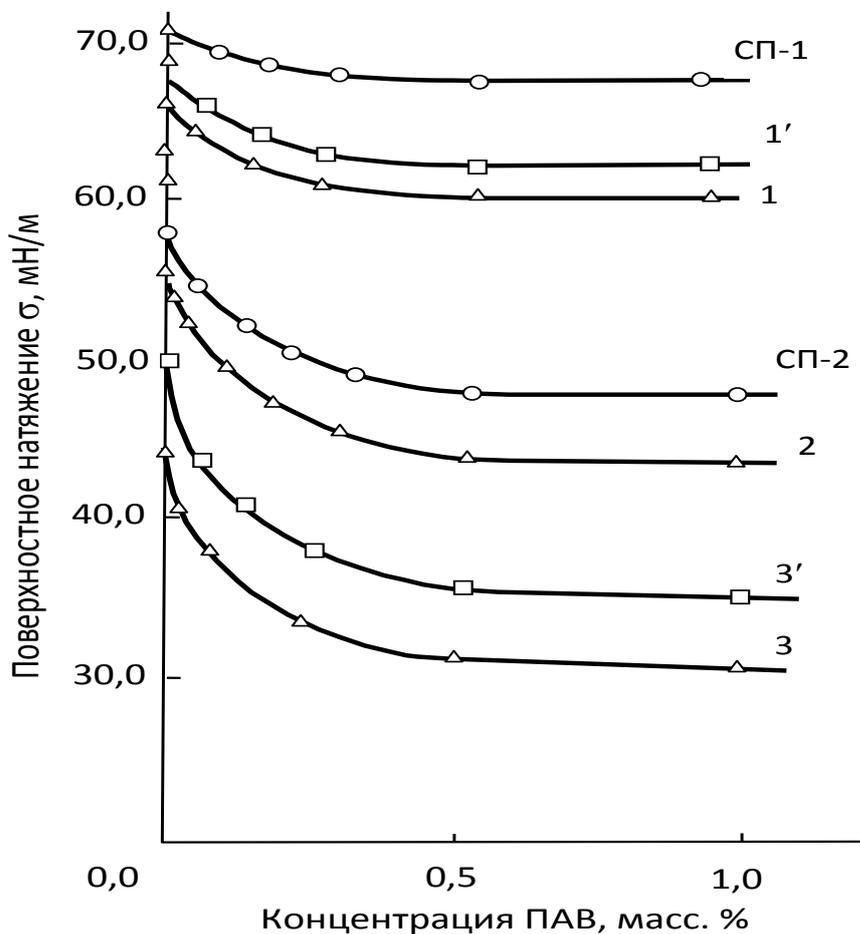
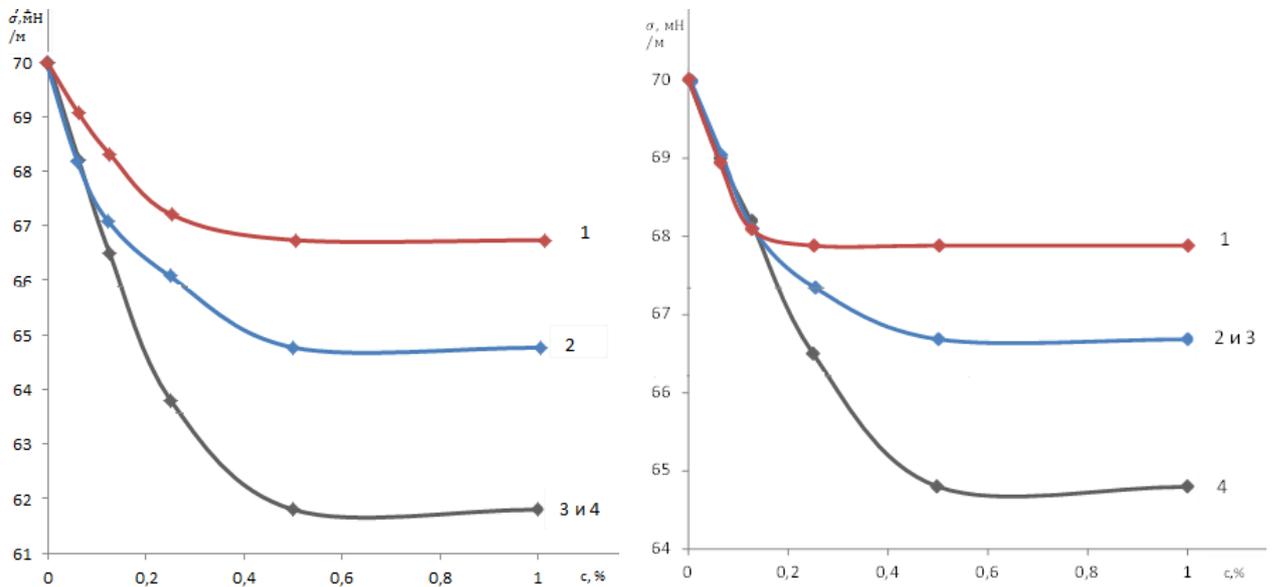


Рис. 82. Изотерма поверхностного натяжения синтезированных мономеров и полимеров:

Δ -мономеров 1-МГФ; 2-ГГФ; 3-ДГФ;

\square - гомополимеров 1'-ПМГФ; 3'-ПДГФ;

\circ -сополимеров СП-1 и СП-2



1- АУК

2-N,N-ДААУК

3-поли-N,N-ДААУК

4-ВА-ДААУК

1- АсК

2'-N,N-ДААсК

3-поли-N,N-ДААсК

4-ВА-ДААсК

Рис. 83. Изотерма поверхностного натяжения синтезированных мономеров и полимеров

На рис.83 представлены изотермы поверхностного натяжения ($T=20^{\circ}\text{C}$): аспарагиновой кислоты ($\sigma=3$ мН/м); ДААсК ($\sigma=5$ мН/м); для полимера (ПДААсК) $[\eta]=0.25$ дл/г (0.1н NaCl, $T=30^{\circ}\text{C}$) значение $\sigma=8$ мН/м. Как видно из рис.83, наиболее ярко выраженными поверхностно-активными свойствами обладает полимер (ПДААсК). Зависимость значений поверхностного натяжения от концентрации исследуемого раствора для аминокислоты ДААКК 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 образовать в воде раствор от опалесцирующего до прозрачного. Область применения – эмульгатор прямых эмульсии, моющее средство (приложение, табл.45). 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, а также изменением ионной силы раствора [201].

VI.5. Комплексообразующие свойства синтезированных полимеров и сополимеров

Актуальность проблемы исследования возможности вступать в реакции комплексообразования водорастворимого полиэлектролита поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты, содержащей свободные карбоксильные группы, с ионами переходных металлов связана не только с технологиями концентрирования и выделения ионов металлов из растворов и водоочистки, но также и с проблемами создания биологических систем. Медь и кобальт называют «металлами жизни», комплексы которых с аминокислотами используют в составе металлоферментов, обеспечивающих нормальный ход огромного числа биохимических реакций, связанных с явлениями кровотока.

Комплексообразующие свойства гомополимера поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (ПДААУК, с ММ=24000), сополимера винилацетата: N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (ВА:ДАУ в соотношении 50:50, ММ=42000), гомополимера поли-N,N-диаллиламиноаспарагиновой кислоты (ПДААсК, с ММ=14000), сополимера винилацетата: N,N-диаллиламиноаспарагиновой кислоты (ВА:ДААсК в соотношении 50:50, ММ=22000), полученных реакцией радикальной полимеризации, были исследованы спектрофотометрическим методом с использованием водных растворов солей низкомолекулярных электролитов

CuSO_4 и CoCl_2 на катионы Cu^{2+} и Co^{2+} , FeCl_3 на катион железа Fe^{+3} , AgNO_3 на катион серебра Ag^+ [202–204].

1. Определение комплексообразующих свойств на катионы Cu^{2+} и Co^{2+}

Комплексообразующие свойства на катионы Cu^{2+} и Co^{2+} в водных растворах проводили исследованием зависимости оптической плотности растворов от длин волн, исследованием зависимости оптической плотности от концентрации реагента (водный раствор полимера).

Исследование зависимости оптической плотности от длин волны проводили приготовлением серии растворов в интервале концентрации солей металлов 0.01–0.1 М, 0.1 –1%-го раствора полимера и раствора комплекса, рН растворов приближали к кислотности раствора комплекса с реагентом (R). В этих условиях были определены максимальные значения длин (λ_{max}) оптической плотности (A) водных растворов и комплекса, где на зависимостях появлялся один пик поглощения. Математическая обработка результатов производилась методом наименьших квадратов (рис.84–87). Как видно из рис.84–87, наиболее максимальные значения λ_{max} находятся в интервале $\lambda_{\text{max}} = 590\text{--}625$ нм для ионов Cu^{2+} и $\lambda_{\text{max}} = 450\text{--}480$ нм для ионов Co^{2+} . Исследование зависимости оптической плотности от концентрации реагента проводили в выбранных оптимальных условиях λ_{max} , рН=const, увеличением концентрации реагента для полноты связывания ионов металлов в исследуемый комплекс. Для этого приготовили серию растворов и определили значения оптической плотности, затем построили график зависимости $D=f(c)$. Зависимости оптической плотности от концентрации водных растворов солей, фиксированных значениях рН среды (2 и 10), а также времени стояния раствора (48 часов) носили линейный характер, что свидетельствует о подчинении анализируемого вещества закону Бугера-Ламберта-Бера [157,205]. Увеличение концентрации полимера в растворе соли приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения, при этом

интенсивность растет с повышением концентрации полимера.

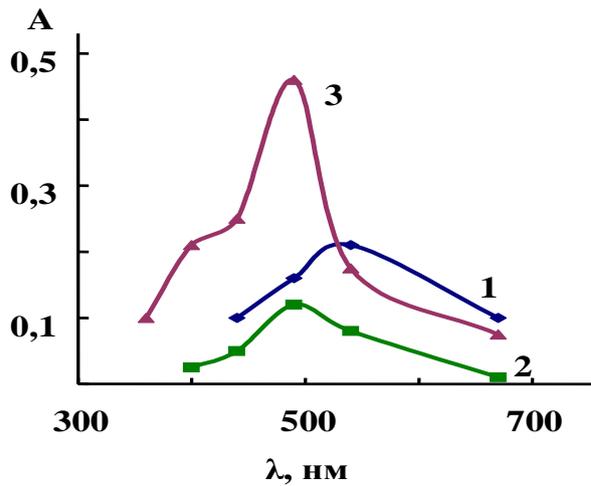


Рис.84.Зависимость оптической плотности раствора от длины волны: 1 – 0,01 М раствор соли кобальта CoCl_2 , 2 – раствор полимера; 3 – раствор комплекса.

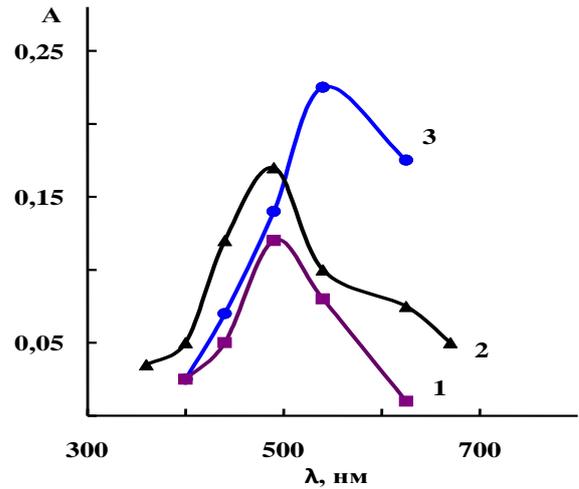


Рис.85.Зависимость оптической плотности раствора от длины волны: 1 – 0,01 М раствор соли меди CuSO_4 ; 2 – раствор полимера; 3 – раствор комплекса.

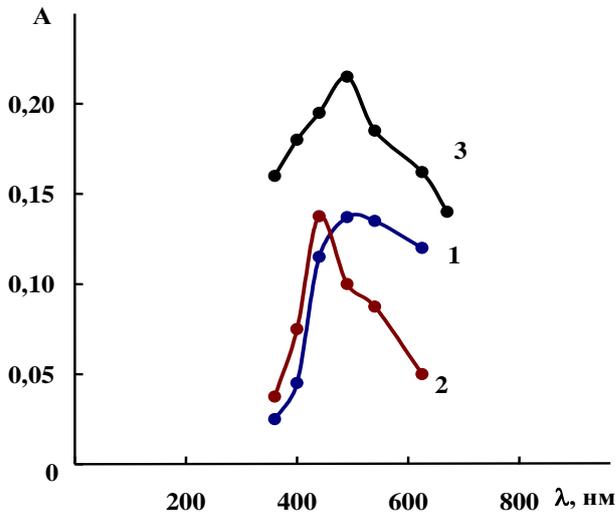


Рис.86.Зависимость оптической плотности раствора от длины волны: 1 – 0,1 М раствор соли кобальта CoCl_2 , 2 – раствор полимера; 3 – раствор комплекса.

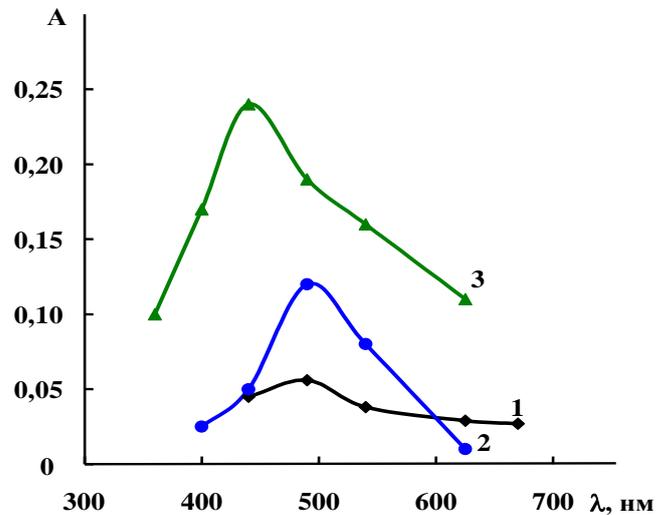


Рис.87. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны: 1 – 0,1 М раствор соли меди CuSO_4 ; 2 – раствор полимера; 3 – раствор комплекса.

Увеличение и некоторое смещение максимума поглощения существенно влияет на полноту связывания ионов металла в комплекс. Дальнейшие исследования зависимости оптической плотности от концентрации водорастворимого полимера проводили в выбранных оптимальных условиях ($\lambda_{\text{max}}=490$ нм для ионов Co^{+2} и $\lambda_{\text{max}}=625$ нм для ионов Cu^{+2} , при pH = 5–6) при увеличении концентрации полимера.

В ходе исследования были определены молярный коэффициент светопоглощения, состав комплекса и константа устойчивости по формуле $\epsilon_{\lambda} = A/C \times l$, где ϵ_{λ} – молярный коэффициент светопоглощения лучей, A – значение оптической плотности, C – концентрация раствора, l – толщина слоя раствора (1 см) [157,205].

Таблица 25

Значение молярного коэффициента поглощения светопоглощения растворами комплексов (pH = 5.8, T = 25°C)

$\epsilon_{\lambda} /$	концентрация растворов		концентрация растворов через 48 часов	
	0.01M раствор CoCl_2	0.1M раствор CoCl_2	0.01M раствор CuSO_4	0.1M раствор CuSO_4
Реагент, 1% водный раствор				
ПДААУК	4500	7600	4200	7300
сополимер ВА:ДААУК	3500	4000	3 450	4000
ПДААУК	2000	6500	2000	6100
сополимер ВА:ДААУК	2000	3000	2000	2800

Как видно из табл. 25и 26, с увеличением концентрации раствора

низкомолекулярного электролита значение молярного коэффициента светопоглощения в комплексе увеличивается, при этом наблюдаем резкое повышение молярного коэффициента светопоглощения для ионов Cu^{+2} при $\text{pH}=10$, что свидетельствует о полном связывании ионов Cu^{+2} .

Таблица 26

Значение молярного коэффициента светопоглощения растворами комплексов при разных значениях pH -среды

$\epsilon_{\lambda} /$	Концентрация растворов при $\text{pH} = 2$, $T = 25^{\circ}\text{C}$		Концентрация растворов при $\text{pH} = 10$, $T = 25^{\circ}\text{C}$	
	0.01M раствор CoCl_2	0.1M раствор CoCl_2	0.01M раствор CuSO_4	0.1M раствор CuSO_4
Реагент, 1% водный раствор				
ПДААУК	4500	5000	2500	3500
сополимер ВА:ДААУК	5000	5000	2500	4000
ПДААУК	1867	2000	2000	4000
сополимер ВА:ДААУК	1877	2500	3200	5000

Состав реагент + ион металла определяли методом «насыщения». Сущность метода заключается в установлении зависимости величины D от концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации второго компонента и наоборот. Как видно из рис. 88,89, точка излома на кривой отвечает отношению стехиометрических коэффициентов, которое равно отношению стехиометрических концентраций реагирующих веществ в точке X т.э. – абсциссе точки эквивалентности. Для комплексообразования раствора соли требуется количество реагента, равное значению на оси абсцисс,

соответствующее точке перегиба. Это минимальное количество реагента, необходимое для полного связывания определяемого иона металла в комплекс.

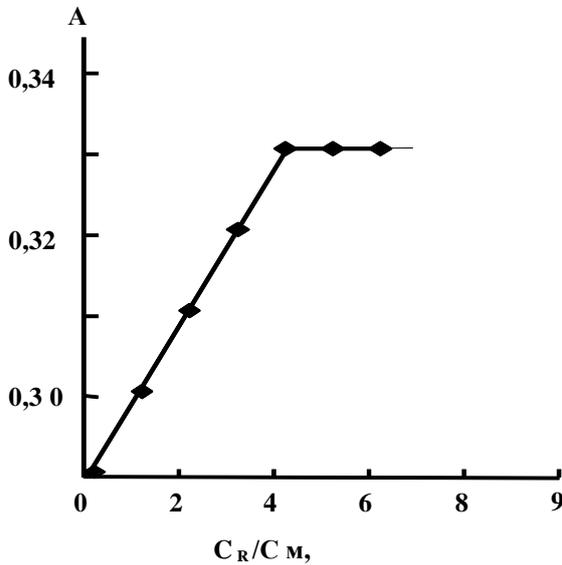


Рис.88. Зависимость оптической плотности растворов комплекса от состава для 0.01М раствора $CoCl_2$

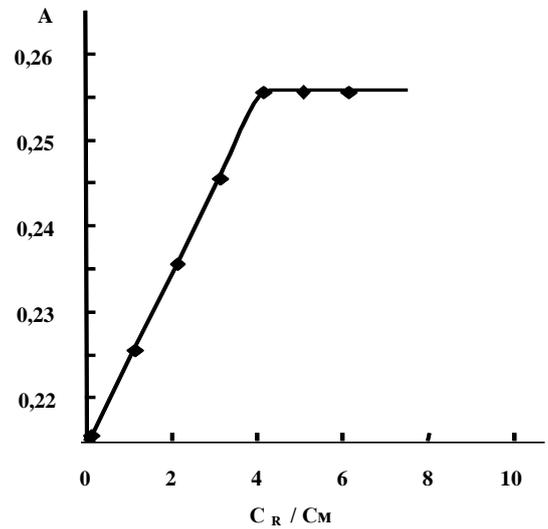


Рис.89. Зависимость оптической плотности растворов комплекса от состава для 0.01М раствора $CuSO_4$

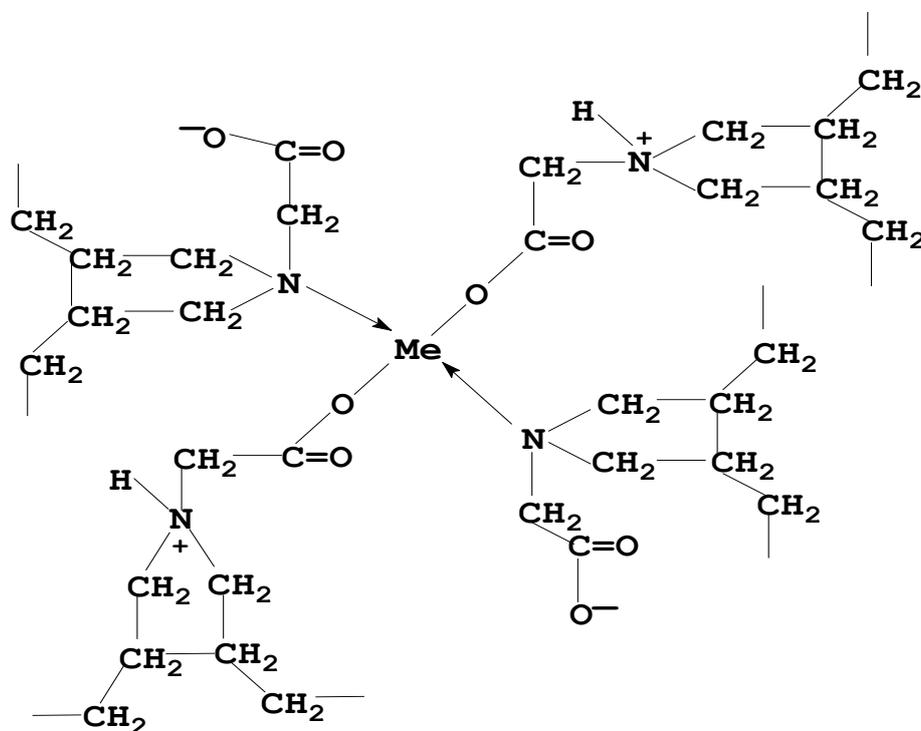
Зависимость оптической плотности от состава серии растворов при длине волны изобестической точки выражается двумя линиями (рис. 88,89), точка пересечения которых определяет состав комплекса. Абсцисса точки пересечения [157] для системы $M+nR=MR_n$; $mM+R=MmR$

$C_R / C_M = n / m = 4$, откуда следует, что соотношение состав металл: реагент = 1:4. Известно, что если комплекс не очень прочный, то изобестическая точка наблюдается нечетко, и определить по кривым светопоглощения становится более сложным. Как видно из рис. 88, 89 с увеличением концентрации реагента во всех рассмотренных случаях оптическая плотность растет до определенных значений, далее остается постоянной величиной, что свидетельствует об образовании устойчивого комплекса, характерного

для состава прочных многоядерных комплексных и хелатных соединений.

В работах [206, 207] авторами показано, что при исследовании комплексообразующих свойств аминокислот (L- глутамин, β -аланин, серин, глицин) с ионами Cu^{+2} в водном растворе были получены комплексы, где величина соотношения металл: лиганд варьировалось до 1:6.

Для дальнейшего изучения комплекса ПДААУК с Cu^{+2} и комплекса ПДААУК с Co^{+2} продукт взаимодействия был выделен в твердом виде осаждением его из водного раствора в десятикратный избыток ацетона [205]. Высушенный осадок представляет собой твердое вещество серо-зеленого цвета в случае с Cu^{+2} и светло-сиреневого цвета в случае с Co^{+2} . Образованные комплексные соединения хорошо растворялись в воде, в связи с чем можно предположить, что каждый двухвалентный ион металла, взаимодействуя с двумя свободными карбоксильными группами полимера, образует комплексное соединение с хелатными связями, что характерно для d- элементов (Схема 9).



где Me – Cu, Co

Схема 9

ИК–спектры выделенного и высушенного продукта снимались на таблетках KBr. Сравнение ИК–спектра продукта взаимодействия со спектром ПДААУК показывает, что ПДААУК в основном строение полимера не претерпевает существенных изменений, однако наблюдается некоторое смещение полос поглощения. Спектр ПДААУК (рис.90) содержит все полосы, характерные для замещенного пирролидинового цикла. Кроме того, интенсивная полоса 1578 см^{-1} принадлежит карбоксилат-аниону, а слабые полосы в области $2630\text{--}40\text{ см}^{-1}$ относятся к аммониевому катиону. Широкая интенсивная полоса в области 3440 см^{-1} указывает на присутствие в образце небольшого количества воды.

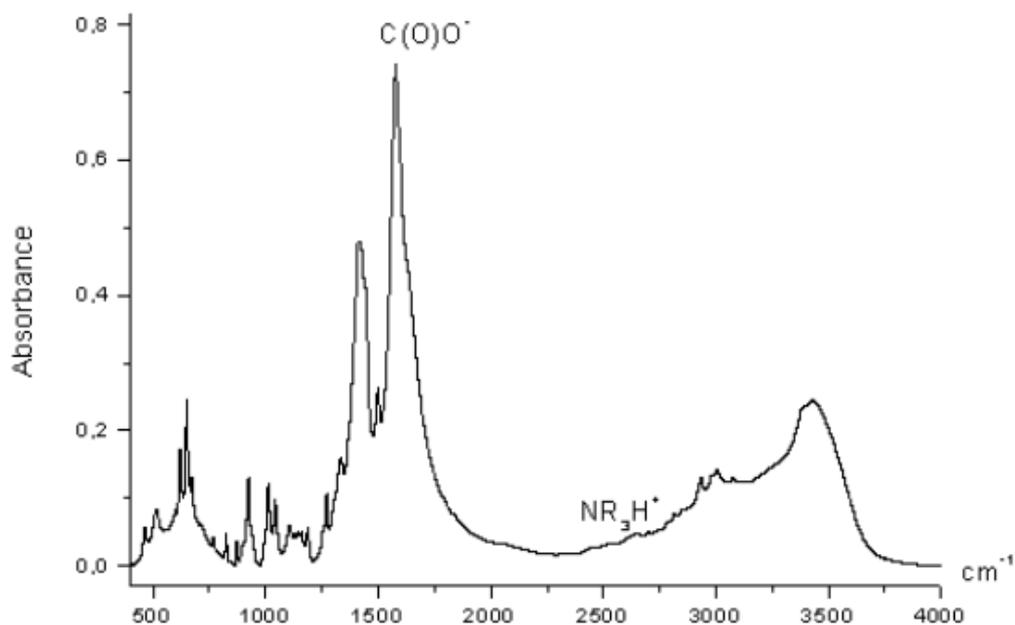


Рис.90. ИК–спектр ПДААУК – т.KBr

На ИК–спектре выделенного комплекса ПДААУК с Cu^{+2} слабо проявляется ион SO_4^{-2} в области $1100\text{--}1050\text{ см}^{-1}$, интенсивная полоса 1578 см^{-1} , которая принадлежит карбоксилат аниону смещена в область полосы 1630 см^{-1} и имеет достаточно высокую интенсивность и сложный

контур, что свидетельствует о взаимодействии ионов Cu^{+2} с молекулами полимера (рис.91)

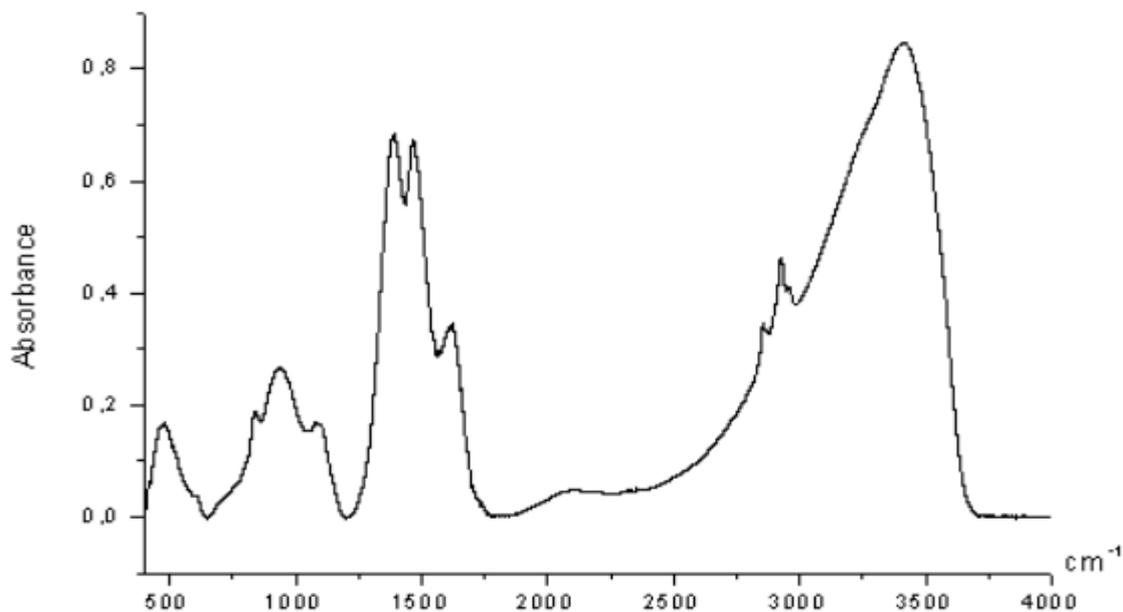


Рис.91. ИК-спектр выделенного комплекса ПДААУК с Cu^{+2} – т.КВr

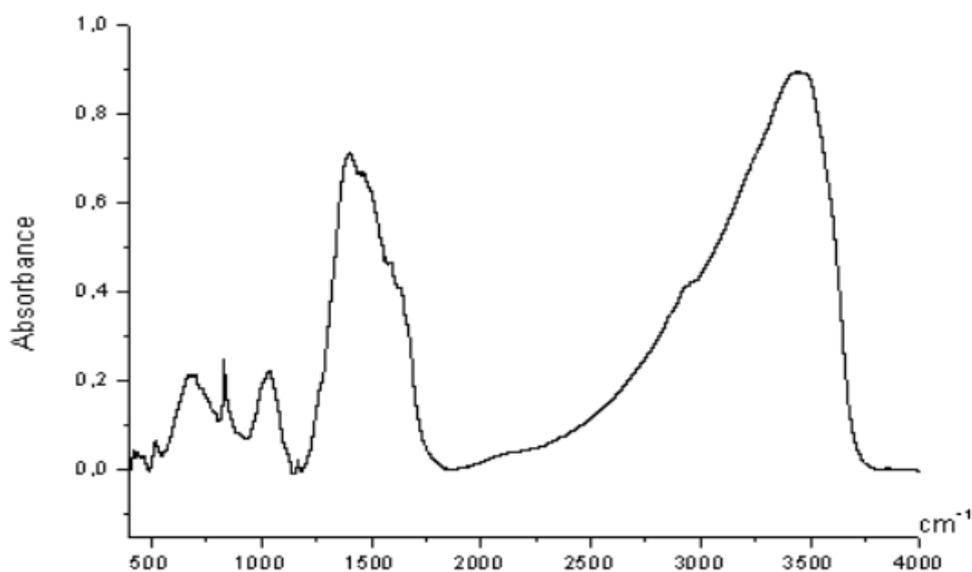


Рис.92. ИК-спектр выделенного комплекса ПДААУК с Co^{+2} – т.КВr

Спектр комплекса ПДААУК с Co^{+2} почти идентичен спектру комплекса ПДААУК с Cu^{+2} в области поглощения карбоксилат-иона, однако

наблюдается нарушение относительных интенсивностей полос в области $1700\text{--}1350\text{ см}^{-1}$. Кроме того заметно изменение в области $1000\text{--}100\text{ см}^{-1}$, что указывает на образование комплекса за счет взаимодействия карбоксильных групп с ионами кобальта (рис.92).

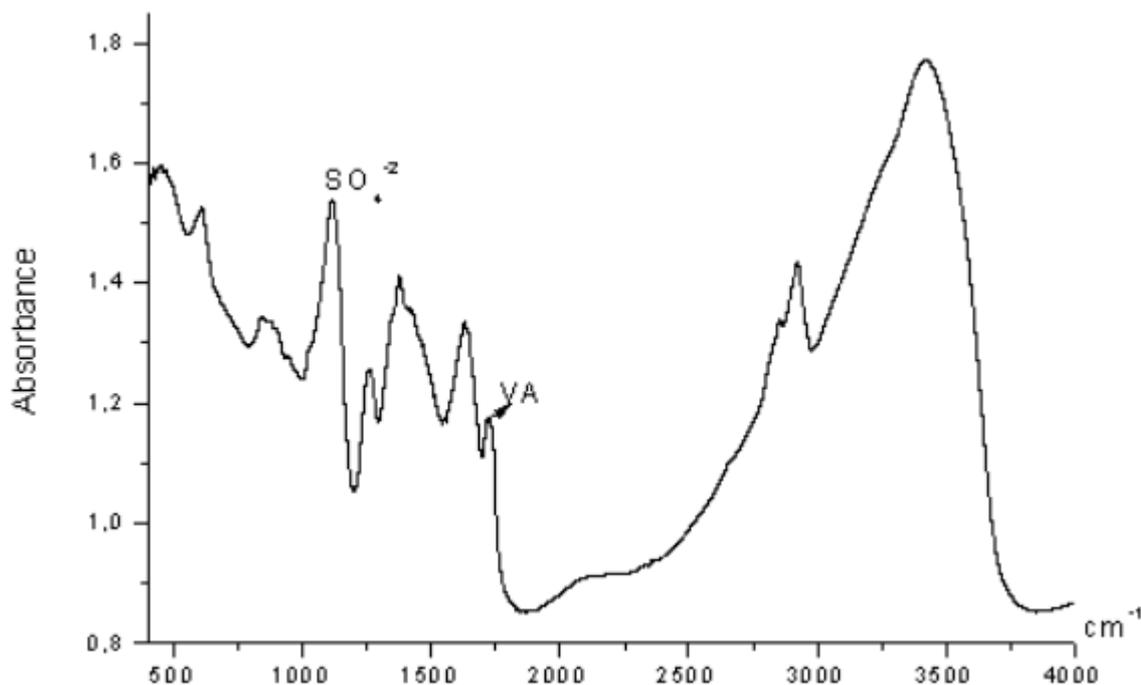


Рис.93. ИК– спектр выделенного комплекса сополимера ВА:ДААУК с Cu^{+2}

В ИК–спектре сополимера ВА:ДААУК отчетливо проявляется ион SO_4^{-2} , полоса от ацетатной группы ВА находится на своем обычном месте 1725 см^{-1} (рис.93), правда, эта полоса широкая и имеет плечо на 1710 см^{-1} , где обычно лежат $\text{C}=\text{O}$ от карбоксилатных групп. Т.е. нельзя исключить, что карбоксилат ион в ПДААУК получил протон и превратился в карбоксильную группу, а SO_4^{-2} стал противоионом аммониевому катиону. При этом соседнее звено ВА уже не делокализовано, как это было в сополимере, и его полоса сдвигается на свое обычное место. Однако вторая полоса от ацетат -иона – 1376 см^{-1} в спектре присутствует. Образец содержит большое количество воды (3425 и 1630 см^{-1}), полоса 1630 (НОН) имеет

достаточно высокую интенсивность и сложный контур, т.е. возможно, под нее попадает полоса от карбоксилат-иона, но и в этом случае ацетат-ион от претерпел сильные структурные и электронные преобразования по сравнению спектром сополимера (полоса от иона была 1584 см^{-1}).

На ИК-спектре рис.94 выделенного комплекса сополимера ВА:ДААУК с Co^{+2} видно, что хлорида кобальта мы не увидим. Но ацетат-ион в этом случае проявляется как в спектре ПДААУК (1588 и 1388 см^{-1}). Полоса от ВА проявляется в виде едва заметного перегиба 1718 см^{-1} .

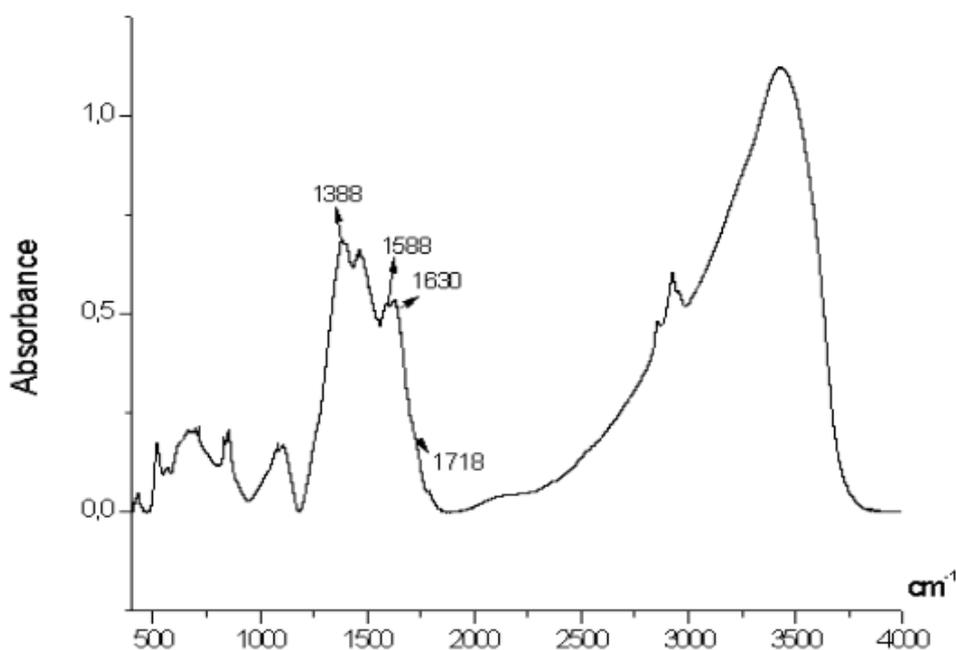


Рис.94. ИК- спектр выделенного комплекса сополимера ВА:ДААУК с Co^{+2}

ПДААсК и сополимер ВА:ДААсК образовывали с катионами Cu^{+2} и Co^{+2} осадки, которые растворялись только под действием неорганических кислот. Для определения количества катиона металла, образующего комплекс, строили калибровочный график [159] и определяли концентрацию металла в комплексе.

2.Определение комплексообразующих свойств на катионы Fe^{+3}

Комплексообразующие свойства были исследованы с полученными нами гомополимерами поли-N,N-диаллиламиноуксусная кислота (ПДААУК) [$\eta_{прив.} = 0.35$ дл/г] на основе N,N-диаллиламиноуксусной кислоты, гомополимера поли-N,N-диаллиласпарагиновой кислоты (ПДААсК) [$\eta_{пр} = 0.25$ дл/г] и сополимера [$\eta_{пр} = 0.77$ дл/г] на основе основе N,N-диаллиламиноуксусной кислоты и винилацетата (взятой в соотношении (1моль:1моль) и сополимера [$\eta_{пр} = 0.57$ дл/г] на основе основе N,N-диаллиламиноаспарагиновой кислоты и винилацетата (взятым в соотношении (1моль:1моль)) реакцией радикальной полимеризации. Концентрацию иона Fe^{+3} в комплексе и ее массовую долю считали по формуле:

$$C_{Fe} = m_{Fe} / V \times Ar_{Fe}; \quad \varepsilon = A / C_{Fe} \times l ; m_{Fe} = C_{p-ра} V_T Ar_{Fe} / 1000;$$

$$\omega (Fe) = C_{p-ра} V_T Ar_{Fe} / g \times 10 ,$$

где m_{Fe} -масса Fe в г., $C_{p-ра}$ – концентрация оттитрованного $FeCl_3$;

V_T = объем титра роданида калия KCNS; $Ar_{Fe} = 56$ г/ моль; l = толщина слоя раствора; V = объем раствора комплекса;

C_{Fe} = концентрация иона железа в комплексе. В табл. 27 представлены значения массовой доли Fe в комплексе.

Таблица 27

Содержание массовой доли Fe в комплексе

(со)полимер	массовая доля Fe в комплексе, $w(Fe)$ в %
ПДААУК	8,5
ПДААсК	16,8
ВА:ДААУК	7.5
ВА:ДААсК	9,52

Из табл.27 видно, что гомополимеры обладают более высокой комплексообразующей способностью.

3. Определение комплексообразующих свойств на катионы Ag^+

Комплексообразующие свойства водорастворимых (со)гомополимеров на ион Ag^+ определяли методом Гей-Люссака [159]. Готовили 25 мл слабоазотнокислого раствора, содержащей 200 мг Ag^+ и к этому раствору добавляли 1% водный раствор (со)полимера до появления осадка. Осадок отделяли, сушили до постоянного веса, затем полученный осадок растворяли азотной кислотой, раствор разбавляли до 100 мл дистиллированной водой и титровали 0.1 н раствором хлорида натрия $NaCl$. Согласно методики 1мл 0.1н раствора хлорида натрия $NaCl$ соответствует 10.79 мг серебра. Этот старый безиндикаторный способ дает погрешность до 0.05 %. В табл. 28 представлены результаты титрования.

Таблица 28

Содержание серебра в комплексе

(со)полимер	массовая доля Ag в комплексе, $w(Ag)$ в %
ПДААУК	13,48
ПДААсК	24,28
ВА:ДААУК	0,54
ВА:ДААсК	1, 075

Как видно из табл. 28, комплексообразующие свойства у ПДААсК и сополимера ВА: ДААсК несколько выше, чем у полимера ПДААУК и сополимера ВА:ДААУК. Увеличение длины алкильного заместителя, а также наличие двух карбоксильных групп в молекуле полимера способствует увеличению адсорбирующих свойств водорастворимых (со) полимеров. Т.о., анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что синтезированные водорастворимые полиэлектролиты поли-N,N-диаллиламинокарбоновые кислоты обладают достаточно высокими комплексообразующими свойствами на катионы металлов переходной

валентности. Установлена возможность регулирования процесса комплексообразования поли-N,N-диаллиламинокарбоновых кислот в широком интервале изменения концентрации низкомолекулярных электролитов и внешних условий.

ГЛАВА VII. КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ N,N- ДИАЛЛИЛАМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В настоящее время наблюдается повышенный интерес исследователей к получению новых полимерных нанокомпозитных материалов с улучшенными физико-химическими и физико-механическими свойствами на основе полимеров и слоистых силикатных материалов, в частности монтмориллонита (ММТ). Создание нанокомпозитов осложняется плохой совместимостью органических и неорганических составляющих, а также необходимостью подбора оптимальных условий диспергирования силикатного наполнителя. Ранее предпринималась попытка решения этой проблемы путем модифицирования глины введением в ее структуру ПАВ, в частности, четвертичных аммониевых соединений с разными длинами N-алкильного заместителя [63–67,75–89]. Такие органоглины позволяют разрушить агломераты, образованные в результате слипания отдельных кристаллитов слоевого силиката. Адсорбция ПАВ способствует повышению гидрофобности глины, тем самым улучшая проникновение макромолекул полимера в межплоскостные пространства. Анализ литературных данных показывает, что в работах [100–111], посвященных проблеме получения нанокомпозитов на основе различных видов полярных полимеров (полиэфиров, полиамидов и других) и монтмориллонита, модифицированного четвертичными аммониевыми основаниями, наблюдается возможность получения интеркалированной и эксфолиированной структур. В случае использования полиолефинов успехи в получении нанокомпозитов являются более скромными [93–96].

В связи с этим целью нашей работы являлось получение модифицированного монтмориллонита натриевой формы с использованием N,N-диаллиламинокарбонных кислот, структурно отличающегося от ранее исследованных видов четвертичных аммониевых оснований

[148–150,165–168], и исследование влияния наночастиц слоистых силикатов на свойства и структуру нанокомпозитов на основе полипропилена.

VII. 1. Нанокомпозитные материалы на основе N,N-диаллил-аминоэтановой кислоты

Радикальную полимеризацию N,N-диаллиламиноэтановой кислоты осуществляли в водных растворах в условиях радикального иницирования.

Проведение реакции полимеризации без инициаторов радикального характера показало, что реакция в этом случае практически не протекает. Результаты полимеризации представлены в табл.29.

Таблица 29

Результаты реакции радикальной полимеризации N,N -диаллиламиноэтановой кислоты

мономер, [M]=2 моль/л	инициатор [I]= 5×10^{-3} моль/л	среда полимеризации	температура, °C	выход, %	привед. вязкость [η] ,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	-

Как видно из таблицы 29, наиболее высокие значения приведенной вязкости были получены в водном растворе в присутствии в качестве инициатора ПСА при температуре 75⁰С.

Химическое строение синтезированной поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты установлено на основе данных ¹³С –ЯМР-спектра и ИК–спектротомии (рис. 13, рис. 90). Как видно из рис.90, ИК–спектр образца ПДААУК содержит все полосы, характерные для замещенного пирролидинового цикла. Кроме того, интенсивная полоса 1578 см⁻¹ принадлежит карбоксилат аниону, а слабые полосы в области 2630–2640 см⁻¹ относятся к аммониевому катиону. Широкая интенсивная полоса в области 3666–3540 см⁻¹ указывает на присутствие в образце небольшого количества

воды. Наличие в циклолинейной структуре полимерной цепи положительно заряженного атома азота позволит создать нанокомпозит с выраженными гидрофобными свойствами системы Na^+ -ММТ-ПДААУК.

Нанокомпозиты получали введением в реакцию радикальной полимеризации ДААУК при достижении полного диспергирования натриевой формы монтмориллонита (0.3%–3.0% от массы мономера) в присутствии радикального инициатора персульфата аммония $[\text{ПСА}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л (табл.29). Выход и приведенная вязкость нанокомпозитных материалов повышается с увеличением доли добавляемого ММТ вплоть до твердых конгломератов – слишком твердых образцов, которые не мельчилось даже вибрмельницей. Добавление ММТ свыше 3.0% от массы мономера приводило к образованию непрозрачных растворов.

На рис.95 приведен ИК– спектр ДААУК+монтмориллонит (ММТ) (2 моль мономера+3.0% ММТ от массы мономера).

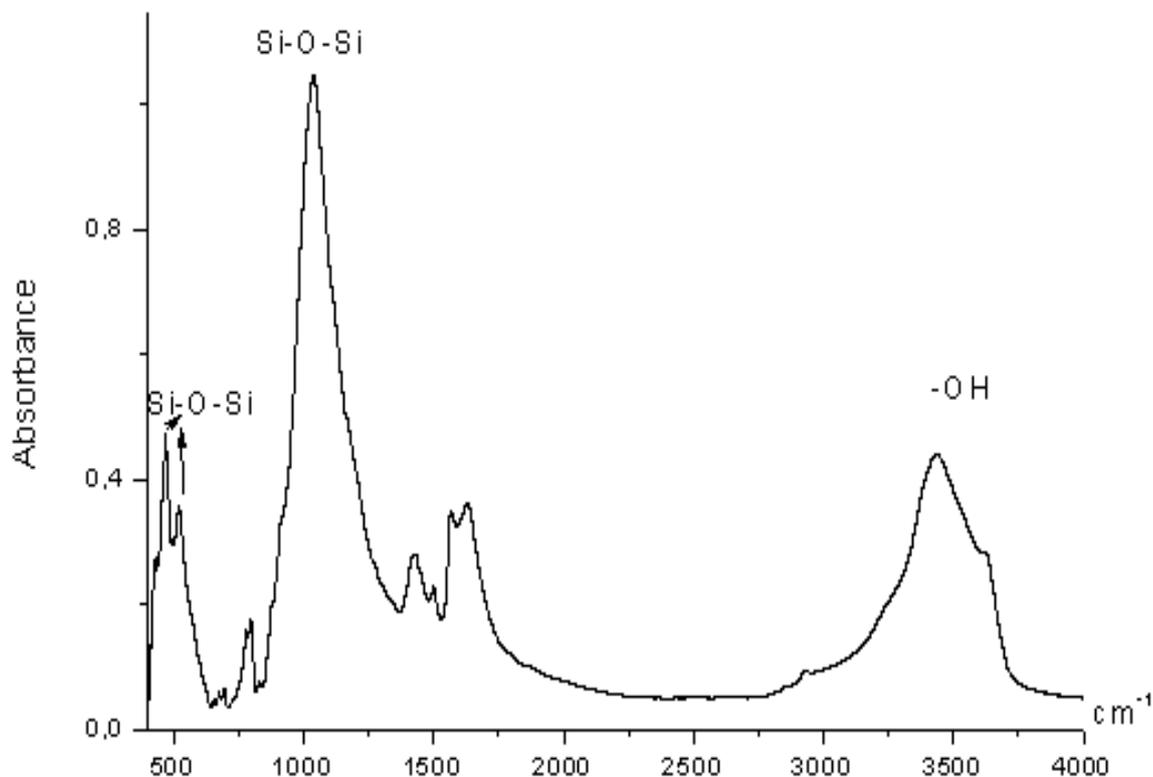


Рис.95. ИК– спектр нанокомпозита ДААУК + (ММТ) (2 моль мономера+3% ММТ от массы мономера); KBr

Наличие очень интенсивной полосы 1038 см^{-1} (Si-O-Si) и полос средней интенсивности в области $516\text{--}470\text{ см}^{-1}$ (Si-O-Si \square), характерных для спектров любого силиката, 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 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 $2630\text{--}2640\text{ см}^{-1}$ от аммонийного катиона. Достаточно интенсивная полоса поглощения в области 3450 см^{-1} вызвана присутствием остаточной влаги ОН- групп ММТ и ОН- групп силиката (3626 см^{-1}). По соотношению интенсивностей этих полос и полос в области поглощения ПДААУК, в образце действительно выдержано соотношение ДААУК+ММТ (2 моль мономера+3.0% ММТ от массы мономера) рис 96.

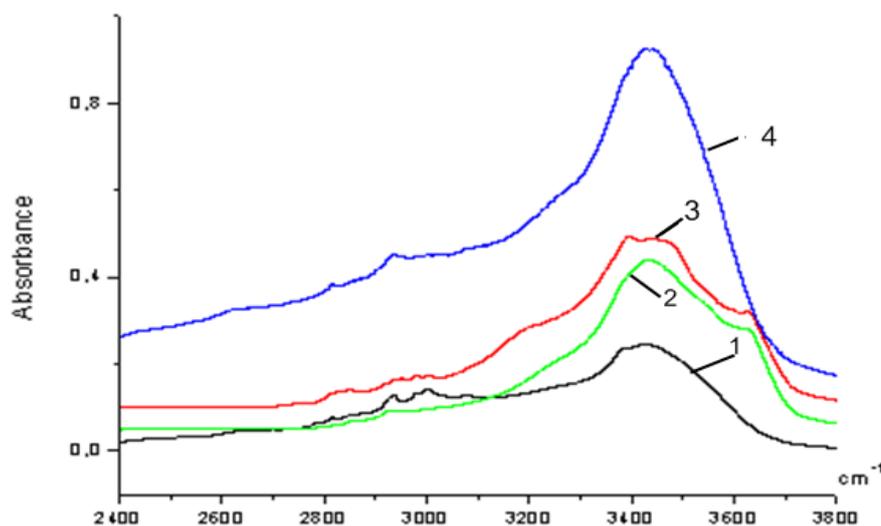


Рис.96. Сравнение ИК- спектров в области поглощения О-Н и N-H связей: 1-ПДААУК; 2 - ДААУК+ММТ (2 моль мономера+0.3% ММТ от массы мономера); 3 - ДААУК+ММТ (2 моль мономера+3% ММТ от массы мономера); 4- ДААУК+ММТ (2 моль мономера+ более 3% ММТ от массы мономера)

При этом можно предположить, что заряд на атоме азота циклолинейного полимера частично погашается за счет увеличения концентрации отрицательно заряженной гидроксильной OH^- - группы, которая зависит от введенного количества ММТ, а карбоксилат-анион сменил связанный с ним катион, на неорганический катион из ММТ. 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.

На рис.97 представлены кривые ТГА, ДТА, ДТГ для образцов: ПДААУК (рис.97а) ; наноккомпозит ДААУК+0.3%ММТ(от массы мономера) (рис.97б); наноккомпозит ДААУК+3%ММТ(от массы мономера) (рис.97в).

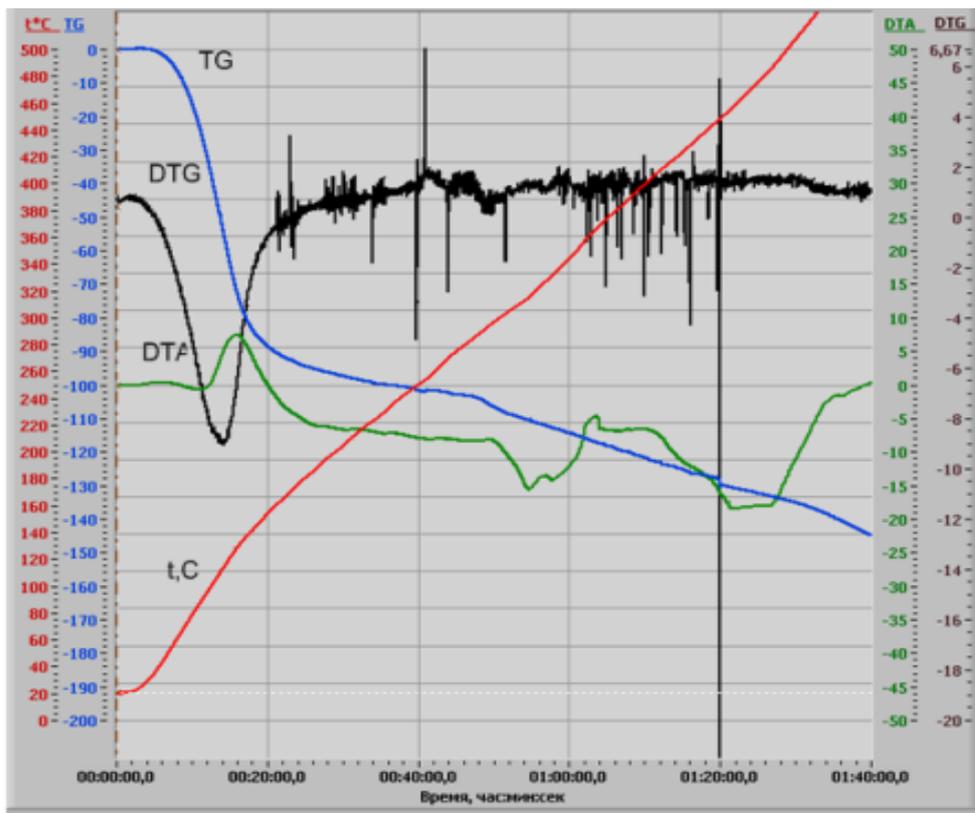


Рис.97а. Кривые ТГ, ДТА, ДТГ – поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты

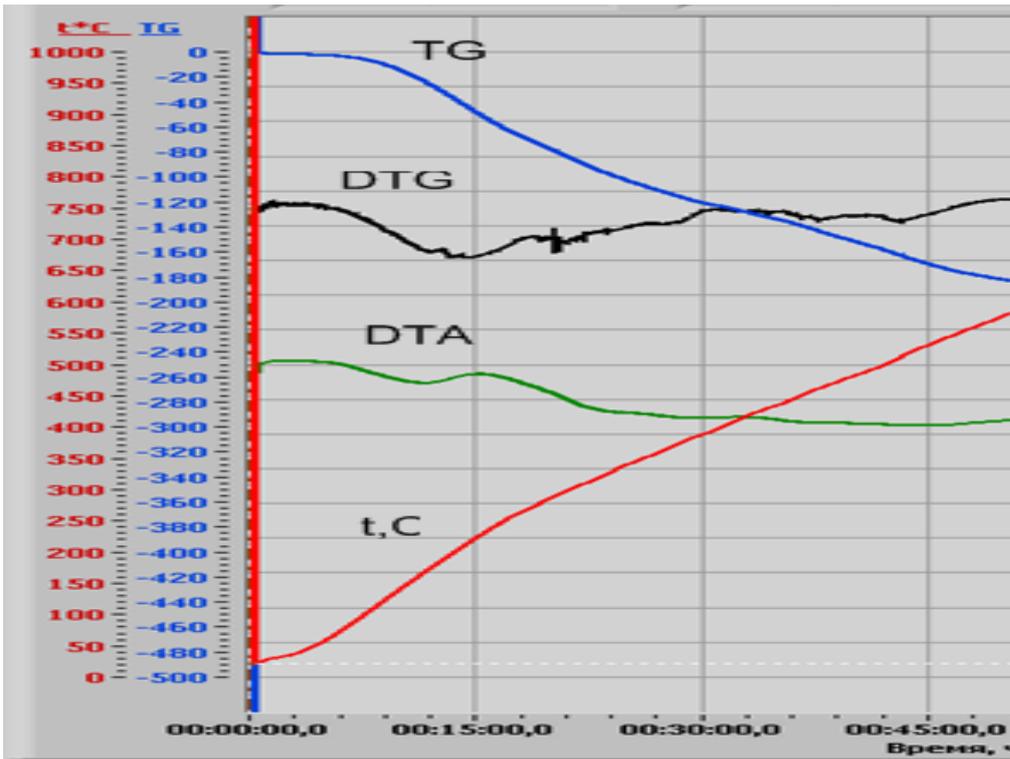


Рис.97б. Кривые ТГ, ДТА, ДТГ – нанокompозита ДААУК+0.3%ММТ (от массы мономера);

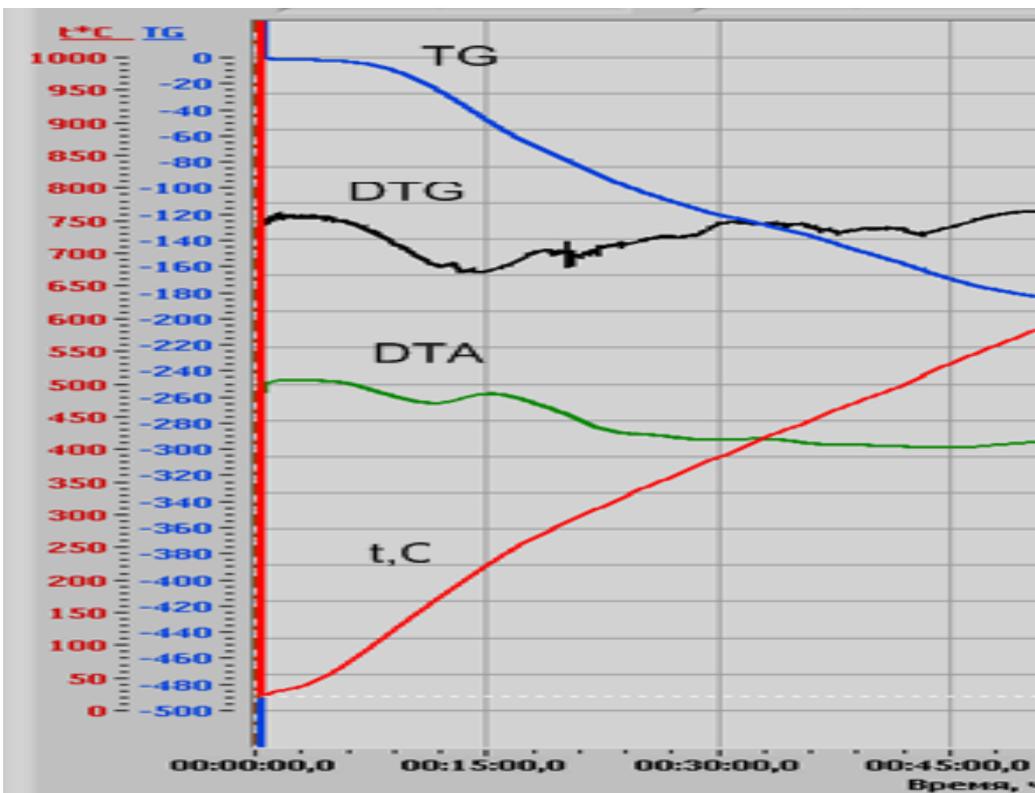


Рис.97в. Кривые ТГ, ДТА, ДТГ –нанокompозита ДААУК+3%ММТ(от массы мономера)

Потеря массы наблюдается уже при 45–55⁰С и заканчивается около 140⁰С, при этом потеря массы достигает около 50%, что мы объясняем удалением сорбционной и кристаллизационной воды. В диапазоне температур 200–310⁰С наблюдается интенсивное декарбоксилирование полимерной составляющей нанокомпозита, что сопровождается выделением диоксида углерода. Непрерывная функция кривой DTG указывает на бурное выделение газообразных продуктов в этом температурном диапазоне. В целом процесс термического разрушения нанокомпозита можно условно разделить на три стадии: для образца нанокомпозита ДААУК + (ММТ) (2 моль мономера+0.3% ММТ от массы мономера) (рис.97б) первая стадия наблюдается в температурном диапазоне 100–155⁰С, и она связана с процессом дегидроксилирования при атоме азота, отщеплением химически связанной с атомом азота молекул воды и удалением кристаллизационной адсорбированной воды ММТ. При температурах 240–340⁰С имеет место процесс декарбоксилирования, связанный с термическим разложением полимерного составляющего нанокомпозита с образованием вторичной структуры. Вторая стадия разрушения материала наблюдается при температурах 400–500⁰С, что связано с деструкцией вторичной структуры. На третьей стадии (невыраженной четко) завершается процесс разрушения вторичной структуры. Для образца нанокомпозит ДААУК+3%ММТ(от массы мономера) (рис.97с) процессы протекают аналогичным образом, и наблюдаются все три стадии в более высоком температурном диапазоне, что указывает на формирование термически более устойчивого нанокомпозита. Таким образом, можно утверждать, что синтезированные нанокомпозиты 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. Проведённые ранее исследования [208] показали, что ПДААУК и синтезированные нанокompозиты 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 не токсичными веществами. Гомополимер ПДААУК и синтезированные 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.

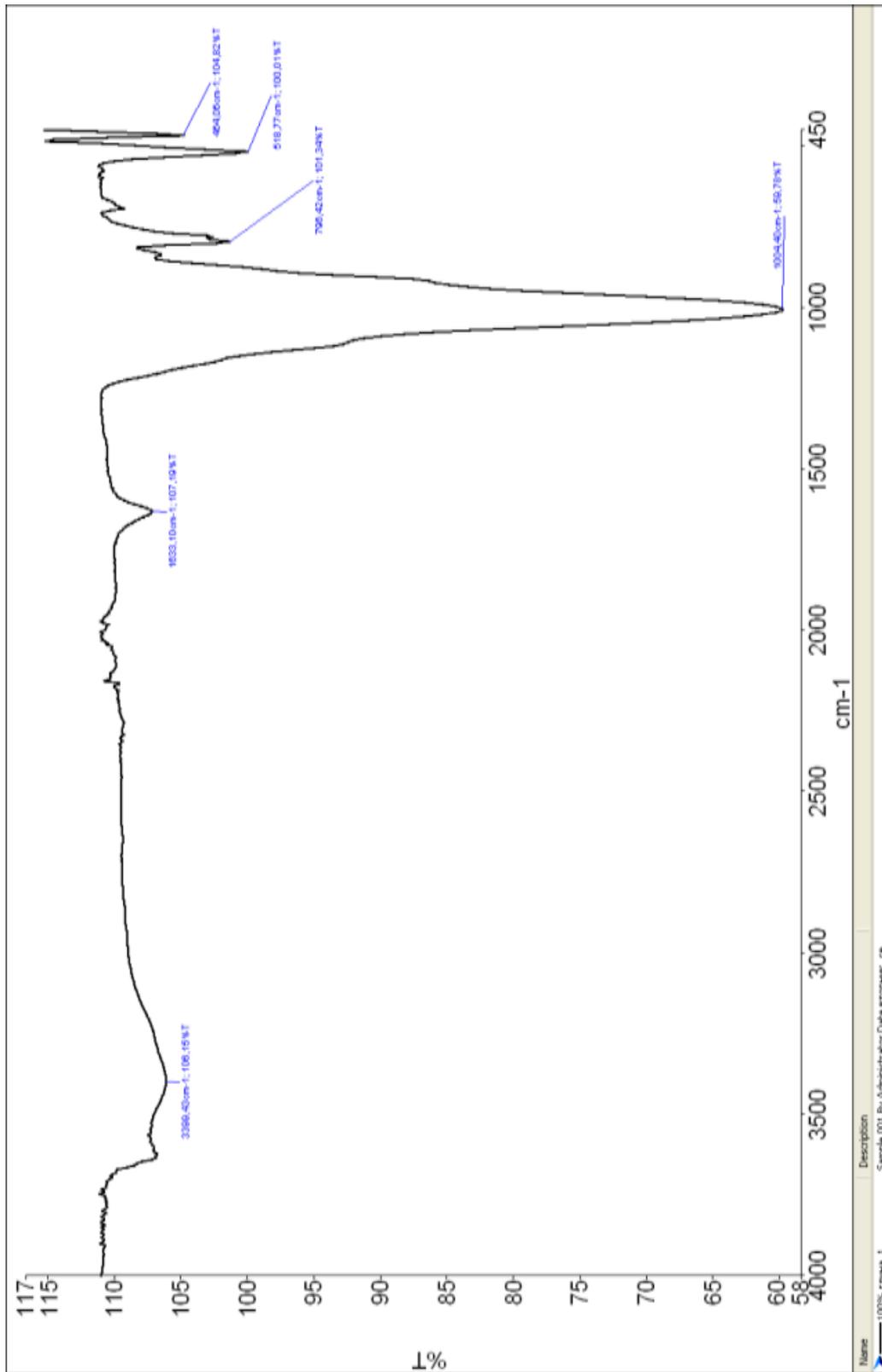
VII. 2. Нанокompозитные материалы на основе полипропилена и N,N-диаллиламинокарбоновых кислот

Ранее было установлено, что для формирования интерколированной и эксфолированной структур органоглины необходимо использование катионогенного модификатора с не менее чем 16 – 18 группами CH_2 в основной жирно-алифатической цепи [63,64,86] при оптимальной концентрации 25–75% масс.% от катионной обменной емкости (КОЕ) глины. При этом удалось достичь повышения модуля упругости ПЭ на 50%, предела прочности на 20%, возрастания барьерных свойств нанокompозитов [96], повышения модуля упругости ПЭ на 75% [97,98]. Авторами [98–111] отмечено, что использование слоистого наполнителя в качестве антипирена значительно уменьшает (на 30–50%) скорость тепловыделения при горении нанокompозитов относительно ненаполненного полиолефина.

Структура использованных нами модификаторов (ДААУК и ДААКК) Na^+ -ММТ принадлежат к одному классу химических соединений, отличается длиной N-алкильного заместителя и по своей структуре 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 Na^+ -ММТ (рис.98) присутствуют характерные полосы поглощения 3635 и 3400 см^{-1} свободной и ассоциированной формы Si-OH, 1635 см^{-1} (деформационные колебания адсорбированных молекул H_2O), широкая полоса поглощения в области 970–1100 см^{-1} , относящаяся к группам Si-OH и фрагментам Si-O-Si. Практически отсутствуют полосы поглощения в области 1374–1453 см^{-1} характерные для карбонатной группы.

В ИК-спектре модифицированной органоглины Na^+ -ММТ-ДААУК (рис.99) наблюдаются некоторое смещение характерных полос поглощения для свободной и ассоциированной формы Si-OH, (деформационных колебаний адсорбированных молекул H_2O), широкой полосы поглощения в области, относящейся к группам Si-OH и фрагментам Si-O-Si. Появляется интенсивная полоса поглощения в области 1453 -1460 см^{-1} характерная для валентных колебаний NH и $-\text{COO}^-$ карбоксильной группы. Наличие полярной $-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ концевой группы в ДААУК способствует проникновению в межслоевое пространство слоистого силиката, возможно, что карбоксилат анион сменил связанный с ним катион на неорганический катион из Na^+ -ММТ. На это же указывает и практически полное исчезновение полосы 2630-2640 см^{-1} от аммонийного катиона (рис.90). Достаточно интенсивная полоса поглощения в области 3450 см^{-1} вызвана присутствием остаточной влаги, OH- групп Na^+ -ММТ и OH-групп силиката (3626 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 Na^+ -ММТ, за счет чего органоглина приобретает гидрофобные свойства.

Рис.98. ИК-спектр Na⁺-ММТ

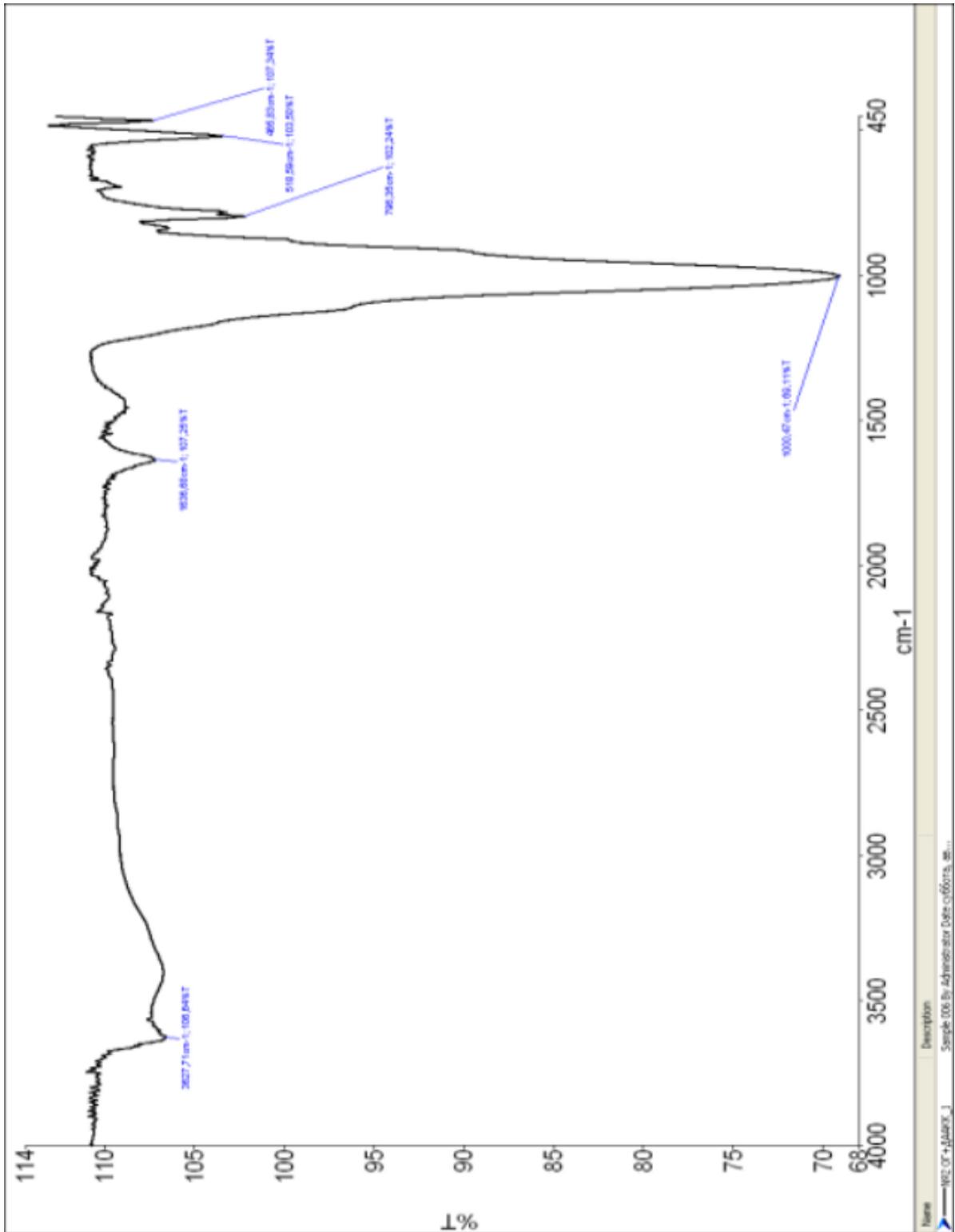


Рис.99. ИК–спектр модифицированной органоглины : Na⁺-MMT–ДААУК

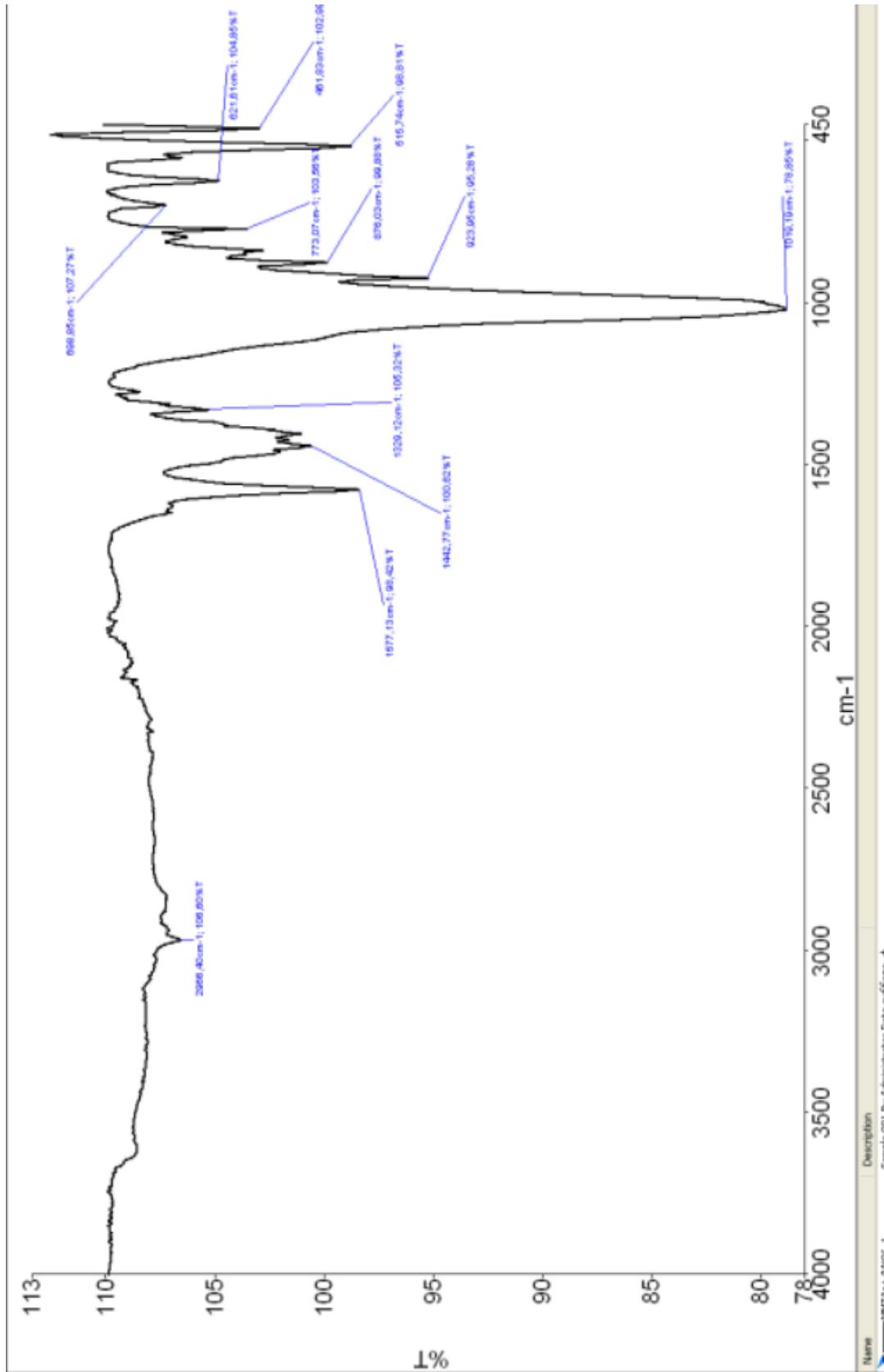


Рис.100. ИК-спектр модифицированной органоглины : Na⁺-ММТ-ДААКК

В ИК–спектре модифицированной органоглины Na^+ -ММТ–ДААКК (рис.100) наблюдается появление интенсивной полосы поглощения в области $1329\text{--}1577\text{см}^{-1}$ вызванной деформационными колебаниями метиленовых групп, характерными для длинноалкильного заместителя. Эти предположения были подтверждены методами РСА.

На рис.101,102 представлены дифрактограммы композитов с 5 мас.% органоглины, модифицированной Na^+ -ММТ, содержащего N,N-диаллиламинокарбоновые кислоты и чистый ППС. Из рис.101а, 102б видно, что для композита ППС с 5 мас.% органоглины свойственно формирование интеркалированной структуры $2\Theta=18,53^\circ$ ($d_{001}=4,63$), $2\Theta=25,31^\circ$ ($d_{001}=3,51$), $2\Theta=26,65^\circ$ ($d_{001}=3,34$).

Результаты РСА подтверждаются снимками СЭМ (рис.103). Сравнивая снимки, (рис.103) можно заметить, что частицы глины гомогенно распределены в полимерной матрице в виде маленьких тактоид (рис.103г). Расстояние между слоями глины в нанокompозите увеличилось на $2,3\text{Å}$ 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.

В табл.30,31 представлены механические характеристики для композитов с различным содержанием органоглины.

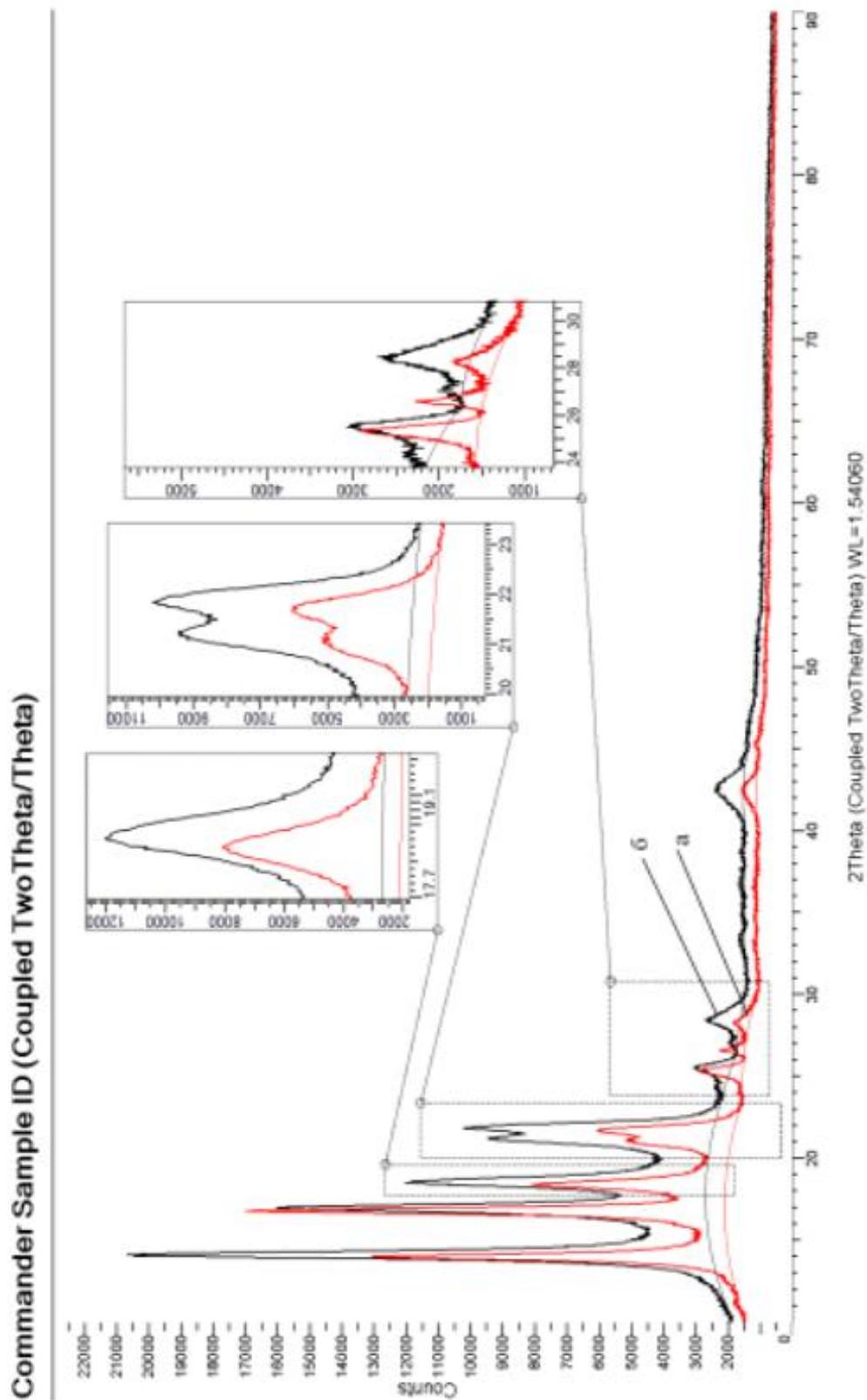


Рис.101. Дифрактограммы, полученные для композита с 5 мас.% органоглины Na⁺-ММТ, содержащего ДААУК (а), чистого ППС (б)

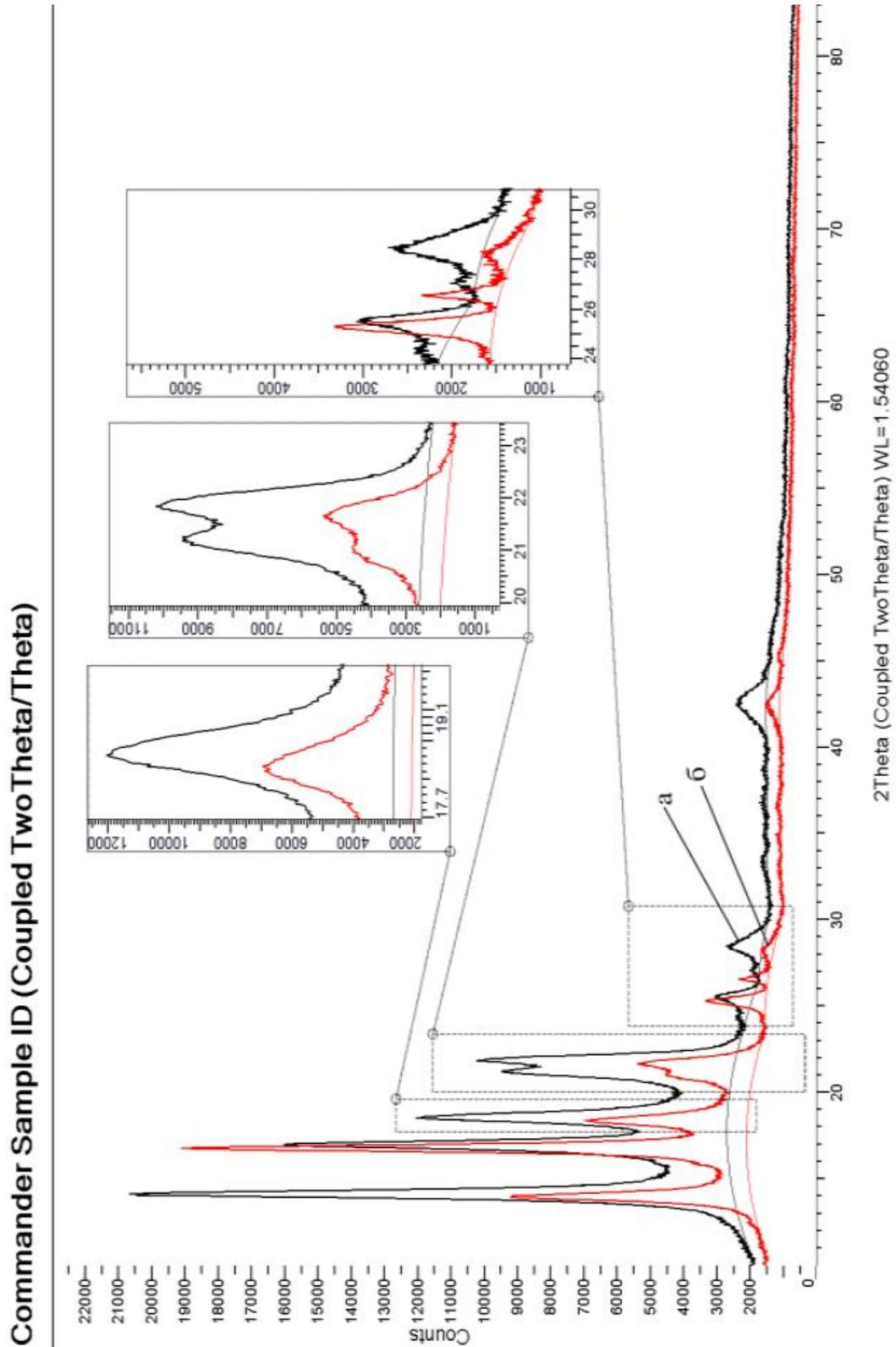
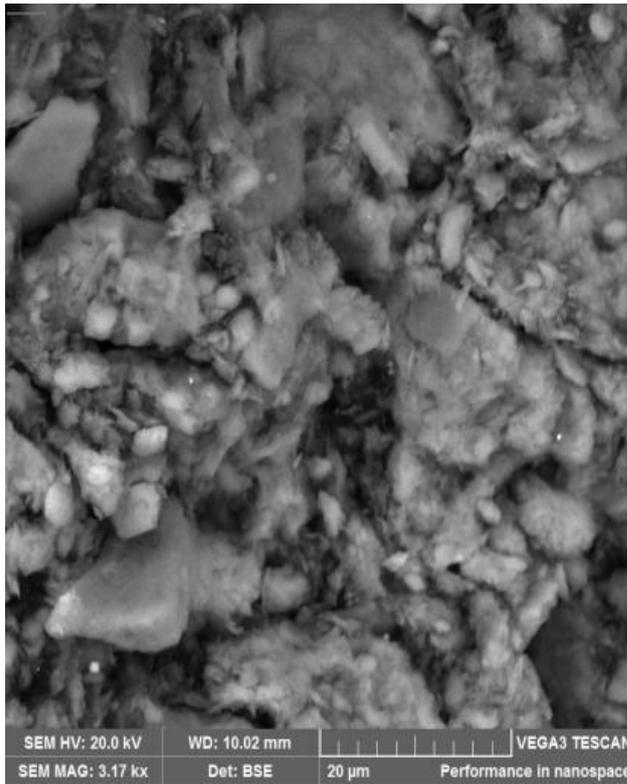
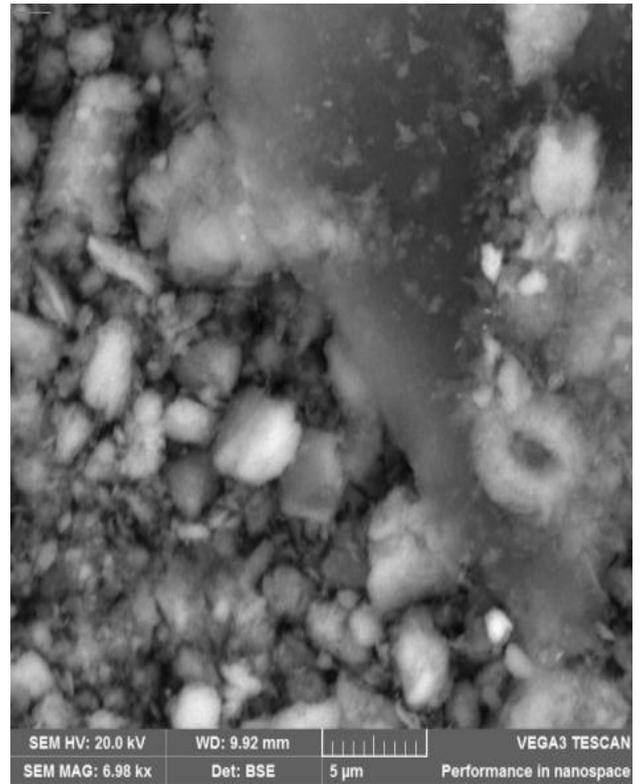


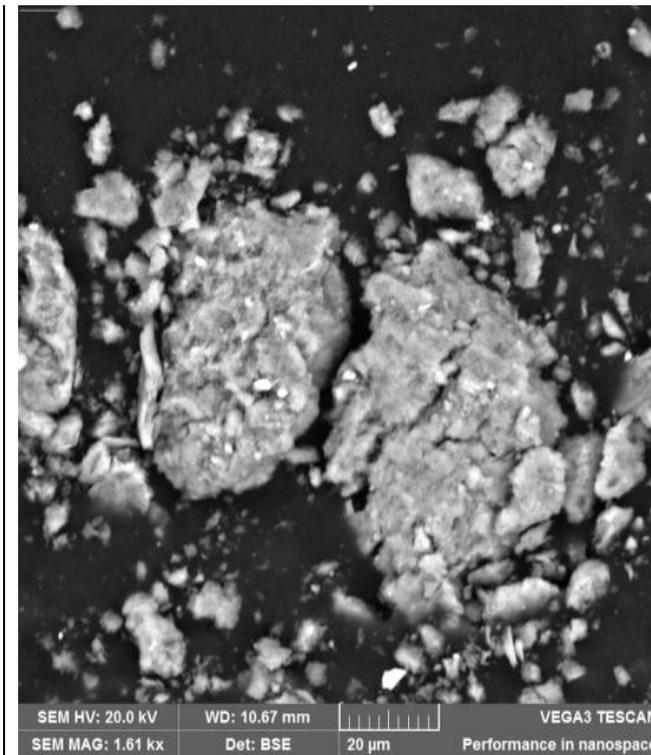
Рис.102. Дифрактограммы, полученные для чистого ППС (а) композита с 5 мас.% органоглины Na^+ -ММТ, содержащего ДААКК (б)



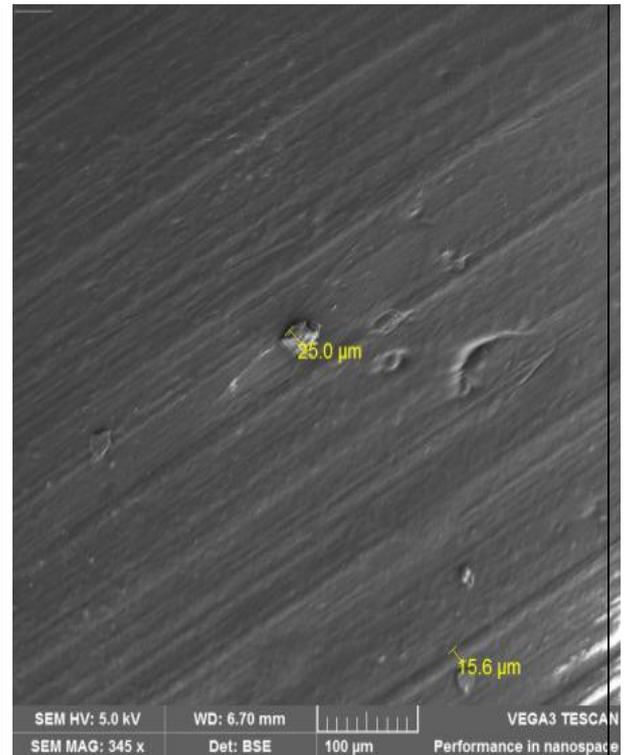
а)



б)



в)



г)

Рис.103. Снимки СЭМ: а– Na^+ -ММТ; б – Na^+ -ММТ+ ДААУК; в– Na^+ -ММТ+ ДААКК; г – композит ППС с 5 мас.% органоглины

Механические свойства композитов

Состав	ПТ Р, г/10 мин	Твердо сть по Шору, D 1/15с	Ударная вязкость по Изоду, Дж/м ² (без надр.разр.) / (с надр. разр.)	Модуль Упругос ти при изгибе, МПа	Модуль упругости при растя- жении МПа, (1/10)мм/ мин	Предел текучес ти, МПа	Удлинен ие, ε,%	Разрывн ая прочнос ть, МПа
ППС пром.	3	69/63	4000	800	900/1050	28,5	550	28,5
ППС (экструз.)	4,9	69/65	46500 /2953	950	1100	29,5	550	29,3
ППС (экструз. дважды)	4,7 3	69/64	26248)/25 53	1104	1058/113 1	29,3	414	29,3
ППС (экструз. дважды)+ 3% органогли ны с ДААУК	4,8 6	69/64	31732/27 94	926	1198/128 9	28,4	18,50	28,7
ППС (экструз. дважды)+ 5% органогли ны с ДААУК	4,5 9	66/64	27475/27 10	1210	1148/124 9	28,2	22,6	28,4
ППС (экструз. дважды)+	3,7 9	58/53	22265/26 60	1199	1170/126 0	28	16,25	28,5

7% органогли ны с ДААУК								
ППС (экструз. дважды)+ 3% органогли ны с ДААКК	4,5 9	68/64	29606/26 04	1076	1163/124 5	28,6	17,50	29
ППС (экструз. дважды)+ 5% органогли ны с ДААКК	4,2 6	68/64	34912/27 70	1141	1174/126 4	28,8	19,50	29.2
ППС (экструз. дважды)+ 7% органогли ны с ДААКК	4.0 7	65/60	25938/27 412	1192	1218/130 6	28,9	14,7	29,3

*- данные, полученные без надреза с энергией маятника 5,5 Дж/м²

** - данные, полученные с надрезом с энергией маятника 5,5 Дж/м²

При наполнении ППС 3 мас.% органоглины повышаются: ударная вязкость на 20,89% (без надреза) и на 10,9% (с надрезом в 5 мм); модуль упругости при изгибе на 11,5%; модуль упругости при растяжении на 11,3%. В случае наполнения ППС 5 мас.% органоглины повышаются ударная вязкость на 10,5% (без надреза) и на 10,6% (с надрезом в 5 мм); модуль упругости при изгибе на 15,1%; модуль упругости при растяжении на 11,0%. В случае наполнения ППС 7 мас.% органоглины наблюдается уменьшение значения механических показателей – ударная вязкость на 8,5% (без надреза) и на 10,4% (с надрезом в 5 мм); модуль упругости при изгибе на 14,9%, модуль упругости при растяжении на 11,1%. 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. Наиболее оптимальным является добавление 3–5 мас.% органоглины в ППС.

Известно, что на процессы кристаллизации и рекристаллизации полимера оказывают влияние природа, размер, форма и концентрация наполнителя. На рис.104 представлены эндотермы плавления ППС и композита при наполнении ППС 5 мас.% органоглины, содержащей ДААУК. Максимумы плавления имеют небольшие численные отличия: для ППС и указанного композита $166,92^{\circ}\text{C}$ и $167,34^{\circ}\text{C}$ соответственно. Однако наблюдается уменьшение степени кристалличности: для ППС $\chi=0,42$ и указанного композита $\chi=0,30$, что свидетельствует об увеличении доли аморфной структуры.

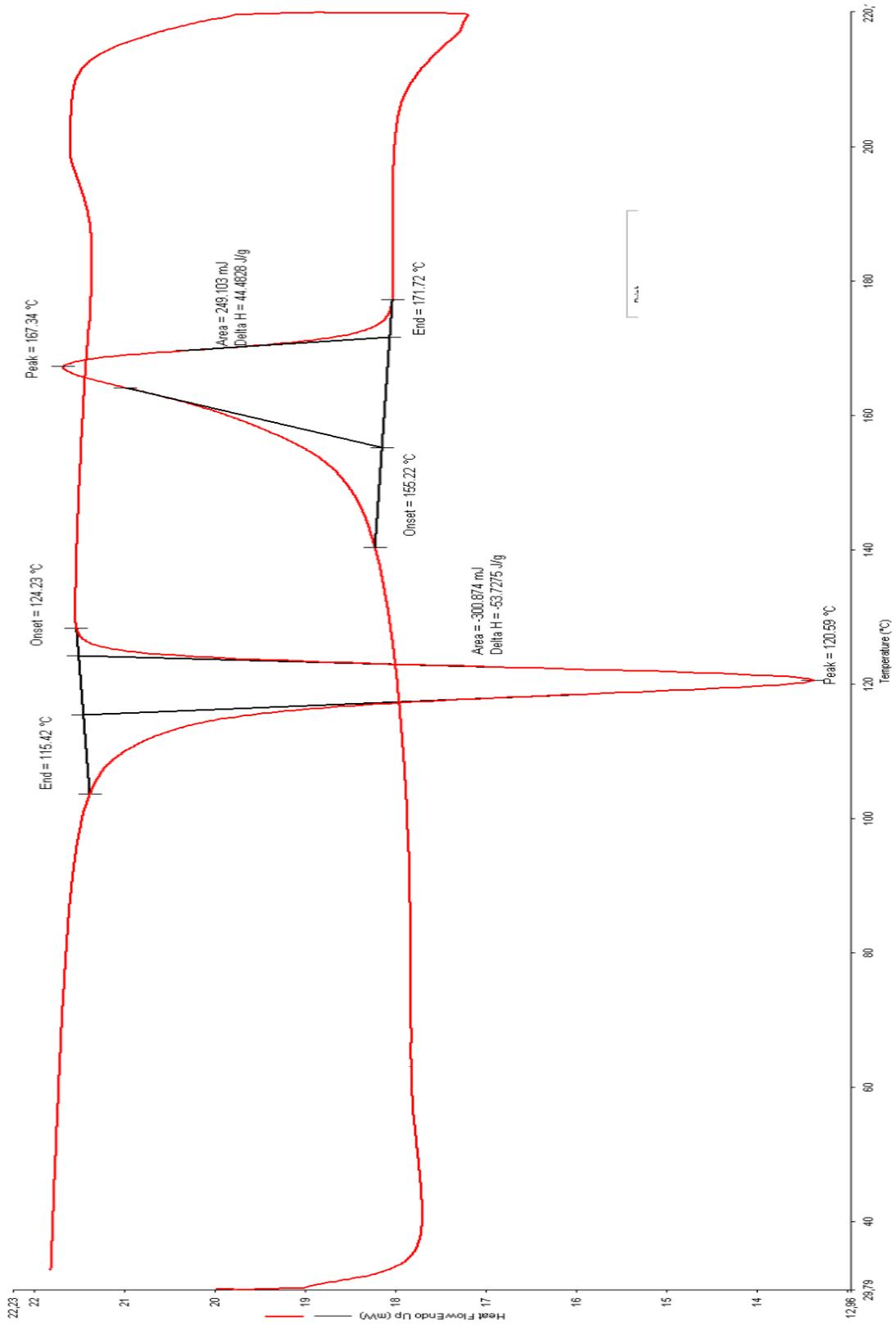


Рис.104 ДСК композита при наполнении ППС 5 мас.% органоглины, содержащей ДААКК.

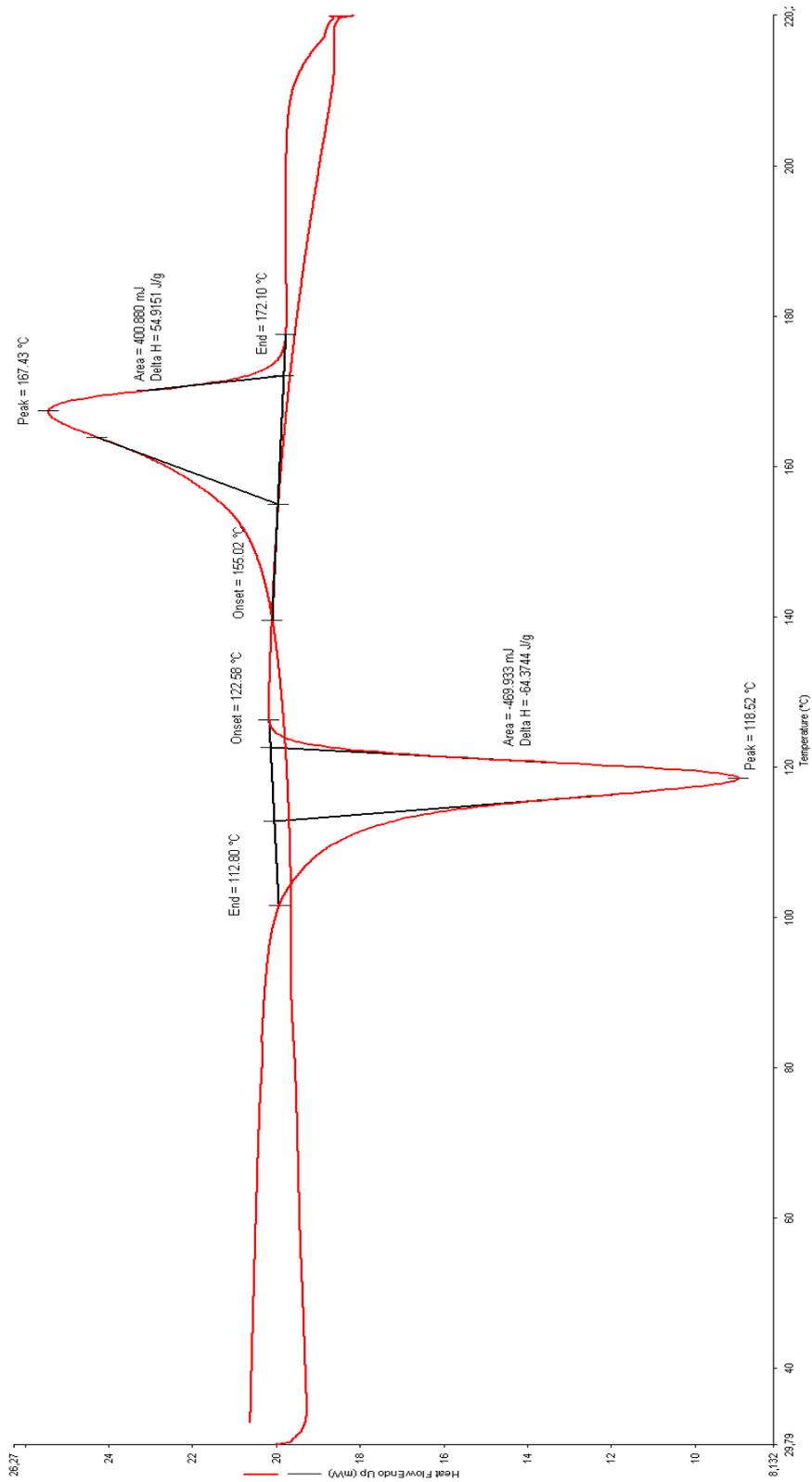


Рис.105. ДСК композита при наполнении ППС 5 мас.% органоглины, содержащей ДААУК.

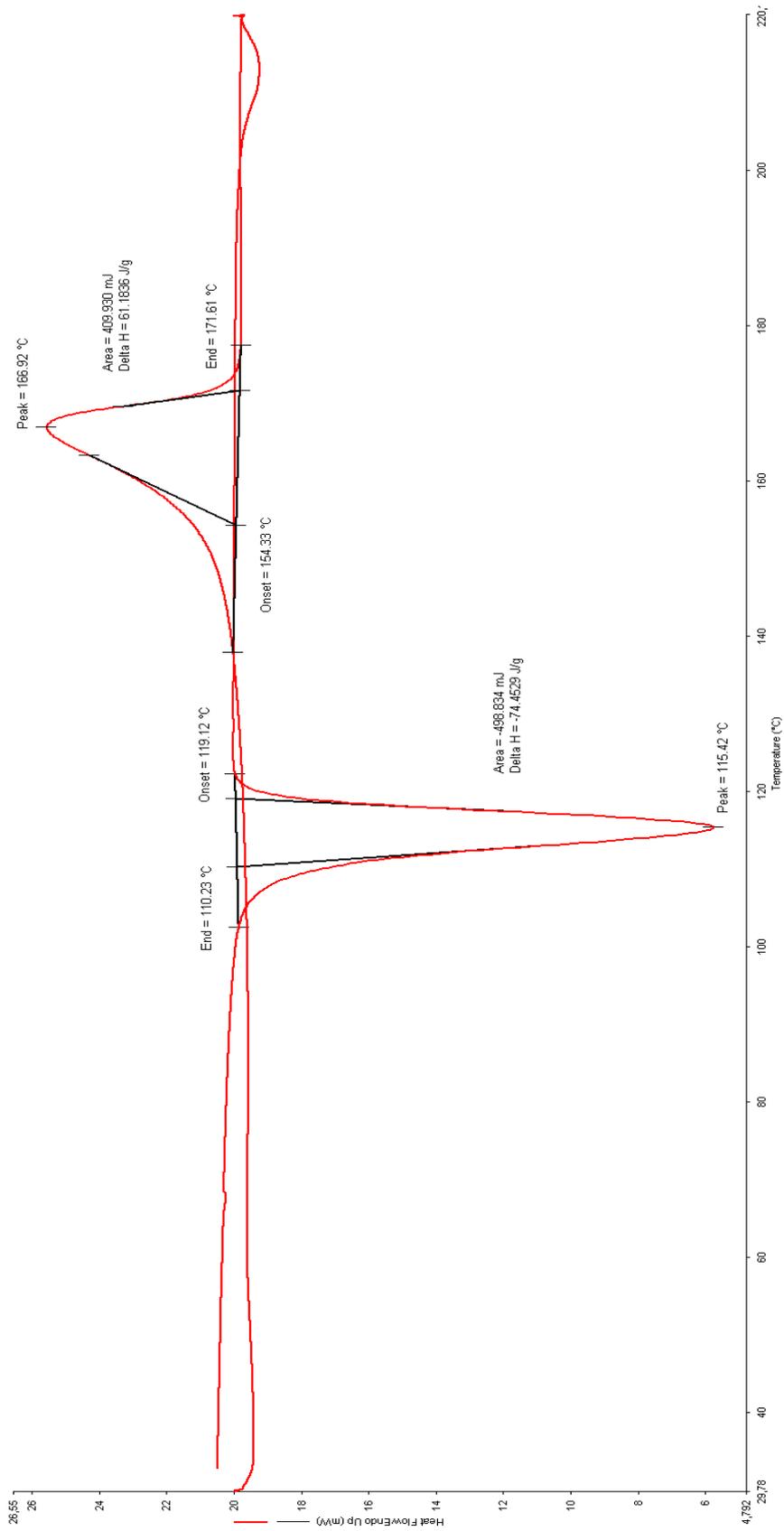


Рис.106.ДСК ППС дважды экструдированного

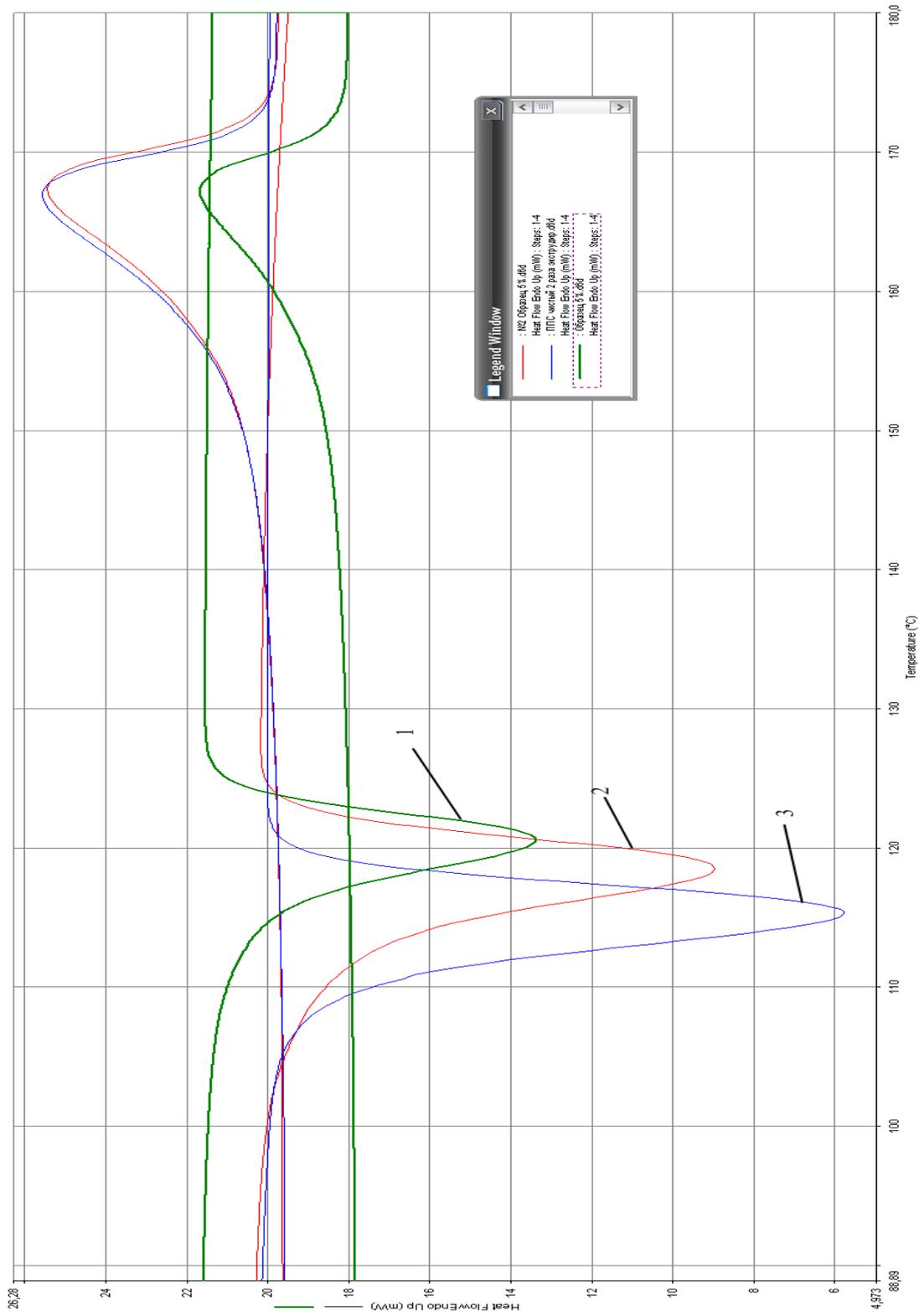


Рис.107. Сравнение ДСК: 1 –чистый ППС, дважды экструдированный;
 2– композита при наполнении ППС 5 мас.% органоглины, содержащей
 ДААУК;
 3– композита при наполнении ППС 5 мас.% органоглины, содержащей
 ДААКК.

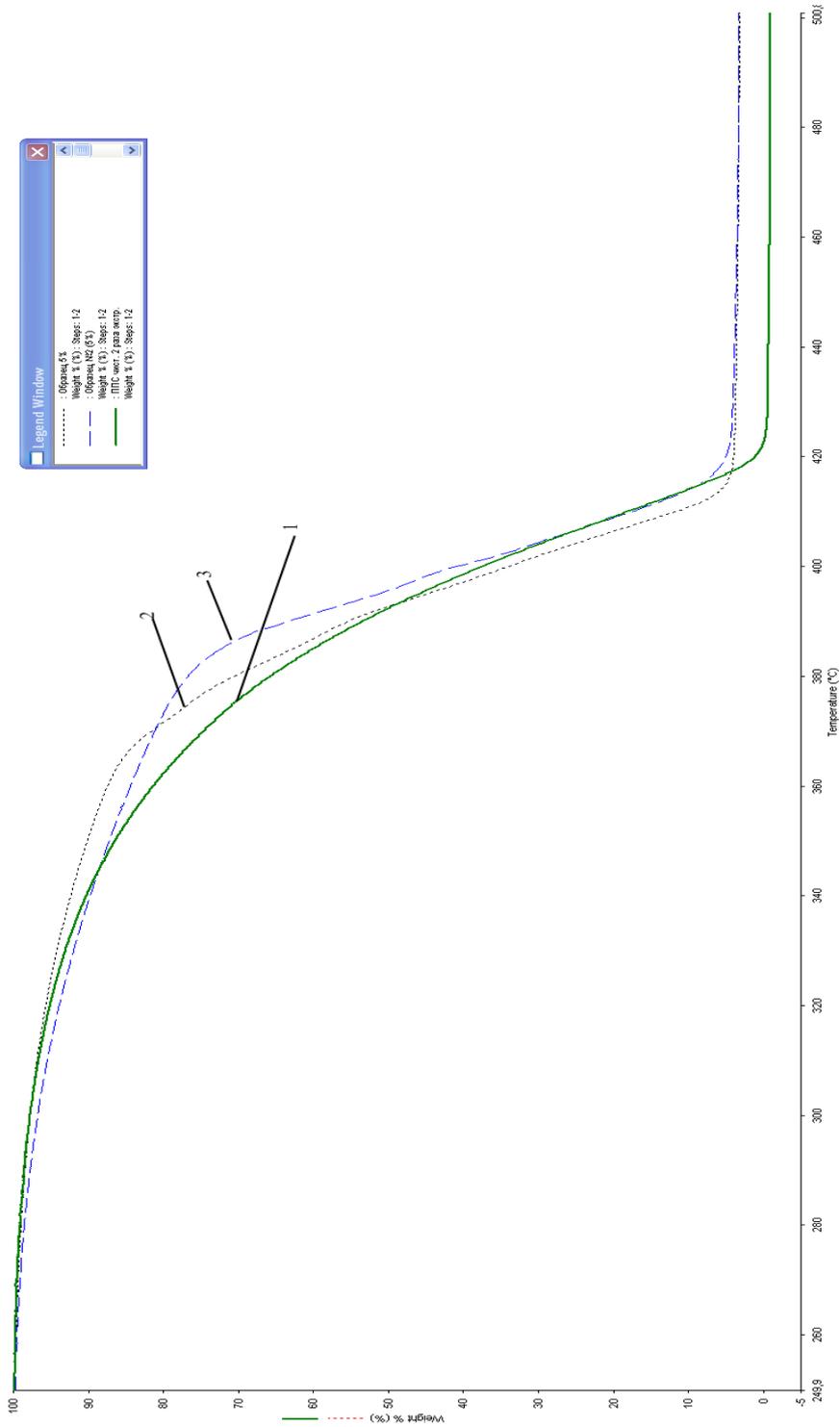


Рис.108. Сравнение ТГА: 1 –чистый ППС, дважды экструдированный;
 2– композита при наполнении ППС 5 мас.% органоглины, содержащей
 ДААУК;
 3– композита при наполнении ППС 5 мас.% органоглины, содержащей
 ДААКК.

Термическую стабильность нанокompозита определяли методом ТГА (рис.108). Кривые ТГА для чистого ППС и композита имеют одинаковые формы до 420⁰С. При температуре 340⁰С наблюдается потеря массы для чистого ППС – 17%, в то время как для композита – 10%. Введение органоглины способствует улучшению термической стабильности композита. Масса остатка при 600⁰С увеличивается с увеличением содержания органоглины.

Горючесть композитов оценивали по параметрам скорости распространения пламени v и времени горения образцов (табл.32).

Таблица 32

Термические характеристики композитов

состав	КИ	v горения мм/с (мм/мин)
ППС пром.	17,3	0,567/34,13
ППС+ 3% органоглины	19,0	0,449/26,92
ППС + 5% органоглины	19,2	0,438/26,29
ППС + 7% органоглины	19,4	0,419/25,14

Как видно из табл.32, при введении 3–5 мас.% модифицированного Na⁺-ММТ+ ДААУК в ППС наблюдается уменьшение скорости распространения пламени на 24–29%. 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^+ -ММТ способствует формированию интеркалированной структуры композитов и обеспечивает увеличение модуля упругости, ударной вязкости, термостабильности и понижению горючести.

ГЛАВА VIII. БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N,N- ДИАЛЛИЛАМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

VIII.1. Бактерицидные свойства синтезированных мономеров и полимеров на основе N,N-диаллиламинокарбонных кислот

В настоящее время из-за высокой опасности возникновения эпидемических ситуаций и активизации опасных инфекций возникает необходимость в разработке принципиально новых санитарно-гигиенических мероприятий и профилактических методов. Важнейшим индикатором качества стационарной медицинской помощи является уровень заболеваемости внутрибольничной инфекцией (ВБИ). Нарушения санитарно-эпидемического режима в больничных учреждениях приводят к различным осложнениям и даже смертельным исходам, затягивают сроки выздоровления, приносят ощутимый медико-социальный и экономический ущерб пациентам, лечебно-профилактическим учреждениям, системе здравоохранения и обществу в целом (ежегодно в стране регистрируется около 30 тыс. случаев ВБИ).

Основная масса внутрибольничных инфекций на современном этапе вызывается условно-патогенными возбудителями. К ним относятся: стафилококки, стрептококки, синегнойная палочка, протей, клебсиеллы, кишечная палочка, сальмонеллы, энтеробактер, энтерококки, серрации, бактероиды, клостридии, кандиды и другие микроорганизмы.

Важнейшим патогенным для человека стафилококком является золотистый стафилококк – *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) – стойкий, высоковирулентный, легко приобретающий устойчивость к антимикробным препаратам, грамположительный микроорганизм.

В связи с этим одним из актуальных проблем в решении этого вопроса является создание синтетических и конструкционных полимерных

материалов, в частности, производство перевязочных средств нового поколения, обладающих антибактериальными и противовирусными свойствами. Современные перевязочные средства по своему дизайну и свойствам существенно отличаются от традиционных. Под термином “раневое покрытие” подразумеваются не только привычные текстильные материалы (марля, сетка, трикотаж, нетканое полотно), но и пленки, пленко-композиции, губки, гидроколлоиды, гели, пасты и комбинации различных материалов [208–211], в составе которых может находиться биологически активный компонент из ряда противовоспалительных, болеутоляющих средств, антибиотиков, противогрибковых, антибактериальных, антисептиков, факторов роста.

В настоящей работе проведено исследование влияния азтсодержащих водорастворимых полиэлектролитов диаллильной природы на тест-культуру золотистого стафилококка. В работе использовано 11 полимеров.

Бактериальные культуры, проявившие чувствительность к 6 и более полимерам, были отнесены к высокочувствительным. Штаммы, реагирующие на 5 и менее полимеров, считались чувствительными. Если ни один полимер не вызывал задержки роста исследуемой культуры, то она считалась устойчивой.

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.

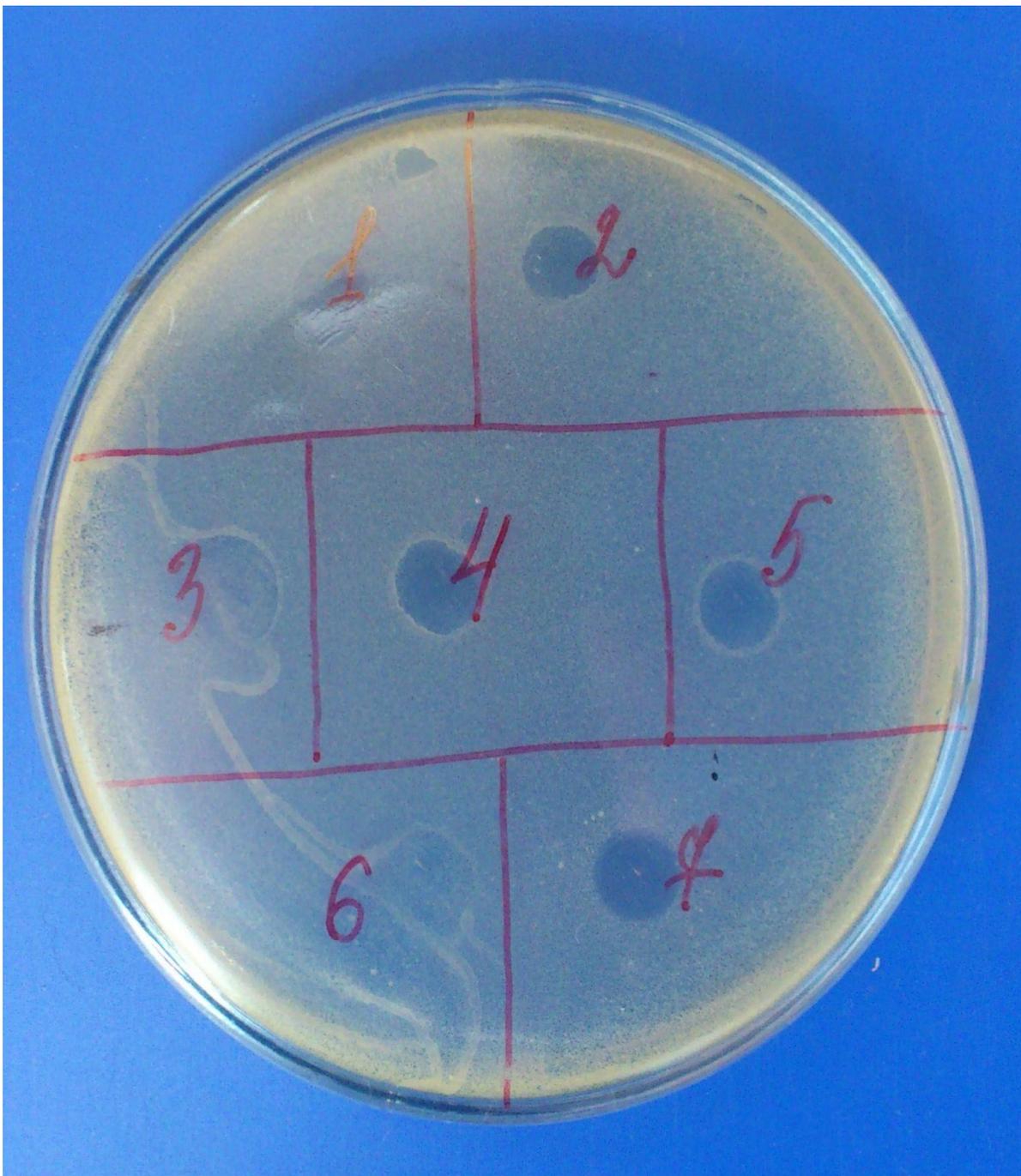


Рис.109. Бактерицидные и бактериостатические свойства полимерных материалов

Номера участков соответствуют полиэлектролитам:

1–композит ВА: ДААсК +0.03%; 2–Поли ДААсК; 3–композит ВА:ДААУК;
 4–композит ВА:ДААсК+0,003%; 5 – Поли-ДААУК; 6 – сополимер
 ВА:ДААУК+0.003% монтморилонита (50:50); 7–Сополимер ВА: ДААсК
 (50:50);

№ полимера	Staphylococcus aureus									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	++	++	+	++	++	++	+	+/-	+	+
2	++	++	+	++	++	++	+	+	+	+
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	++	-	-	++	+	+	+	+	-	+
5	++	-	+	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	++	++	++	++	+	+	+	+	+	+

Среди исследованных штаммов *S. aureus* высокую чувствительность к полимерам проявили 9 штаммов (60%), из которых 4 получены из посева с миндалин при тонзиллитах, 5 штаммов из гнойного отделяемого распространенных флегмон челюстно-лицевой области и 3 штамма из крови. Чувствительными к полимерам оказались 6 штаммов (40%), из которых 1 штамм получен при посеве с миндалин, 2 штамма из гнойного отделяемого и 3 штамма из крови. Устойчивых к полимерам штаммов *S. aureus* среди исследованных культур не обнаружено (табл. 33). 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 (табл. 34).

Таблица 33

Чувствительность *S. aureus* к полимерам

Группа штаммов	Число штаммов	Число/процент штаммов с различным уровнем чувствительности к полимерам		
		Высокочувствительные	Чувствительные	Устойчивые
Клинические: посев миндалин	5	4/80%	1/20%	-
гнойное отделяемое	7	5/71,4%	2/28,6%	-
кровь	3	-	3/100%	-
Всего	15	9/60%	6/40%	-

Таблица 34

Чувствительность *E. coli* к полимерам

Группа штаммов	Число штаммов	Число/процент штаммов с различным уровнем чувствительности к полимерам		
		Высокочувствительные	Чувствительные	Устойчивые
Копрокультуры	15	1/6,7%	12/80%	2/13,3%

10%-ый раствор N,N-диаллиаспарагиновой кислоты оказал бактерицидное действие на 2 штамма кишечной палочки (13,3%) и бактерицидное действие на 6 штаммов кишечной палочки (60%).

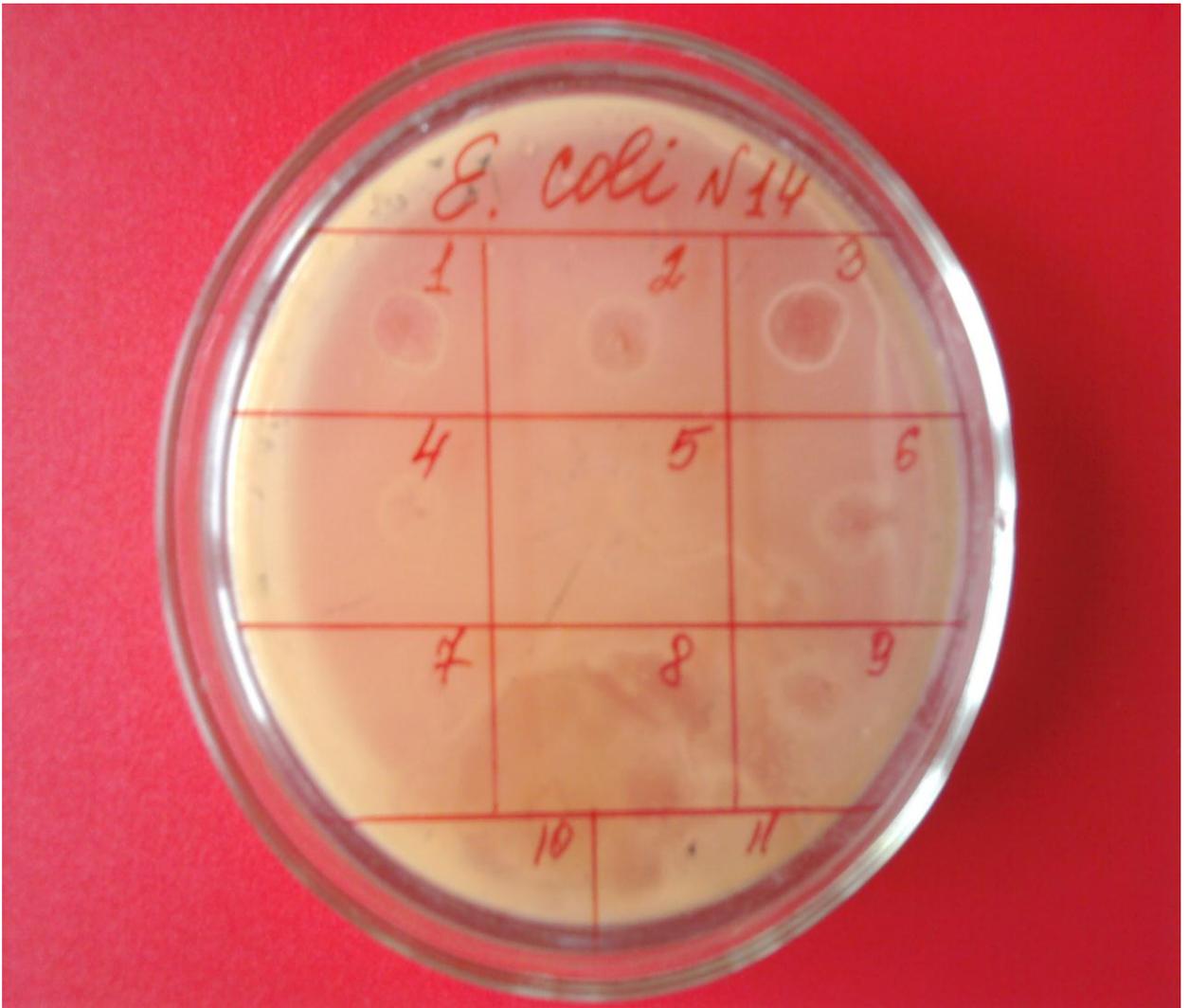


Рис.110. Бактерицидные и бактериостатические свойства полимерных материалов

Номера участков соответствуют полиэлектролитам:

1–Сополимер ВА:ДААсК (50:50); 2–Поли-ДААУК; 3–Поли- ДААсК;
 4–сополимер ВА:ДААУК (50:50); 5–композит ВА:ДААУК +0.003%
 монтмориллонита ; 6 – композит ВА: ДААсК +0.003% монтмориллонита;
 7–сополимер АК:ДААУК (50:50); 8–композит ВА:ДААУК +0.03%
 монтмориллонита; 9–сополимер АК: ДААсК (50:50);10–сополимер
 АК:ДААУК (50:50) +0.003% монтмориллонита;11–сополимер АК:ДААУК
 (50:50) +0.003% монтмориллонита.

Проведённое исследование показало, что различные возбудители внутрибольничных инфекций проявляют высокую чувствительность к

гидрофильным азотсодержащим полимерам, которые оказывают бактерицидное и бактериостатическое действие в первую очередь на грамположительные бактерии. Изученные полимеры могут быть использованы в качестве полимерной матрицы при создании перевязочных средств, так называемых «раневых покрытий».

VIII.2. Определение токсического действия полимерных материалов на основе N,N- диаллиламинокарбоновых кислот

В условиях постоянного увеличения количества новых химических веществ, поступающих в обращение, актуальной проблемой является их исследование в целях получения информации о потенциальной опасности этих веществ, а также разработка профилактических мероприятий, предусматривающих предотвращение их неблагоприятного воздействия на организм человека и окружающую среду [212].

Выявление и предотвращение неблагоприятного воздействия на организм токсического фактора является одной из главных задач профилактической токсикологии, основным приемом которой служат экспериментальные методы исследований. Применяя общепринятые методы токсикологических исследований для оценки опасности химических веществ на лабораторных животных, токсикологи не имеют достаточных возможностей удовлетворить запросы практики, поэтому возникает необходимость в оптимизации существующих методических подходов. Кроме того, этические аспекты, материальные и временные затраты ограничивают область применения лабораторных животных в токсикологических исследованиях, поэтому не менее актуальным является поиск адекватных альтернативных тест-систем и научное обоснование их прогнозирующей способности [213].

В настоящее время в отечественной практике используются исследования, основанные на результатах скрининговой оценки токсичности – альтернативные биологические тесты для идентификации опасности

потенциально вредных факторов [214]. В связи с этим целью нашей работы являлось исследование цитотоксического действия полимерных материалов на суспензии сперматозоидов быка. Для определения токсического действия водорастворимых полимерных материалов использовали образцы водных растворов концентраций: 0.01%, 0.1%, и 1%.

Оценку цитотоксичности [160,215,216] исследуемых образцов водорастворимых полимеров проводили по изменению двигательной активности сперматозоидов быка, которая зависит от нарушения клеточных структур и функций. Как критерий оценки цитотоксичности применялся индекс токсичности I_s . Доза водорастворимых полимеров и сополимеров, которая не действует на целостный организм млекопитающих, при прямом воздействии на клетку может оказывать сильное цитотоксическое действие, поэтому для выявления цитотоксичности на сперматозоидах быка нами был подобран диапазон концентраций 0,01% – 1%, в пределах которого выявлена прямая зависимость подвижности сперматозоидов быка от концентрации опытных образцов (табл. 35–38).

Таблица 35

Результаты испытания на токсичность
для поли-N,N - диаллиламиноэтановой кислоты

раствор	концентрация водных растворов С, %	общее время жизни $t_{\text{общ}}$, час	$t_{\text{опыт}}$, мин.	$t_{\text{контр}}$, мин	выжива- емость сперм, %	ТОКСИЧНОСТЬ Т, Н.
ПДААУК	0,01	1,49	14	15,7	89,2	нетоксичн.
	0,1	1,37	13,6	16,2	83,9	нетоксичн.
	1,0	1,30	11,5	15,4	74,7	слаботоксич н.

Таблица 36

Результаты испытания на токсичность
для поли-N,N-диаллиласпарагиновой кислоты

раствор	концентрация водных растворов С, %	общее время жизни $t_{\text{общ}}$, час.	$t_{\text{опыт.}}$, мин.	$t_{\text{контр.}}$, мин	выжива- емость сперм, %	токсичность Т,
ПДААсК	0,01	1,41	14,3	15,8	90,5	нетоксичн.
	0,1	1,35	14,1	16,3	87,6	нетоксичн.
	1,0	1,29	11,2	15,1	74,2	слаботоксичн.

Таблица 37

Результаты испытания на токсичность для сополимера на основе
N,N - диаллиламиноэтановой кислоты и винилацетата, взятых в соотношении
(1 моль:1 моль)

раствор сополимера	концент- рация С, %	общее время жизни $t_{\text{общ}}$, час.	$t_{\text{опыт.}}$, мин.	$t_{\text{контр.}}$, мин	выживаемость спермы %	токсичность, Т
ДААУК:ВА	0,01	1,42	12,4	16,0	77,5	Нетоксичн.
	1,0	1,36	13,8	18,8	73,4	Слаботоксичн.

Результаты испытания на токсичность для сополимера на основе N,N -диаллиласпарагиновой кислоты и винилацетата, взятых в соотношении (1 моль:1 моль)

раствор сополимера	концентрация C, %	общее время жизни $t_{\text{общ}}$, час	$t_{\text{опыт.}}$, мин.	$t_{\text{контр.}}$, мин.	выживаемость спермы %	Токсичность, T, %
ДААсК:ВА	0,01	1,37	13,6	16,2	83,9	Нетоксичн.
	1,0	1,30	9,5	13,0	73,1	Слаботоксичн.

Как видно из таблиц 35–38, двигательная активность сперматозоидов сохраняется в опытных образцах при низких значениях концентрации 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 полимеров на основе алкилированных α -аминокислот при низких значениях концентрации гомополимеров (0.01–0.1%) являются нетоксичными веществами, а сополимеры, полученные на основе сомономеров ДААУК:ВА, ДААсК:ВА, при увеличении концентрации до 1% раствора проявляют слаботоксичные свойства.

Результаты наших исследований по изучению цитотоксического действия водных растворов полимеров применением суспензии сперматозоидов быка согласуются с имеющимися в литературе данными о том, что механизм цитотоксического действия полимеров основан на активном взаимодействии их компонентов с липидами клеточных мембран,

в результате чего мембрана диссоциирует на смесь различных комплексов «липид–белок–токсичное вещество», что приводит к нарушению клеточного метаболизма, проницаемости клеточных мембран и энергетического обмена.

Известно, что главным источником энергии для поступательного движения сперматозоидов является аденозинтрифосфат (АТФ), синтез которого осуществляют митохондрии. Двигательная функция сперматозоидов сохраняется до тех пор, пока в клетке митохондрии синтезируют АТФ.

Таким образом, можно предположить, что действие изученных водорастворимых полимеров и сополимеров на сперматозоиды не приводит к нарушению проницаемости мембран митохондрий и не вызывает прекращения их работы, следовательно, не изменяет энергетический обмен клетки.

VIII.3. Исследование влияния полимера α -N,N-диаллиламиноэтановой кислоты на лишайники

Известно, что большой вред архитектурным памятникам, монументальным строениям и т.д. наносят так называемые лишайниковые обрастания этих объектов. Лишайники на порядок усиливают процессы разрушения построек, т.к., во-первых – их органы прикрепления (розиды и резины) способны проникать глубоко в каменистый субстрат; во-вторых, покрывая объекты сплошным слоем, они тем самым увеличивают влажность субстрата, что конечно же способствует ускорению разрушительных процессов.

Для исследования нами был выбран широко распространенный вид лишайников (ксантория настенная), который произрастает как на древесном, так и на каменистом субстрате [217].

Лишайник (ксантория настенная) обрабатывался полученным полимером ПДААУК (рис.111) с целью исследования его влияния на жизнеспособность и изменения структуры лишайника.

После обработки слоевища лишайника на третий день наблюдались деформация и изменение цвета плодовых тел (апотенциев) и изменение цвета самого слоевища.

На пятый день наблюдались деформация и высыхание слоевища. На седьмой день слоевище полностью было деформировано, уменьшено в размере и покрыто беловато-серым пушком, несущим на концах спорангии в виде буроватых или черных точек.

При исследовании анатомии лишайника наблюдаются деформация клеток фикобионта (клеток водорослей) и разрушение слоевища лишайника. Можно сделать вывод: раствор полимера прежде всего разрушает фикобионт, что ведет к прекращению фотосинтеза и гибели лишайника.



Рис. 111. Ксантория настенная на коре дерева

После недельной обработки было выявлено, что под действием данных полимеров лишайники погибают (рис.112).



Рис.112. Состояние субстрата через неделю после обработки

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 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 иницирования, S_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}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 кислоты от pH 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 (co)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 нанокомпозитов 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука. –1975. – 224с.
2. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А. Катионные полиэлектролиты ряда поли-N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов: Особенности процессов образования, свойства и применения. Нальчик. – 1997. –С.240 .
3. Арбузова И.А., Плоткина С.А. Циклическая полимеризация диаллилового эфира малеиновой кислоты. // Высокомолек.соед. – 1964. – Т.6. –№4. –С.662-665.
4. Колесников Г.С., Давыдова С.Л. Полимеризация несопряженных диенов. // Успехи химии. –1960. –Т.29. – №12. –С. 1474-1485.
5. Corfield G.C., Crawshaw A. Mechanism of cyclopolimerization. Conformational analysis of cis-1,3-diisocyanatocyclohexane. // J. Polym. Sci., A-1. –1969. – V.7. –№4. – P. 1179-1185.
6. Аскарлов М.А., Джалилов А.Т. Синтез ионогенных полимеров. Ташкент. –1978. – С. 158.
7. Hoover M.F. Cationic Quarternery Polyelectrolytes-A Literature Review. // J. Macromol. Sci.-Chem. –1970. –A4(6). –P 1293-1300.
8. Butler G.B., Bunch R.L. Preparation and polymerization of unsaturated quarternary ammonium componds. // J. Amer. Chem. Soc. –1949. – V. 71. –P. 3020-3122.
9. Butler G.B. The Fundamental basis for cyclopolymerization. // J. Amer. Chem. Soc. –1967. – V. 8. –P. 35-38.
10. Butler G.B., Raymond M.A. Probability of cyclopolymerization. // J. Polym. Sci. A. – 1965. – V. 3. – №10. – P.3413-3420.
11. Butler G.B., Kimura S. The Fundamental basis for Cyclopolymerization. // J. Macromol. Sci-Chem. A. –1971. – V.5. –№1. P.181-209.

12. Butler G.B. Cyclopolymerization. // Jn: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. / Eds. Mark H.F., Caylord N.G., Bicales N.M., New-York: Int. Sci. – 1966. – V.4. –P. 568-598.
13. McCormick C.L., Butler G.B. Anionic Cyclopolymerization. // J. Macromol. Sci-Revs., Macromol. Chem. C. – 1972. –V.8. –№2. – P. 201-233.
14. Gibbs W.E., Barton J.M. The mechanism of cyclopolymerization of nonconjugated diolefines. // Jn: Vinyl Polymerization. / ed. Ham. G.E. – 1967. – part-1. –V.1. –P. 59-138.
15. Solomon D.H. Cyclopolymerization. I. Structure and Mechanism. // J. Macromol. Sci-Chem. A. – 1975. – V.9. –№1. – P. 97-113.
16. Butler G.B., Crawshaw A., Miller W. L. The Formation of Linear Polymers from Diene Monomers by Cyclic Polymerization Mechanism. IV. Synthesis and Polymerization Studies of some Doubly- Unsaturated, Unsymmetrical monomers. // J. Org. Chem. – 1960. –V.25. –№2. –P. 309-310.
17. Brace N.O. Cyclopolymerization: Cyclization of Diallylcyanamide to Pyrrolidine Derivatives. // J. Polymer. Sci.. A-1–1975. –V.8. – №8. –P. 2091-2102.
18. Julia M. Free radical cyclizations. // Chem. Eng. News. –1966. –V.44. P. – 100-102.
19. Julia M., Maumy M. Etude de la taille du cycleforme dans des reactions radicalaires. // Bull. Soc. Chim. Franse. –1966. – NT-1. – P.434-435.
20. Beckwith A.L.J., Ong A.K., Solomon D.H. Cyclopolymerization.Iii. Electron Spin Resonance Studies of Diallylamines with Redox Systems. // J. Macromol. Sci-Chem.A. –1975. –V.9. –№1. –P.125-147.
21. Beckwith A.L.J., Ong A.K., Solomon D.H. Cyclopolymerization. II. Electron Spin Resonance Studies of the Free Radical Reactions of Some Diolefines. // J. Macromol. Sci.-Chem. A. –1975. – V.9. –№1. – P. 115-124.
22. Johns S.R., Willing R.L., Middleton S., Ong A.K. Cyclopolymerization. VII. The ^{13}C -NMR Spectra of Cyclopolymers obtained

from N,N-Diallylamines. // J. Macromol. Sci.-Chem. A. – 1976. –V.10. –№5. – P.875-891.

23. Островерхов В.Г., Бруновская Л.А., Корниенко А.А. О полимеризации некоторых N-диаллильных соединений. // Высокомолекул. соедин. –1964. –Т.6. –№5. –С.926-928.

24. Мацоян С.Г., Погосян Г.М., Джагамян А.О., Мушегян А.А. Исследование в области циклической полимеризации и сополимеризации.

13. Изучение циклической полимеризации N-замещенных диаллиламинов.// Высокомолекул. соединения. –1963. – Т.5. –№6. –С.854-860.

25. Мацоян С.Г., Погосян Г.М., Жамкочян Г.А. Циклическая полимеризация и сополимеризация. 28. Синтез и изучение циклической полимеризации некоторых N-замещенных производных диаллил- и диметилаллиламина. // Изв. АН. Арм. ССРС. сер.хим.н. – 1964. –Т.17. – №1. – С.62-68.

26. Щербина Ф.Ф., Федорова И.П., Горлов Ю.И. Передача цепи при полимеризации аллиламина и его ацилпроизводных. // Высокомолекул. соединения. А, 1970. Т.12. №9. С.2042-2045.

27. Zubov V.P., Vijaga Kumar M., Masterova M.N., Kabanov V.A. Reactivity of allyl monomers in radical polymerization.// J. Macromol. Sci-Chem., A. –1979. –V.13–№1. – P.111-131.

28. Васильева Ю.А., Малкандуев Ю.А., Тимофеева Л.М. К вопросу об активности радикалов передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации диаллиламинов.// Тезисы докладов X Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии. " МКХТ-96".–1996. – С.92.

29. Топчиев Д.А., Сивов Н.А., Гуталс Э.Дж. Макромолекулярный дизайн новых катионных полиэлектролитов. // Изв. Ан. Сер. Хим. Н. – 1994. –№11. –С. 1976-1982.

30. Тимофеева Л.М., Клещева Н.А., Васильева Ю.А., Громова Г.Л., Тимофеева Г.И., Филатова М.П. Механизм и кинетические особенности процессов получения новых полимеров на основе диаллиламина.// Высокомолекул. соединения. А. – 2005. – Т.47. –№6. С.916-933.
31. Murzabekova T.G., Begieva M.B., Malkanduev Yu.A., Topchiev D.A. New ways in synthesis of Macromoleculare cationic Polyelectrolytes based on N,N-Diallylamines.// 2nd Iupac sponsored international symposium. – Santa-Margarita Ligyre 26-31 may. –1996. – Prep.Book. –P.148
32. Malkanduev Yu.A., Begieva M.B., Butaeva R.J., Murzabekova T.G.,Topchiev D.A. New ways in synthesis of Macromoleculare ationicPolyelectrolytes based on N,N-Diallylamines//36 th Iupac international symposium macromoleculus. –4-9 August. Seol. –1996. – Prep. Book. –P.681
33. Малкандуев Ю.А.,Бегиева М.Б., Мурзабекова Т.Г., Топчиев Д.А. полимеризация мономеров на основе N-алкил-N,N-диаллиламинов.// Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Казань. – 2003. – С.258
34. Бегиева М.Б., Слонов Т.Л. Синтез водорастворимых полимеров на основе алкилированных α -аминокислот // Международная конференция по органической химии « Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности»: Сборник статей. Санкт-Петербург. – 2006 . – С.721
35. Almova A.A., Begieva M.B., Malkanduev Yu.A. The polyelectrolytes on basis of –aminoasid //13 .International Conference Polymeric Materials September 24-26. – 2008. – Hale/Saale, Germany. –P.4.
36. Sundararaju B., Achard M., Gangavaram V., Sharma M., Bruneau Ch. Ruthenium-catalyzed selective N,N-diallylation- and N,N,O-triallylation of free amino asids.// Org. Biomol.Chem. –2009. – № 7. –P.3906-3909
37. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т., Крапивин А.М., Шрейдер В.А., Кабанов В.А. О циклической структуре полимера N,N-диаллил-N,N-

диалкиламмоний хлоридов. // Высокомолекул. соединения. –1982. А. –Т.24. – №6. –С.473.

38. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т. Особенности кинетики радикальной полимеризации мономеров ряда N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний хлоридов. // Высокомолекул. соединения. А. –1988. – Т.30. –С.675.

39. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т., Карташевский А.И., Нечаева А.В., Кабанов В.А. Влияние вязкости растворов мономера на константу скорости бимолекулярного обрыва цепей при радикальной полимеризации N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов. // Изв. АН СССР сер.хим. –1983. –№10. –С.2232.

40. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Кинетика и механизм радикальной полимеризации N,N-диалкил-N,N-диаллидаммоний галогенидов. // Высокомолекул. соединения . А. –1988. –Т.30. – С.675.

41. Нажметдинова Г.Т. Радикальная полимеризация галоидных солей N,N-диалкил-N,N-диаллиламмония. Дис., канд. хим. наук. М. ИНХС. АН СССР. 1983.183 с.

42. Нажметдинова Г.Т., Шрейдер В.А., Топчиев Д.А., Кабанов В.А. Влияние природы N-алкильного заместителя и противоиона на кинетику радикальной полимеризации мономерных четвертичных солей диаллилового ряда. // Изв. АН СССР сер.хим.– 1984.– №5. –С.204.

43. Милч М.В., Федорова Д.Л., Топчиев Д.А. // Вестник дерматологии. –1988. –№5. –С.25-32.

44. Александрова В.А., Злобина Д.Л, Дмитриев Г.А., Милонова Т.И., Федорова Д.Л., Топчиев Д.А. Синтез и биологическая активность полимерных солей на основе катионных полиэлектролитов ряда Полидиалкилдиаллиламмония. // Химико-фармац. журнал. – 1994. – №5. – С.38-40.

45. Babilis D., Photis Dais., Margaritis L.H. and Paleos C.M. Polymerization of Oriented Monomers.VIII. Polymerization of Allyl and Diallyl Vesicle-Forming Quaternary Ammonium Salts. // J. Polymer. Sci. – 1985. –V.23. – P.1089-1098.
46. Wang G.-J. and Jan B.F.N. Engberts. Synthesis and Catalytic Properties of Non-Cross-Linked and Cross-linked Poly(alkylmethyldiallylammonium bromids) Having Decyl,Octyl,and Hexyl Side Chains. // J. Org. Chem. –1995. – №60. –P.4030-4038.
47. Choon H.Do. and Butler G.B. Some Aspects of Hydrofobic Interactions on the Properties of Polyelectrolytes. // Pol. Prep. –1990. –№2. – 31. – P.61-62.
48. Negi Y., Harada S., Ishizuka O., Cyclopolymerization of Diallylamine Derivatives in Dimethyl Sulfoxide. // J. Polym. Sci. Part A-1; – 1967. –V.5– P. 1951-1965.
49. Jacson N.B. Cyclopolymerization.XI. Polyelectrolytes from N-alkyl-N,N- diallylamines and Methacrylamide. // J. Macromol. Sci.-Chem. –1976. – A10(5). – P.959-980.
50. Пат. С 08 F4/04, №4,569,979.
51. Топчиев Д.А.,Сивов Н.А., Гуталс Дж. Молекулярный дизайн новых катионных полиэлектролитов.// Изв. АН СССР Сер.хим. –1994. – №11. – С.1976-1981.
52. Тимофеева Л.М., Клещева Н.А., Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. Влияние диэлектрических свойств и строения водных растворов диаллиламмониевых солей на их реакционную способность в радикальной полимеризации.// Высокомолекул. соединения. А. – 2008. – Т.50. – №3. – С.434-445.
53. Bartlett P.D., Altschul R. Preparation and polymerization of unsaturated quaternary ammonium compounds. // J. Amer. Chem. Soc. –1945. – V. 67. –P. 812

54. Егоров А.А., Супрун Н.В., Клямкин А.А., Зубов В.П. Влияние различных факторов на радикальную полимеризацию катионного липидоподобного мономера в монослое на границе вода-газ.// Высокомолекулярные соединения. А. –1994. – Т.36. – №8. –С.1237-1241.
55. Matsumoto A., Marumoto E., Kitamuro I.// Kansai daigaku kogyo gijutsu kenkyujo hokoku. Technol.Repts Fac.Eng.Kansai Univ.–1995.–№10–P.109: РЖХ.1996.12С252.
56. Hahn M., Jaeger W., Schmolke R and Behnisch. Syntesis of regular polyampholytes by copolymerization of maleinoc acid wiht allyl and diallyl amine derivatives. // Acta Polymerica. – 1990. –41. –№2. –P.107-112.
57. McCormik C.L., Salazar L.C. Water-Soluble copolymers. XLII. Cationic polyelectrolytes of acrylamide and 2-acryl-amido-2-methylpropantrimethyl ammonium chloride. // J. Polym. Sci. –1993. – V.31. – №5. –P.1099.
58. Harada S., Arai K. The Cyclo-copolymerization of Diallyl Compounds and Sulfur Dioxide. // Macromol. Chem. – 1967–V.107. –P.78-93.
59. Ueda T. and Harada S. Effect of the Structure of Cationic Polysulfone on the Flocculation of kaolinite. // J. of Appl. Polymer. Sci. –1968. – V.12. – P.2383-2393.
60. Герасин В. А., Зубова Т. А., Бахов Ф. Н., Баранников А. А., Мерекалова Н. Д., Королёв Ю. М., Антипов Е. М. «Структура полимер / Na^+ -монтмориллонит нанокомпозитов, полученных смешением в расплаве» // Российские нанотехнологии, Т. 2, №1–2, 2007, С. 90-105.
61. Иванюк А. В., Герасин В. А., Ребров А. В., Павелко Е. М., Антипов Е. М. Эксфолиированные нанокомпозиты глина-полиэтилен, полученные полимеризацией “in situ. Синтез, структура, свойства”// Инженерно-физический журнал. – 2005. – Т. 78– № 5. – С. 87 - 92
62. Иванюк А. В., Герасин В. А., Ребров А. В., Павелко Р. Г., Антипов Е. М. Эксфолиированные нанокомпозиты глина-полиэтилен,

полученные полимеризацией *in situ*. Синтез, структура, свойства. // Инженерно-физический журнал. – 2005. – Т. 78 – № 5 – С. 87-92.

63. Герасин В. А., Бахов Ф. Н., Мерекалова Н. Д., Королёв Ю. М., Fischer H. R., Антипов Е. М. Структура формирующихся на Na^+ -монтмориллоните слоёв поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами.// Высокомолек. соед. А. – 2005. – Т. 47 – №9 – С.1635-1651.

64. В. А. Герасин, Ф. Н. Бахов, Н. Д. Мерекалова, Ю. М. Королев, Т. Л. Зубова, Е. М. Антипов. Влияние структуры слоя модификатора на совместимость полимеров с модифицированным монтмориллонитом.// Инженерно-физический журнал – 2005. – Т. 78– № 5– С.35 - 40

65. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. Химия. Москва.–1978.– 198 с.

66. Дубникова И. Л., Березина С. М., Королев Ю. М., Никифорова Г. Г. Морфология и динамические механические свойства нанокompозитов на основе полипропилена и слоистого силиката.//Высокомолек. соед. Сер. А. – 2005. –Т. 47. – № 11– С. 1956-1970

67. Прохоров К. А., Сагитова Е. А., Николаева Г. Ю., Козлов Д. Н., Пашинин П. П., Антипов Е. М., Герасин В. А., Бахов Ф. Н. Межслоевая структура наполнителя для полимер-силикатных нанокompозитов нового поколения. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства, применение. Сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2005. – Вып. 11– с. 63-70.

68. Иванюк А. В., Адров О. И., Герасин В. А., Гусева М. А., Fischer Y. R., Антипов Е. М.. Нанокompозиты полиэтилен/ Na^+ монтмориллонит, полученные полимеризацией “*in situ*”.// Высокомолек. соед. Серия А. – 2004. –Т. А.46– № 11– С. 1945-1953

69. Прохоров К. А., Сагитова Е. А., Николаева Г. Ю., Козлов Д. Н., Антипов Е. М., Герасин В. А., Гусева М. А.. Исследование фазового состава полиэтилена в нанокompозитах полимер/глина. // Физико-химия

полимеров: синтез, свойства, применение. Сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2004. – Вып. 10 – С. 22.

70. Герасин В. А., Антипов Е.М., Карбушев В. В., Куличихин В. Г., Карпачева Г. П., Тальрозе Р. В., Кудрявцев Я. В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям.// Усп. хим., 82:4 – 2013. – С.303–332.

71. Hwu J.M., Jiang G.J. Preparation and Characterization of Polypropylene-Montmorillonite Nanocomposites Generated by In Situ Metallocene Catalyst Polymerization J. Appl. Pol. Sci. –2005– V. 95– p. 1228.

72. Liu C., Tang T., Huang B. In Situ Homopolymerization and Copolymerization Catalyzed by Zirconocene Catalysts Entrapped inside Functionalized Montmorillonite J. Pol. Sci, Part A. – 2003. – V. 41– p. 2187.

73. Ma J., Qi Z., Hu Y. Synthesis and Characterization of Polypropylene/Clay Nanocomposites J. Appl. Pol. Sci. – 2001– V. 82– p. 3611.

74. Yang F., Zhang X., Zhao H., Chen B., Huang B., Feng Z. Preparation and Properties of Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposites by In Situ Polymerization J. Appl. Pol. Sci. – 2003. – V. 86– p. 3680.

75. He A.H., Hu H.Q., Huang Y.J., Dong J.Y., Han C.C. Isotactic Poly(propylene)/Monoalkylimidazolium-Modified Montmorillonite Nanocomposites: Preparation by Intercalative Polymerization and Thermal Stability Study. Macromol Rapid Commun– 2004–V. 25– p. 2008.

76. Новокшонова Л.А., Бревнов П.Н., Гринев В.Г., Чвалун С.Н., Щеголихин А.Н., Кузнецов С.П. Нанокомпозиционные материалы на основе полиэтилена и слоистых силикатов: синтез, структура, свойства. Российские нанотехнологии. –2003 –Т.3– №5-6– С.86

77. He L. Wang, J. Li, J. Dong, C. Han. Preparation of exfoliated isotactic polypropylene/alkyl-triphenylphosphonium-modified montmorillonite

nanocomposites via in situ intercalative polymerization, *Polymer*– 2006. – 47. – 1767.

78. Jin Y-H, Park H-J, Im S-S, Kwak S-Y, Kwak S. Polyethylene/clay nanocomposite by in situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene. *Macromol Rapid Commun*– 2002. – V. 23– p. 135.

79. Hwu J.M., Jiang G.J. Preparation and Characterization of Polypropylene-Montmorillonite Nanocomposites Generated by In Situ Metallocene Catalyst Polymerization *J. Appl. Pol. Sci.* – 2005. – V. 95. – p. 1228.

80. Нильсен Л.Е. Механические свойства полимеров и полимерных композитов. Химия.Москва.–1978.–208с.

81. Properties of Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposites by In Situ Polymerization *J. Appl. Pol. Sci.* – 2003. – V. 86– p. 3680.

82. Ma J., Qi Z., Hu Y. Synthesis and Characterization of Polypropylene/Clay Nanocomposites *J. Appl. Pol. Sci.* – 2001. – V. 82. – p. 3611.

83. Xie W., Gao Z., Pan W., Vaia R., Hunter D. Singh *Termochimica acta.* –2001. –P.339-350

84. Theng V.K.G. Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes Elsevier. Amsterdam;Oxford:New York. –1979.

85. Гудович Н.В., Овчаренко Ф.Д. *Коллоид.журн.* –1963. –25.407

86. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Наукова думка. –1975.

87. Theng V.K.G. The Chemistry of Clay- Organic Reactions. Adam Hilger.London. –1974.

88. Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon J.F., Johnston N.J., Smith J.G., Connel J.W. *Polymer.* –2002. –P. 813-822.

89. С.Н. Чвалун, Л.А.Новокшонова, А.П. Коробко, П.Н. Бревнов. Полимер-силикатные нанокompозиты: физико-химические аспекты синтеза

- полимеризацией *in situ*.//Рос.хим.ж. (Ж. Рос.хим. об-ва Д.И.Менделеева). – 2008. – Т. LII. –№5. – С.52-57
90. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi U., Kamigaito O.// J.Polym.Sci., Polym. Chem. – 1993. –V.31. –P.983.
91. Kuppa V., Manias E.// Chem.Mater. –2002. –V.14 –P.2171
92. Yao K.J., Song M., Hourston D.J., Luo D.Z.// Polym. –2002. –V.43– P.1017
93. Davis C.H., Mathias L.J., Gilman J.W., Schiraldi D.A., Shields J.R., Trulove P., DeLong H.C.// J.Polym.Sci., Polym. Phys. –2002. – V.40. –P.2661.
94. Lee D.C., Jang L.W.// J. Appl. Polym. Sci. –1996. –V61. – P.1117
95. Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A.// J. Appl. Polym. Sci. –1998. – V67. –P 87.
96. Wang K.H., Choi M.H., Koo C.M., Choi Y.S., Chung I.J.// Polym. – 2001. –V.42 –P.9819
97. Бахов Ф.Н. Дис....канд. хим.наук. М.: ИНХС РАН. – 2007
98. Ашуров Н.Р., Садыков Ш.Г., Долгов В.В. Структура и свойства нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена и монтмориллонита.// Высокомолек. соед . Серия А. –2012. – Т.47. –№9. – С.1403-1408.
99. Долгов В.В., Ашуров Н.Р., Шевелева Е.Е., Хакбердиев Э.О. Упругопрочностные, барьерные, термические и огнестойкие свойства нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена с монтмориллонитом.// Ж. приклад. Химии. – 2013. –Т.86. –вып.12. С.1938-1949
100. Идиятуллина Г.Х., Вольфсон С.И., Сабиров Р.К., Яруллин Р.С. Влияние монтмориллонита CLOISITE 15A на структуру и свойства полибутилена-1.// Высокомолек. соед . Серия А. – 2012. – Т.54. – №6. – С.894-899.
101. Антипов Е. М., Гусева М. А., Герасин В. А., Королёв Ю. М., Ребров А.В., Fischer H. R., Разумовская И.В. Структура и деформационное поведение нанокомпозитов на основе полиэтилена

- низкой плотности и модифицированных глин.// Высокомолек. соед .
Серия А . –2003. –Т.45. – №11. –С.1874-1884
102. Е. М. Антипов, А.А. Баранников, В. А. Герасин, Б.Ф. Шклярчук,
Л.А. Цамалашвили, Н. R. Fischer, И.В.Разумовская. Структура и
деформационное поведение нанокompозитов на основе полипропилена
и модифицированных глин.// Высокомолек. соед . Серия А . –2003. –
Т.45. –№11. – С.1884-1899
103. Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Малкандуев
Ю.А., Лигидов М.Х. Синтез, структура и свойства гибридных
нанокompозитов на основе мономерного и полимерного метакрилата
гуанидина и слоистых алюмосиликатов.// Высокомолек. соед. Серия Б.
–2009. – Т.51. –№9. – С.1723-1728.
104. Микитаев А.К.,Каладжян А.А., Леднев О.Б.,Микитаев М.А.
Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин.//
Пластм. Массы. – 2004. –№12. –С.45-50.
105. В.А. Борисов, А.Ю.Беданокoв, А.М.Кармоков, А.К. Микитаев,
М.А. Микитаев, Э.Р.Тураев. Свойства полимерных нанокompозитов на
основе органоmодифицированного Na^+ -монтмориллонита.// Пластм.
Массы. –2007. –№5. –С.30-33.
106. Хаширова С.Ю., Беспанеева З.Л., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б.,
Пахомов С.И., Лигидов М.Х. Микитаев А.К. Разработка новых
органоглин для получения полимерных нанокompозитов с
регулируемыми свойствами.// Известие высших учебных заведений.
Серия: Химия и химическая технология. –2012. – Т.24. –№5. –С.86-88
107. Шустов Г.Б., Козлов Г.В., Липатов Ю.С. // Матер. VII Междунар.
научн. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и
нанотехнологии». Кисловодск – 17-22 сентября 2007. – С. 239-241.

108. Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Структура и свойства нанокompозитов полимер/органоглина. М.: Издательство РХТУ им.Д.И.Менделеева. – 2013. –316с.
109. Микитаев А.К.,Каладжян А.А., Леднев О.Б.,Микитаев М.А., Э.М.Давыдов. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин с повышенной огнесойкостью.// Пластм. Массы. –2005. №4. –С.36-43.
110. Пекарь С.С., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К.// Научные технологии. –2011. –Т.12. –№10. –С.79-81.
111. Мурзаканова М. ., Борукаев Т.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К.//Современные проблемы науки и образования. – 2013. –№3. – С.48
112. К. Chrissafisa, D. Bikiaris. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers. Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochimica Acta* 523 –2011– p.125
113. J. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* 52 . –2011. –№ 5. – p.128
114. Shyluk W.P. Poly(1,2-dimethyl-5-vinilpyridinium methyl Sulfate.) // *J. Appl. Polymer.Sci.* –1964. – V.8. –P.1663.
115. McCormik C.L., Salazar L.C. Water-Soluble copolymers. XLII. Cationic polyelectrolytes of acrylamide and 2-acryl-amido-2-methylpropantrimethyl ammonium chloride. // *J. Polym. Sci.* –1993. – V.31. – №5. – P.1099.
116. Kokufuta E., Kokubo S., Iwais. Electroforesis and coloid titration of poly (N,N-dimethyldiallylammonium chloride.) // *Shikizai Kyokaishi.* – 1976. – V.49. –P.589. c.A.1977. 9018v.
117. Kokufuta E., Kokubo S., Iwais. Effect of ionic Strength and pH on the electroforetic mobility and viscosity of poly(N,N-dimethyldiallylammonium chloride.) // *Nippon Kagaku Kaishi.* –1976. –V.8. –P.1335. c.A. 1977. 44129d.

118. Васильева О.В., Давыдов А.В., Колганова И.В.// Доклады АН СССР. –1989–Т.276. –№3. –С.621–624.
119. Милч М.В., Федорова Д.Л., Топчиев Д.А. // Вестник дерматологии. – 1988. –№5. –С.25-32.
120. Munoz-Muniz O., Juaristi E. Enantioselective alkylation and protonation of prochiral enolates in the asymmetric synthesis of β -amino acids // Tetrahedron. - 2003. – 59. – N 23 – С. 4223–4229.
121. Shendage Deepak M., Frohlich Roland, Bergander Klaus, Haufe Gunter Asymmetric synthesis of γ -fluorinated α -amino acid derivatives // Eur. J. Org. Chem. – 2005– N 4. – С. 719–727.
122. Lygo Barry, Andrews Benjamin I. Asymmetric phase-transfer catalysis utilizing chiral quaternary ammonium salts: Asymmetric alkylation of glycine imines Accounts Chem. Res. - 2004. 37, N 8, с. 518–525..
123. Kitamura Masanori, Shirakawa Seiji, Maruoka Keiji Powerful chiral phase-transfer catalysts for the asymmetric synthesis of α -alkyl- and α,α -dialkyl- α -amino acids // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – 44. –N 10 - С. 1549–1551.
124. Bielawski Krzysztof, Bielawska Anna, Muszynska Anna, Slodownik Tomasz, Miltyk Wojciech, Anchim Tomasz Synthesis and cytotoxic properties of novel alkylating derivatives of L-proline // Sci. pharm. - 2005. – 73 – N 2 –С. 193
125. Jew Sang-sup, Jeong Byeong-Seon, Lee Jeong-Hee, Yoo Mi-Sook, Lee Yeon-Ju, Park Boon-saeng, Kim Myoung Goo, Park Hyeung-geun Highly enantioselective synthesis of α -alkyl-alanines via the catalytic phase-transfer alkylation of 2-naphthyl aldimine tert-butyl ester by using O(9)-allyl-N(1)-2',3',4'-trifluorobenzylhydrocinchonidinium bromide J. Org. Chem. – 2003. – 68- N 11.- С. 4514–4516.
126. Andres Jose M., Munoz Eva M., Pedrosa Rafael, Perez-Encabo Alfonso Manipulating L-aspartic and L-glutamic acids - diastereoselective

- synthesis of enantiopure β -amino- γ -hydroxy acids and γ -amino- δ -hydroxy acids // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. - N 17. - C. 3387–3397.
127. Ellis Trevor K., Martin Collin H., Tsai Gary M., Ueki Hisanori, Soloshonok Vadim A. Efficient synthesis of sterically constrained symmetrically α,α -disubstituted α -amino acids under operationally convenient conditions // *J. Org. Chem.* –2003. – 68. - N 16. - C. 6208–6214.
128. Maruoka Keiji Catalytic asymmetric synthesis of α -amino acid derivatives and peptides using chiral phase-transfer catalysts // *Proc. Jap. Acad. B.* - 2003. – 79. - N 7 - C. 181–189.
129. Verardo Giancarlo, Geatti Paola, Pol Elena, Giumanini Angelo G. Sodium borohydride: A versatile reagent in the reductive N-monoalkylation of α -amino acids and α -amino methyl esters // *Can. J. Chem.* - 2002. – 80 - N 7 - C. 779–788.
130. Myers Andrew G., Gleason James L., Yoon Taeyoung, Kung Daniel W. Highly practical methodology for the synthesis of D- and L- α -amino acids, N-protected α -amino acids, and N-methyl- α -amino acids // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1997. – 119. - N 4 - C. 656–673.
131. Ooi Takashi, Uematsu Yukitaka, Kameda Minoru, Maruoka Keiji Conformation flexible, chiral quaternary ammonium bromides for asymmetric phase-transfer catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2002. – 41.- N 9. C. 1552–1554.
132. Patterson Daniel E., Xie Shiping, Jones Lynda A., Osterhout Martin H., Henry Christopher G., Roper Thomas D. Synthesis of 4-fluoro- β -(4-fluorophenyl)-L-phenylalanine by an asymmetric phase-transfer catalyzed alkylation: Synthesis on scale and catalyst stability // *Org. Process Res. and Dev.*- 2007. – 11- N 3.- C. 624–627.
133. Пат. №592768 CIIIA.
134. Пат. №2145978 (PФ).

135. Canizares Pablo, Perez Angel, Llanos Javier, Rubio Guiomar Preliminary design and optimisation of a PEUF process for Cr(VI) removal // Desalination. – 2008. – 223. – N 1-3. – С. 229– 237.
136. Rao T . Prasada, Rao G., Jaya S Phabhakara Complexation of copper (II) by glycine in fresh and sea water media // Bull Electrochem №5 // – 1987. - С 475– 478.
137. Kumar Anil, Neta P. Complexation and oxidation of glycine and related compounds by Ag(II) // J. Amer. Chem. Soc. –1981. –№24– S. 7284– 7289.
138. А.С.№1252329 (СССР)
139. А.С. №1129215 (СССР)
140. А.С.№1401813 (СССР)
141. А.С.№1318304 (СССР)
142. А.С.№1375606 (СССР)
143. А.С.№1250569 (СССР)
144. А.С.№865887 (СССР)
145. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: М. –1976. – С.541.
146. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. Вып.1и 2. МГУ. – 1964. – С.420.
147. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия – 1974. – С.408.
148. N,N-диаллиламиноэтановая кислота и способ получения./ Бегиева М.Б.,Хараев А.М.,Бажева Р.Ч, Альмова А.А., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К.// Патент (РФ) №2458045– От 10. 08.2012. – Регистрационный номер заявки № 2010108879 от 11.03.2010г
149. N,N-диаллилвалин / Бегиева М.Б., Хараев А.М.,Малкандуев Ю.А.// Патент (РФ) №2533835 – От 24. 09.2014. – Регистрационный номер заявки № 2013135921 от 30.07.2013г

150. N,N-диаллиллейцин / Бегиева М.Б.,Хараев А.М., Малкандуев Ю.А// Патент (РФ) №2529028 – От 30. 07.2014. – Регистрационный номер заявки № 2013135920 от 30.07.2013г
151. Канао С., Сакаери Я. N-алкиламиноокислоты. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Phrmac. Soc. Japan»1966, 86, №11. P.1105– 1108, РЖХ, 23Ж670, 1967
152. Process for preparation of tertiary aminoacds. // Boardman Franklin. Пат. № 3457302 США. – 1969/ РЖХ 13Н355П. – 1970
153. N,N-диаллиласпарагиновая кислота и способ ее получения./БегиеваМ.Б., ХараевА.М., Бажева Р.Ч., Малкандуев Ю.А, Лигидов М.Х.// Патент № 2473539(РФ) – Заявка № 20101311492/04 – от 27.07. 2013.
154. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: АН СССР– 1959. – С.202.
155. Wandrey Ch., Jaeger W., Reinisch G. Zur Kinetic der radicalischen polymerization von Dimethyl-diallyl-ammonium chloride. // Acta Polymerica. – 1981. – V.32. – heft.4. – P.197– 202.
156. Практикум по коллоидной химии. Под. ред. Лаврова И.С. – М.: "Высшая школа". – 1983. – С. 215.
157. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Изд-во «Химия». Ленинградское отделение. – 1976. – 376с.
158. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физическая и коллоидная химия» - 2009 г. – 68 с.
159. Коростылев П.П. Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии. М.: Металлургия – 1985. – С.138-145.
160. Методика определения токсического действия вытяжек из материалов и изделий на половых клетках крупного рогатого скота

- (утв. Департаментом ветеринарии Минсельхозпрода РФ от 7 октября 1999 г. N 13-4-2/1755)
161. Бегиева М.Б. О возможности регулирования реакции радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламинов. Дис., канд. хим. наук. Нальчик.: КБГУ. – 1997– 138с.
 162. Сергеева Г.И., Чибисов А.К., Карякин А.В. и др. // Журнал прикладной спектроскопии. –1973. – №3. –С.419.
 163. Рабинович Е., Белфорд Р. Фотохимия уранила. М.:Атомиздат. – 1960. – 168с.
 164. N- алкиламиноокислоты. Канао С., Сакаери Я. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Phrmac. Soc. Japan» –1966. – 86– №11–61105–1108, РЖХ, 23Ж670, 1967.
 165. Бегиева М.Б., Хараев А.М., Альмова А.А., Малкандуев Ю.А N,N-диаллиламиноэтановая кислота и полимеры на ее основе.// Известие Высших учебных заведений Северо-Кавказкий регион. Естественные науки. – Ростов-на-Дону –2012 г. –№3– С.53 – 58
 166. Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А N,N-диаллиласпарагиновая кислота и полимеры на ее основе.// Известие Высших учебных заведений Северо-Кавказкий регион. Естественные науки. – Ростов-на-Дону– 2012. – №5 – С.58 – 53
 167. Бегиева М.Б. Синтез и исследование структуры мономеров N,N-диаллиламинокарбоновых кислот.// Известия Кабардино-Балкарского Госуниверситета. г.Нальчик. –2013. –Т.III–№5. – С.47– 52
 168. Поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота./Бегиева М.Б., Хараев А.М.,Бажева Р.Ч., Альмова А.А. Малкандуев Ю.А, Микитаев А.К.// Патент (РФ) №2439 086– от 10.01.2012– заявка № 2010119316 /04 Приоритет от 13.05.2010
 169. Поли-N,N-диаллиласпарагиновая кислота./ Бегиева М.Б.,Хараев А.М.,Бажева Р.Ч.,Малкандуев Ю.А// Патент (РФ) №2476450 – от

- 27.02.2013. – Регистрационный номер заявки № 20101463539 от 15.11.2010
170. Lancaster L.E., Bassei L., Panzer H.P. The Structure of Poly(Diallyl dimethylammonium) Chloride by ^{13}C -NMR spectroscopy. // J. Polym. Sci. 1976. V.14. P.549-554.
171. Ottenbrite R.M. and Shillady. Ring sitze of Cyclopolymerized N,N-Dialkyldiallylammonium Galides. // Ed: E. J. Goethais. Oxford/ 1980. P.143-153.
172. Малкандуев Ю.А., Коршак Ю.В., Микитаев А.К., Топчиев А. К., Топчиев Д.А., Кабанов В.А. Кинетические закономерности реакции радикальной полимеризации в концентрированных растворах N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида.// V Международный микросим. "Радикальная полимеризация." В сб. тез. Докладов. Уфа. –1984. – С.46.
173. Golubkova N.A., Drabkina A.M., Gudkova L.A. and Topchiev D.A. Photopolymerization of quarternry Diallylammonium Salts in aqueous solutions. // Acta Polymerica. – 1989. –V. 40. – №7. –P.435–438.
174. Бабаев Н.А., Мартыненко А.И., Оппенгейм В.Д., Крапивин А.М., Эфендиев А.А., Топчиев Д.А. Кинетика радикальной полимеризации N,N-диаллил-N-метил-N- карбизолпропилоксиметиламмоний хлорида. // Азерб. хим. журн. –1983. –№4. – С.89.
175. Мартыненко А.И., Вандрей К., Егер В., Хан В., Топчиев Д.А., Райниш Г., Кабанов В.А. Радикальная полимеризация аммониевых солей.// Материалы V Международн. микросим. "Радикальная полимеризация." Уфа. –1984. – С.74.
176. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А., Коршак Ю.В., Микитаев А.К. Кинетика радикальной полимеризации N,N-диметил-N,N-диаллил аммоний хлорида в концентрированных водных растворах. //Acta Polymerica. –1985. – V.36. –№7. – С.372.

177. Topchiev D.A., Malkanduev Yu.A., Yanovsky Y.G., Oppenheim V.D. and Kabanov V.A. Some features of Dimethyldiallylammonium Chloride ring conversion polymerization in aqueous solutions. // *Eur. Polym. J.* –1983. – V.25. – P.138.
178. Малкандуев Ю.А. Дисс. канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева. –1986. –148с.
179. Bamford C.H., Brumby S. Polymerization of methyl methacrylate in Solvents. // *Chem. and Ind.* –1969. –№30. – P.1020–1021.
180. North A.M., Reed G.A. Diffusion-controlled termination during the initial stages of free radical polymerization of methyl methacrylate. // *Trans Faraday Soc.* –1961. –V.84. –№6. – P.935-940.
181. Benson S.W., North A.M. The Kinetics of Free Radical Polymerization under Conditions of Diffusion-controlled Termination. // *J. Amer. Chem. Soc.* –1962. –V.84. –№6. –P.935–940
182. Fischer J.P., Muce G., Schulz G.V. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Teilreaktionen bei der radikalischen Polymerization des Methylmethacrylates. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* –1969. –V.73. –№2. –P.154–163
183. Otsu T., Ito T., Imoto M. Vinyl Polymerization. LXXIX/ Effect of the Alkyl Groups on the Radical Polymerization of alkyl Methacrylates. // *J. Polym. Sci. A.* – 1964. –V.2. – №6. – P.290–296
184. Bengough W.J., Smith A.C.K. Rate of Polymerization and Viscosity of methacrylates. // *Trans. Far. Soc.* – 1958. –V.54. –№10. – P. 1553.
185. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. // М.: Наука. – 1974. –243с.
186. Гладышев Г.П. Полимеризация виниловых мономеров. Алма-Ата. АН СССР. –1964. –С.322.
187. Benson S.W., North A.M. A simple Dilatometric Method of Determining the Rate Constants of Chain Reactions.II. The Effect viscosity

- on the Rate constants of Polymerization Reactions. // J. Amer. Chem. Soc.— 1959. —V.81.— №6.—P. 1339–1345.
188. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: "Высшая школа".— 1992.— 512с.
189. Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А. Кинетические закономерности радикальной термополимеризации N,N-диаллил-N-метиламмоний дигидрофосфата в водных растворах.// Проблемы науки и образования . — 2012. — №9 — С.134-147
190. Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А. Радикальная сополимеризация фосфатных солей производных N-алкил-N,N-диаллиламина с N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлоридом.// Новые полимерные композиционные материалы. Материалы VIII международной научно-практической конференции. — Нальчик. —2012. —С.24-27
191. Соплимер на основе N,N-диаллиламиноэтаной кислоты и винилацетата./Бегиева М.Б., Хараев А.М., Бажева Р.Ч, Альмова А.А., Малкандуев Ю.А// Патент № 2466148 (РФ) — от 10.11.2012. — Заявка 2011117734/04. от 03. 05.2011
192. Соплимер на основе N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты и винилацетата./ Бегиева М.Б.,Хараев А.М., Бажева Р.Ч, Альмова А.А., Малкандуев Ю.А// Решение о выдаче патента РФ на изобретение по заявке № 2013121646 от 08.05.2013.
193. Бегиева М.Б., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Казанчева Ф.К.,Малкандуев Ю.А. Соплимеризация N,N-диаллиламиноэтановой кислоты с винилацетатом.// Журнал прикладной химии. — Санкт-Петербург. — 2012. — № 9 — Т.85 Вып.9. — С.1536-1538
194. Хэм Д.//Соплимеризация /Пер.с англ.под ред. В.А.Кабанова. М.: Химия. — 1971.
195. Смирнова Л.А., Туршатов А.А., Пастухов М.О., Семчиков Ю.Д. Эффект избирательной сорбции мономеров (BOOTSTRAP Эффект) и

- точность определения эффективных констант сополимеризации.// Высокомолек. соед.А. –1996. –Т.38. – №10. – С.1653–1655
196. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Кузнецов С.И., Кунакова Р.В., Монаков Ю.Б. Влияние природы растворителя на радикальную сополимеризацию N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и малеиновой кислоты.// Высокомолек. соед.А. –2008. – Т.50. –№2. – С.230–236
197. Бегиева М.Б. Исследование зависимости вязкости водных растворов полимеров на основе производных поли-N,N-диаллиламинов от ионной силы раствора и рН-среды.// Новые полимерные композиционные материалы. Материалы VIII международной научно-практической конференции. – Нальчик. –2012. – С.18–23
198. Литманович Е.А., Орленова А.П., Королев Б.А., Касаикин В.А., Куличихин В.Г. Динамика полимерной цепи в водных и водно-солевых растворах полидиметилдиаллиламмоний хлорида.//Высокомолек. соед.А. – 2000. – Т.42. – №6. – С.1035–1041
199. Андреева Л.Н., Бушин С.В., Безрукова М.А., Некрасова Т.Н., Иманбаев Р.Т., Паутов В.Д., Назарова О.В., Золотова Ю.И., Панарин Е.Ф. Конформационные свойства макромолекул поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата в различных растворителях.// Журнал прикладной химии. – 2012. –Т.85. –вып.3. – С.445–453
200. Павлов Г.М., Окатова В.О., Гаврилова И.И., Ульянова Н.Н., Панарин Е.Ф. Размеры и конформации гидрофильных и гидрофобных полиэлектролитов в растворах разной ионной силы.// Высокомолек. соед.А. – 2013. – Т.55. –№12. – С.1395–1401
201. Ахметова Д.А., Билимихова Ф., Макуашева З.Р., Бегиева М.Б. Определение значений поверхностного натяжения синтезированных азотсодержащих мономеров и полимеров диаллильной природы.//

- IV-Международная научно-практическая конференция «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки». Сборник работ молодых ученых. – Владикавказ. – 2013. – Часть II. – С.65-66
202. Мамбетова Ф.К., Озова М., Казанчева Ф.К., Бегиева М.Б. Исследование комплексообразующих свойств азотсодержащих водорастворимых полиэлектролитов на ионы серебра в водном растворе.// IV-Международная научно-практическая конференция «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки». Сборник работ молодых ученых. – Владикавказ. – 2013. – Часть II. – С.67–68
203. Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А. Исследование комплексообразующих свойств поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты на ионы кобальта и меди в водном растворе.// "Фундаментальные исследования. – 2013. – №10 (3) – С. 534-538. <http://search.rae.ru/>
204. Бегиева М.Б., Казанчева Ф.К., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А. Исследование комплексообразующих свойств пол-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты на ионы серебра и железа в водном растворе.// Известия Кабардино-Балкарского Госуниверситета. – Нальчик. – 2013. – Т. III – №5. – С.53–55
205. Алакаева Л.А. Спектрофотометрические методы исследования комплексных соединений. Учебное пособие. КБГУ–2003 – 62 с.
206. Кочергина Л.А., Дробилова О.М. Термодинамические параметры реакций комплексообразования иона меди (II) с β -аланином в водном растворе.// Журнал физической химии.–2008–Т.82–№9.–С.1729–1733
207. Горболетова Г.Г., Гридичин С.Н., Луценко А.А. Термохимические исследования процессов комплексообразования ионов Cu^{+2} с L-глутамином в водном растворе.// .–2010–Т.84–№11.–С.2036–2041
208. Бегиева М.Б., Блиева Л.З., Хараева З.Ф., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А. Водорастворимые азотсодержащие полиэлектролиты с

- бактерицидными свойствами. // *Фундаментальные исследования*– 2012. – №9 – часть 3 – С.542-544– Серия Биологические науки <http://search.rae.ru/>
209. Биологически активные перевязочные средства в комплексном лечении гнойно-некротических ран //Под. ред. В. Д. Федорова – М.: МЭ РФ, –2000. Раневые повязки и покрытия – Медицина,здоровье-реферат. [htt:// www. kazedu.kz/referat/ 114972](http://www.kazedu.kz/referat/114972)
210. Приказ №5 Минздрав СССР
211. Рана. Повязка. Больной. Руководство для медсестер // Г.И. Назаренко, И. Ю. Сугурова, С.П.Глянцев – М.: Медицина.– 2002.–С.125
212. Лаппо В.Г., Перова Н.М. Оценка токсичности чистящих и моющих средств *in vitro* на кратко временной суспензионной культуре подвижных клеток-сперме быка.// *Токсикологический вестник.*–2004.– №6.– С.1760
213. Двоскин Я.Г., Меньшикова Т.А., Федосеева Т.А., Завьялов Н.В., Халепо А.И. Оценка токсичности товаров бытовой химии. Метод *in vitro* на кратковременной суспензионной культуре подвижных клеток-сперме быка.// Тезисы докладов. 2-ой съезд токсикологов России 10-13 ноября. – М.:2003.– С.86–87
214. Федосеева Т.А. Альтернативные биологические модели в работе токсикологических подразделений центров гигиены и эпидемиологии.// *Гигиеническая наука и санитарная практика./ Сб.мат. научно-практической конференции.*– М.: 2005– С.127–129.
215. «Оценка токсичности товаров бытовой химии (ТБХ). Экспресс-метод оценки токсичности моющих и чистящих средств с использованием в качестве тест-объекта спермы крупного рогатого скота», МР №29 ФЦ/4746 от 27.12.01г

216. Федосеева Т.А. Применение альтернативных биологических тест-объектов для прогнозирования токсичности и опасности товаров бытовой химии. // Окружающая среда и здоровье./ Сб.мат. Всероссийской научно-практ. конференции молодых ученых и специалистов. – Суздаль.– 2005. – С.537.
217. Альмова А.А., Бегиева М.Б.// Определение токсического действия полимерных материалов на основе-N,N-диаллиламинокислот./ Фундаментальные исследования. – 2012. – №9 – часть 3 –С.539-541.Серия Биологические науки <http://search.rae.ru/>

ПРИЛОЖЕНИЕ

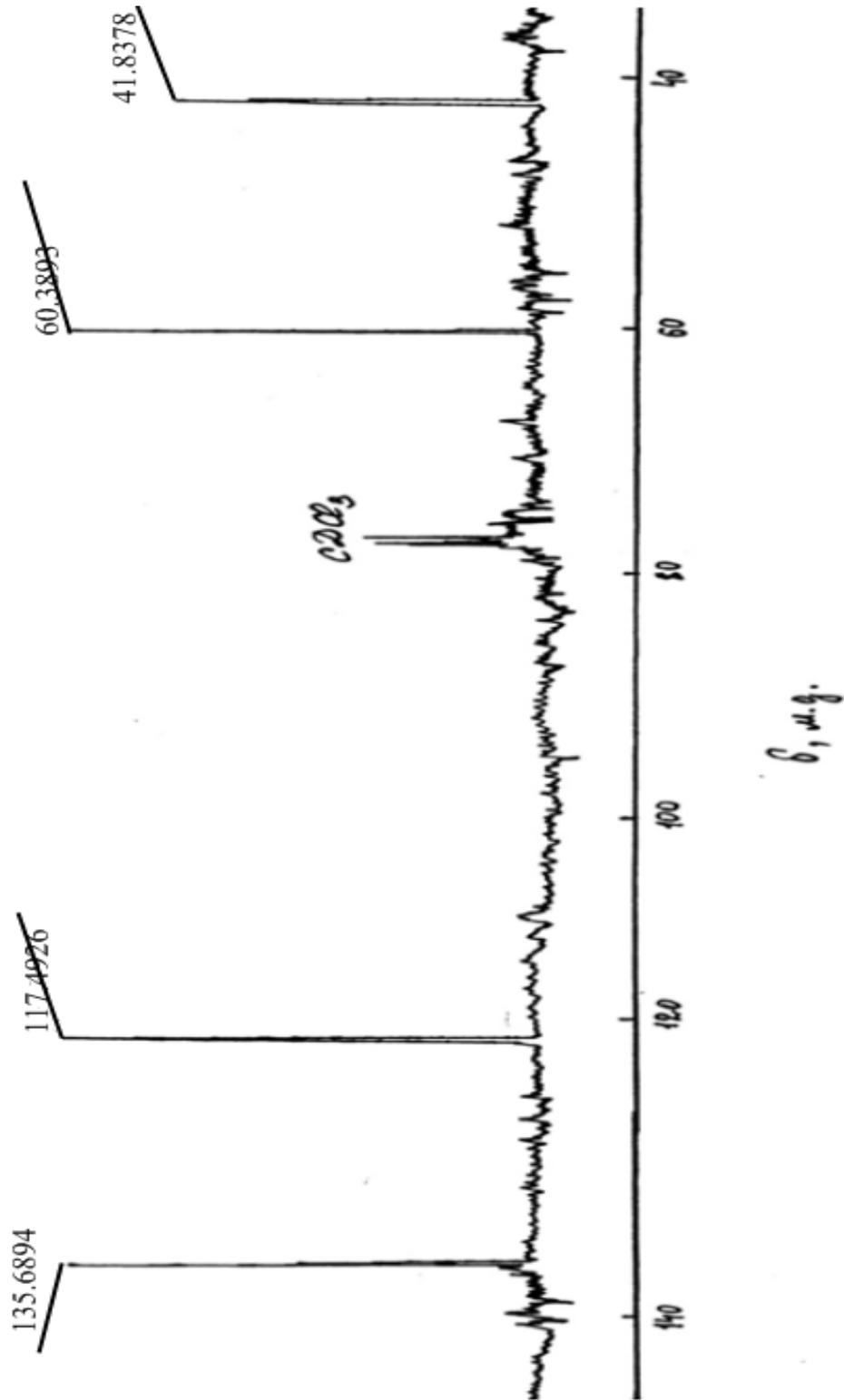


Рис. 113. ^{13}C -ЯМР N,N -диаллила- N -метиламина в растворе CDCl_3

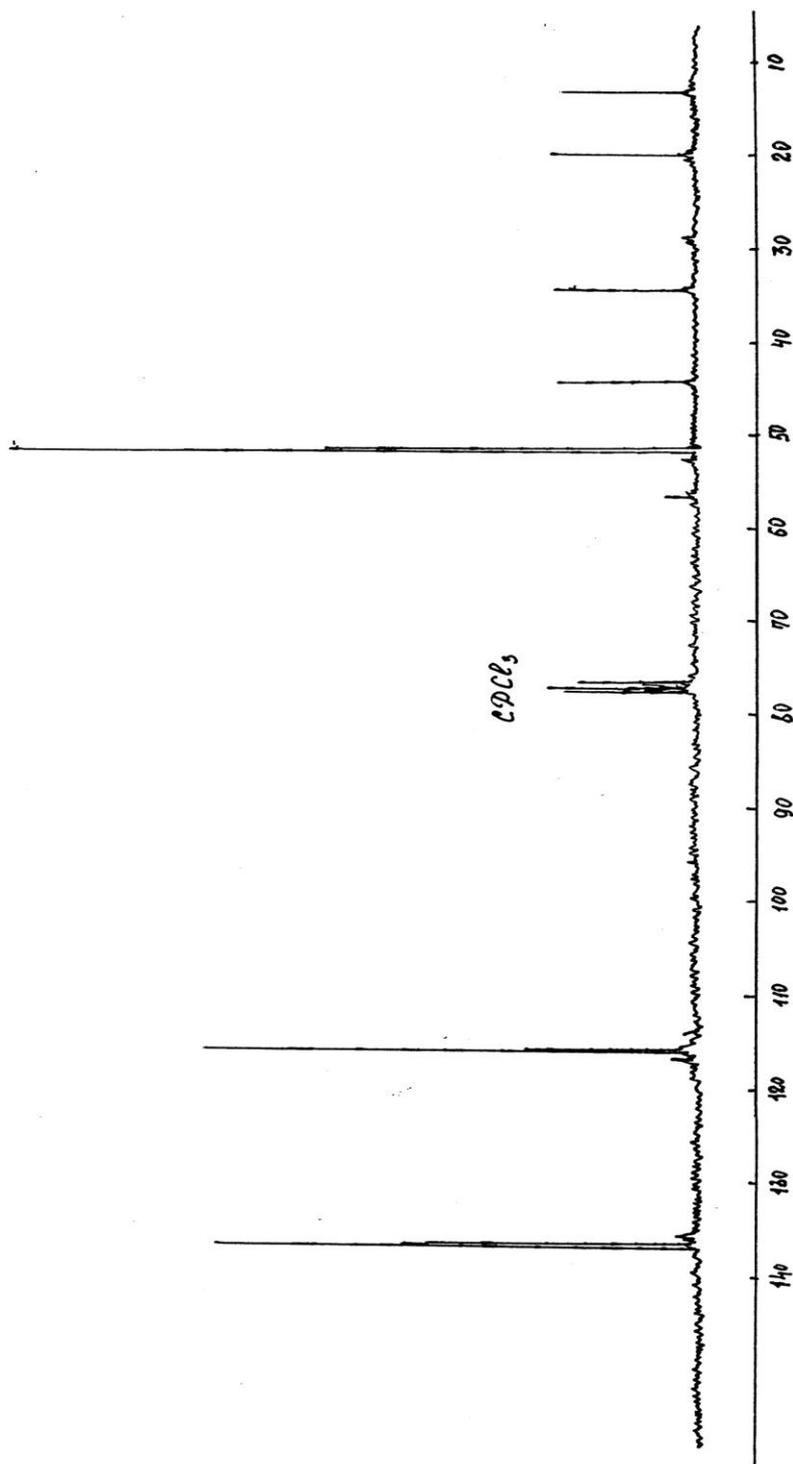


Рис. 114. ^{13}C -ЯМР N,N-диаллила-N-гептиламина в растворе CDCl_3

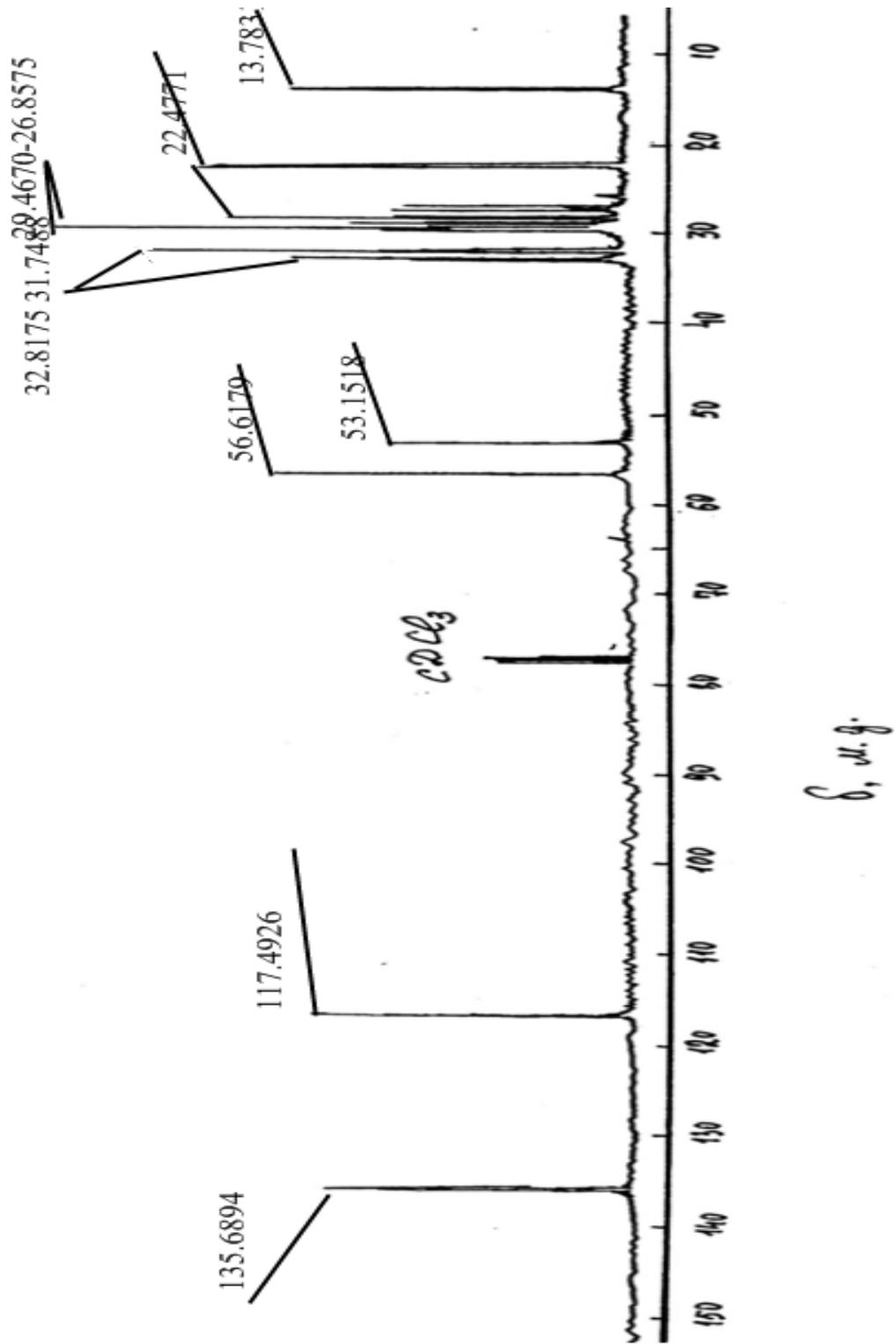


Рис. 115. ^{13}C -ЯМР N,N-диаллил-N-додециламина в растворе CDCl_3

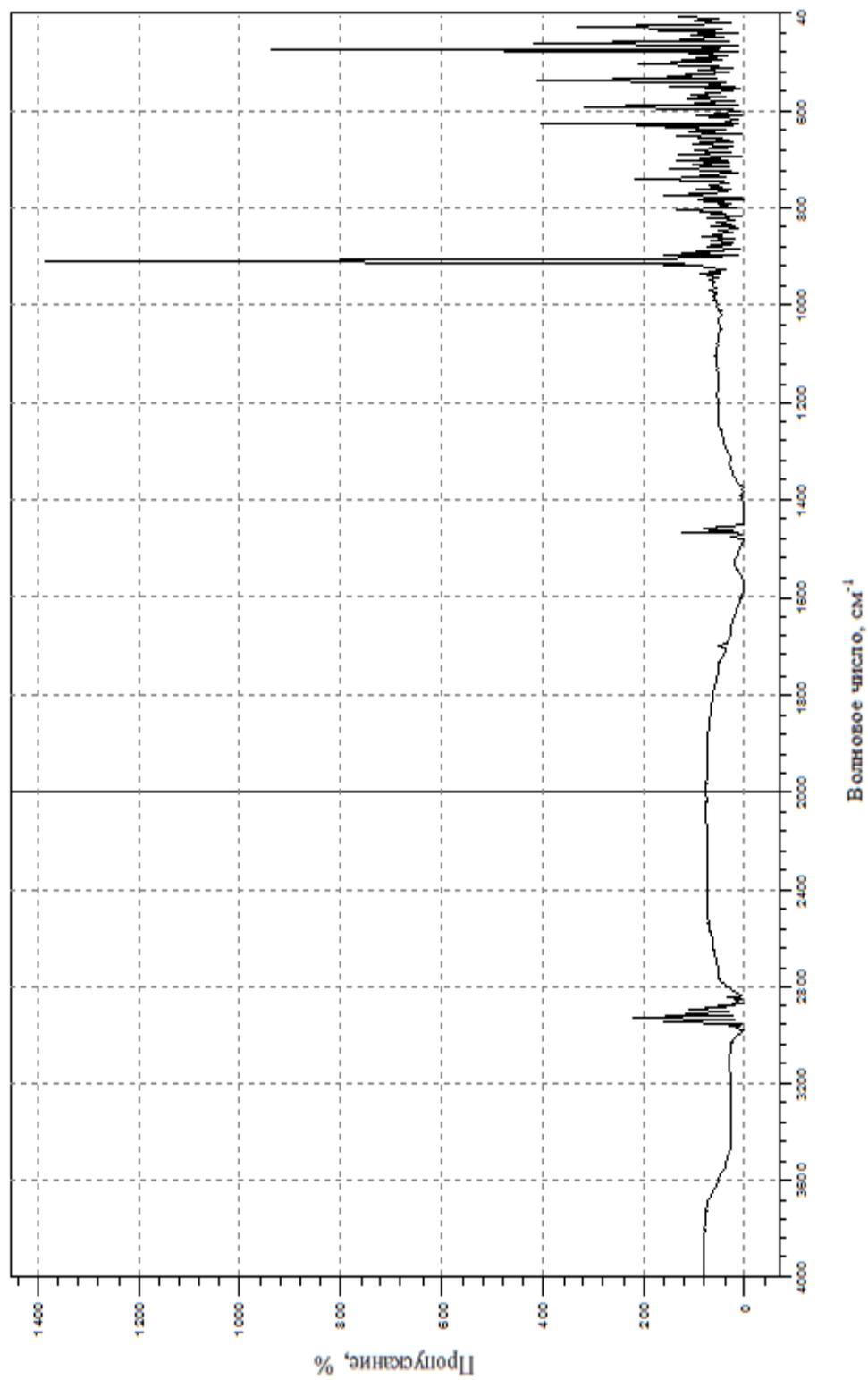


Рис. 116. ИК-спектр аминокпропановой кислоты

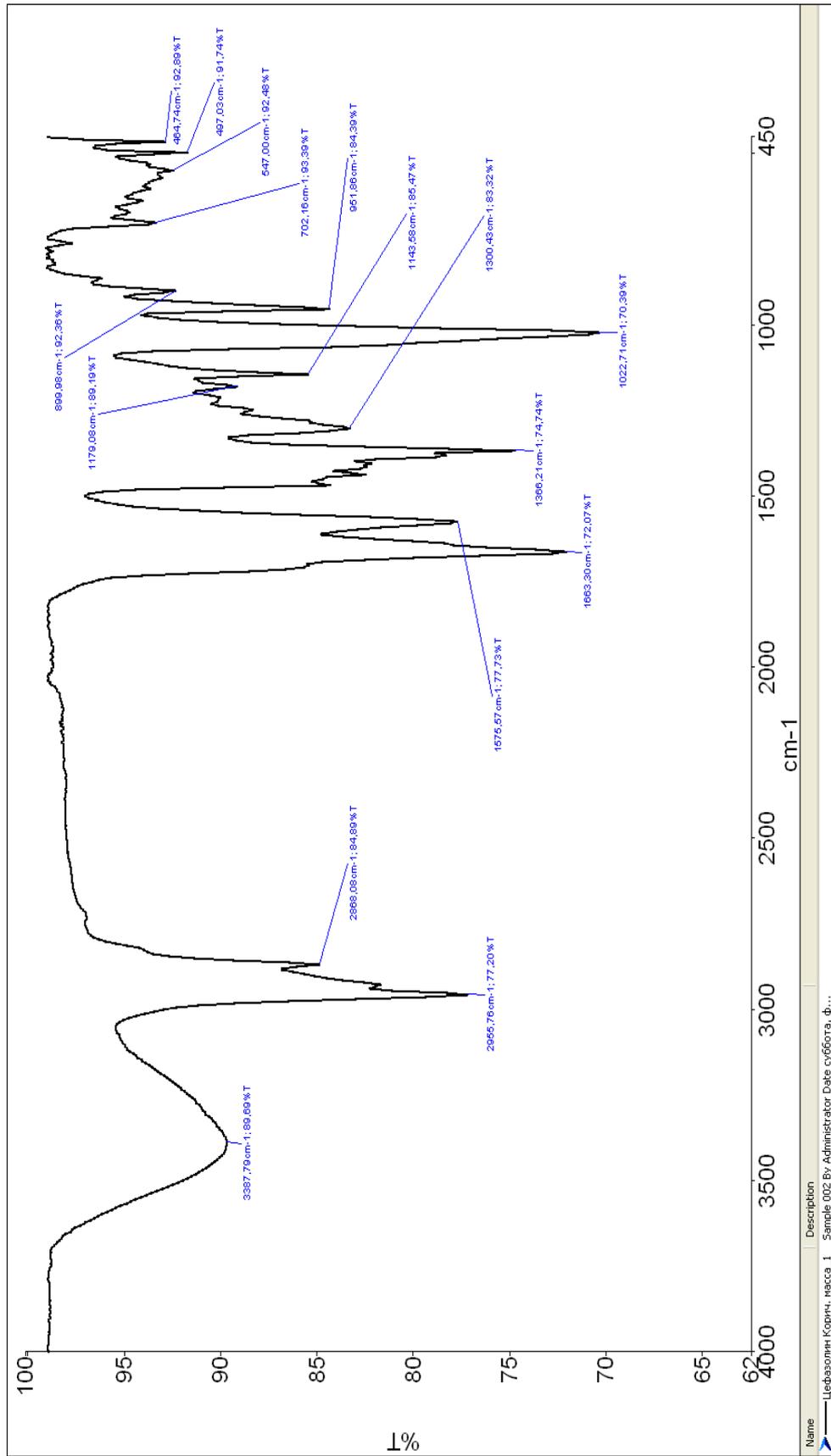


Рис. 117. ИК-спектр N,N-диаллиламинопропановой кислоты

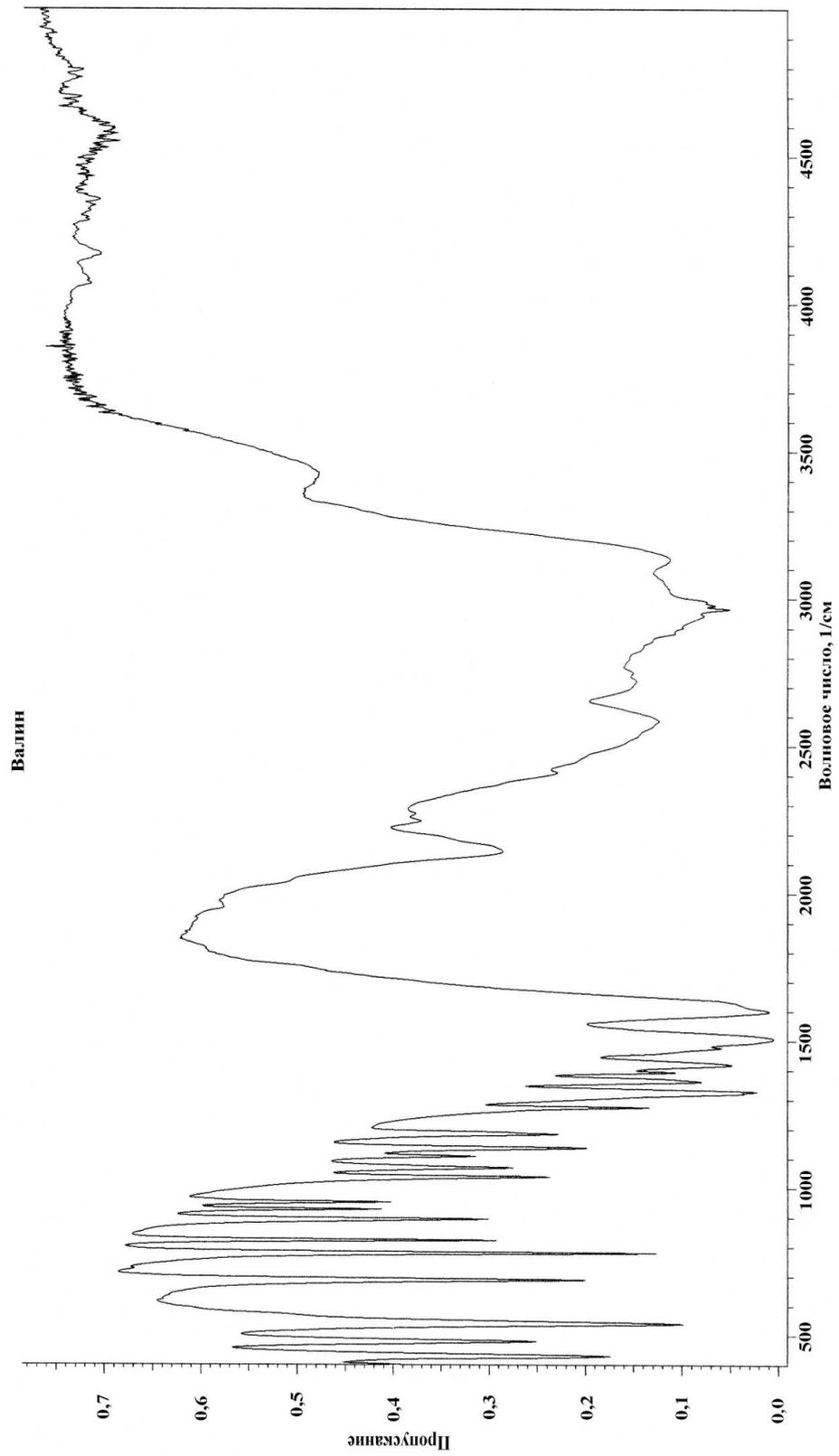


Рис. 118. ИК-спектр аминокислоты валина

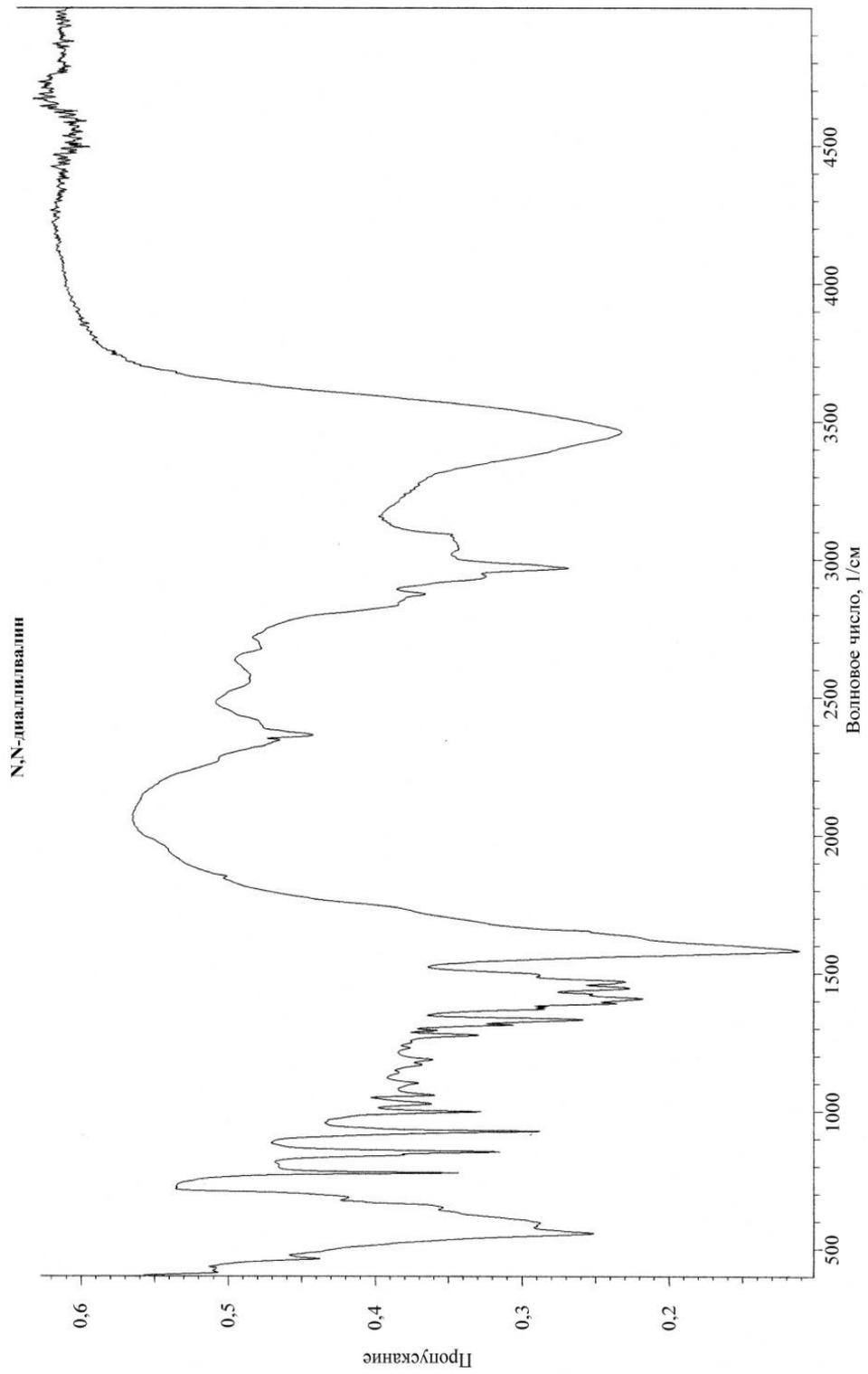


Рис. 119. ИК-спектр N,N-диаллиламиноизопентановой кислоты

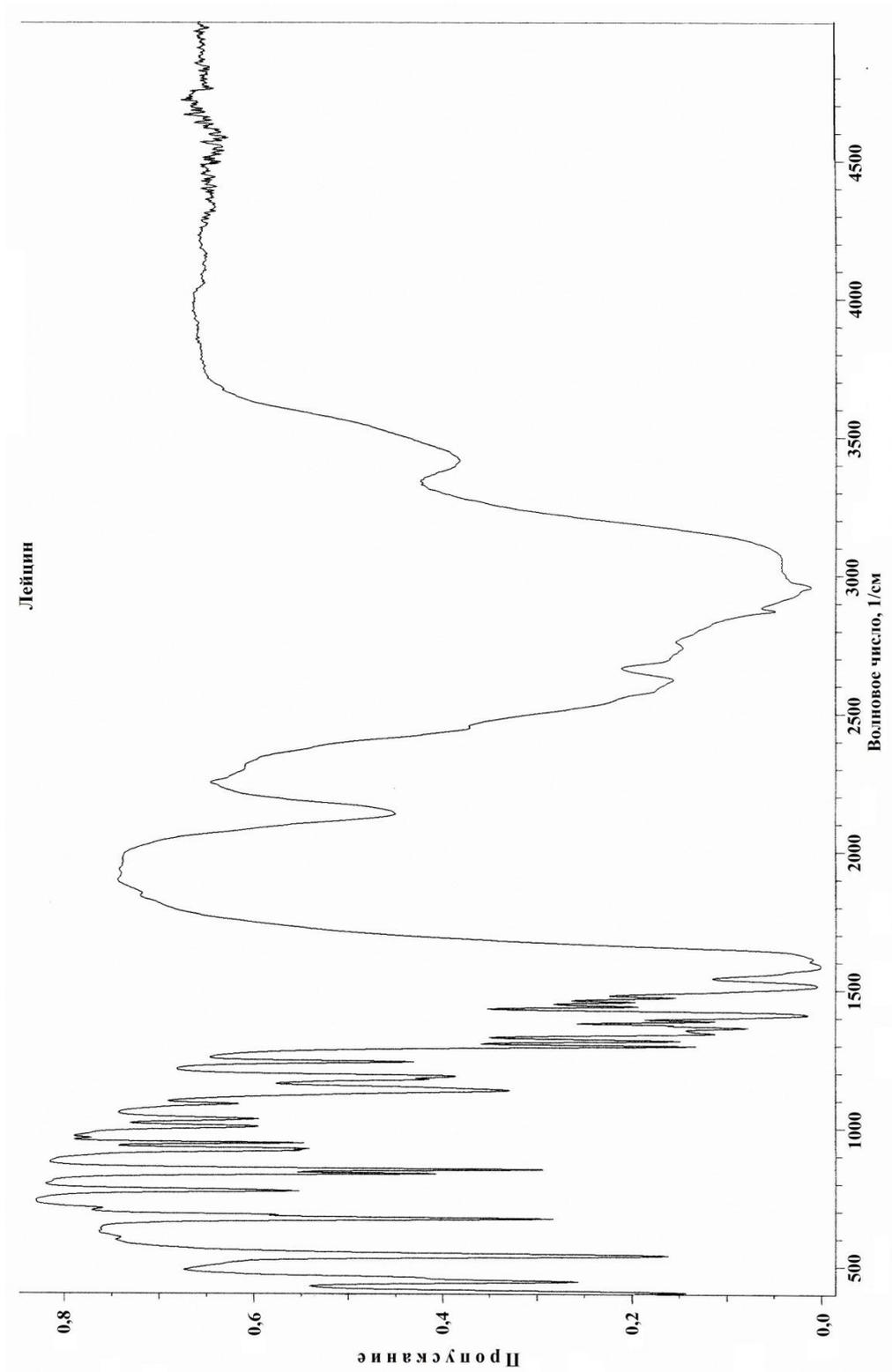


Рис.120. ИК-спектр аминокислоты лейцина

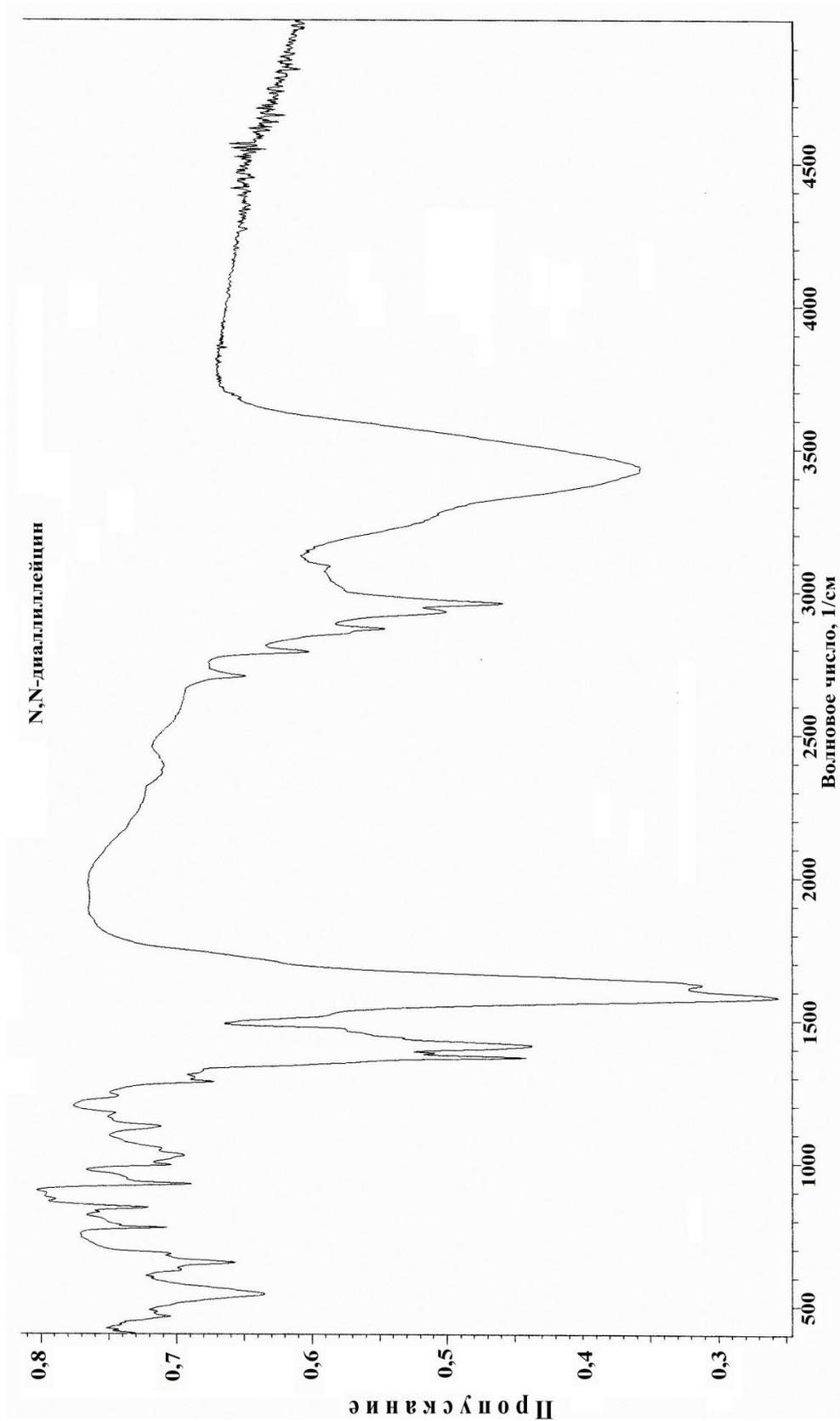


Рис.121. ИК-спектр N,N-диаллиламиноизогексановой кислоты

Таблица 40

Полимеризация МГФ в водных растворах в присутствии фотоинициатора [ДДУ]= $2,5 \times 10^{-3}$ моль/л, T=20 ⁰ С, $\lambda \geq 360$ нм							
№ опыта	[М], моль/л	Время, мин	Превращ. %	№ опыта	[М], моль/л	Время, мин	Превращ. %
351	1,0	5	0,02	354	3,0	5	0,08
		15	0,03			15	0,15
		30	0,04			30	0,25
		45	0,05			45	0,38
		60	0,07			60	0,46
353	2,0	5	0,04	355	3,5	5	0,13
		15	0,06			15	0,21
		30	0,12			30	0,32
		45	0,15			45	0,43
		60	0,23			60	0,54
Полимеризация МГФ в водных растворах в присутствии фотоинициатора [ДДУ]= $5,0 \times 10^{-3}$ моль/л, T=20 ⁰ С, $\lambda \geq 360$ нм							
341	1,0	5	0,02	345	2,0	5	0,03
		15	0,03			15	0,08
		30	0,05			30	0,13
		45	0,06			45	0,20
		60	0,08			60	0,26
342	3,0	5	0,11	347	3,5	5	0,18
		15	0,20			15	0,27
		30	0,33			30	0,41
		45	0,46			45	0,56
		60	0,58			60	0,70
Полимеризация МГФ в водных растворах в присутствии фотоинициатора [ДДУ]= $7,5 \times 10^{-3}$ моль/л, T=20 ⁰ С, $\lambda \geq 360$ нм							
370	1,0	5	0,08	373	3,5	5	0,25
		15	0,13			15	0,35
		30	0,19			30	0,55
		45	0,25			45	0,66
		60	0,69			60	0,83
371	3,0	5	0,14				
		15	0,24				
		30	0,38				
		45	0,54				
		60	0,69				

Таблица 41

Полимеризация ДГФ в водно-диоксановых растворах (1:9) в присутствии инициатора [ПСА]= $2,5 \times 10^{-3}$ моль/л, T=80 ⁰ С							
№ опыта	[М], моль/л	Время, мин	Превращ. %	№ опыта	[М], моль/л	Время, мин	Превращ. %
380	0,3	3	0,24	384	0,6	1	0,20
		7	0,48			5	0,46
		11	0,72			8	0,68
		15	0,96			12	0,94
		19	1,20			18	1,4
381	1,0	2	0,42	385	2,0	1	0,22
		4	0,62			2	0,48
		6	1,02			3	0,72
		8	1,64			4	0,93
		10	0,80			6	1,42
Полимеризация ДГФ в водно-диоксановых растворах (1:9) в присутствии инициатора [ПСА]= $5,0 \times 10^{-3}$ моль/л, T=80 ⁰ С							
393	0,3	3	0,32	396	0,6	3	0,42
		6	0,58			6	0,76
		9	0,80			9	1,10
		12	1,04			12	1,42
		18	1,52			15	1,72
398	1,0	2	0,48	400	2,0	1	0,31
		4	0,90			2	0,58
		6	1,26			3	0,86
		8	1,68			5	1,42
Полимеризация ДГФ в водно-диоксановых растворах (1:9) в присутствии инициатора [ПСА]= $7,5 \times 10^{-3}$ моль/л, T=80 ⁰ С							
408	0,3	3	0,42	409	0,6	3	0,50
		6	0,72			6	0,70
		9	1,04			9	1,24
		12	1,36			12	1,62
		15	1,63			15	2,0
410	1,0	3	0,94	415	2,0	1	0,32
		5	1,52			2	0,72
		7	2,10			3	1,08
						5	1,74

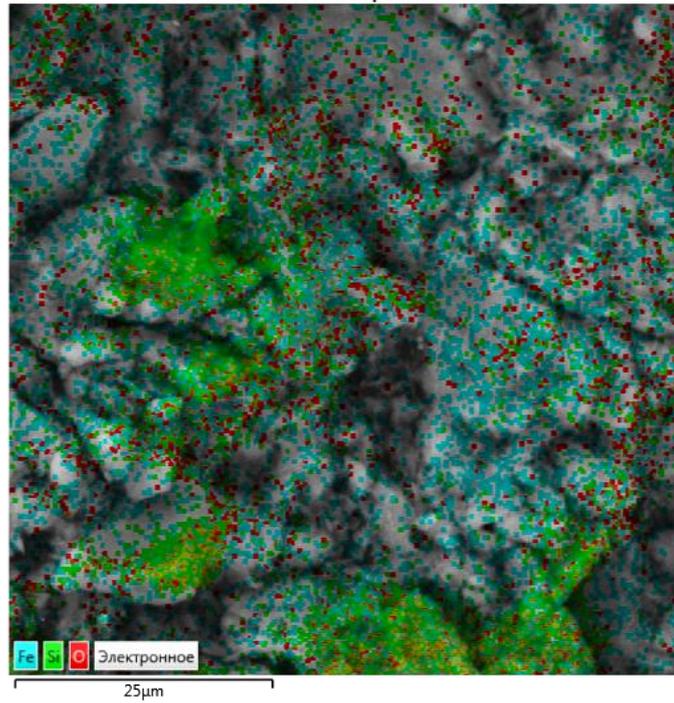
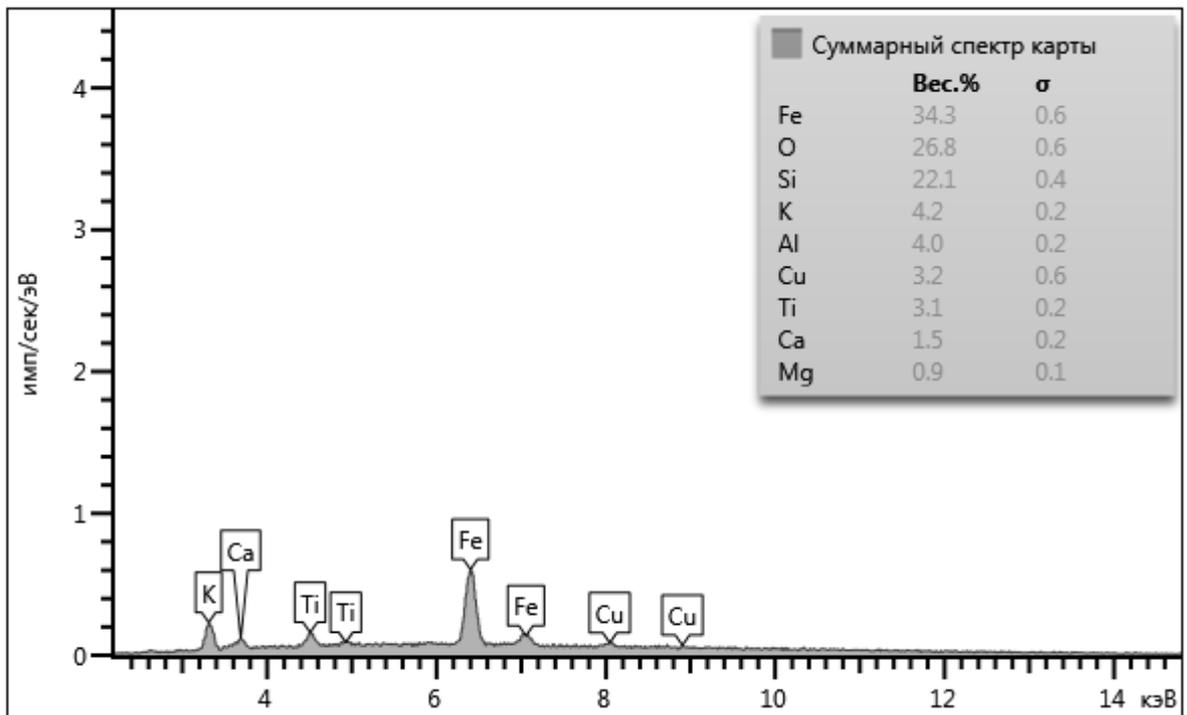
Таблица 42

Полимеризация ДГФ в водно-диоксановых растворах (1:9) в присутствии фотоинициатора [ДДУ]= $2,5 \times 10^{-3}$ моль/л, T=20 ⁰ С, $\lambda \geq 360$ нм							
№ опыта	[М], моль/л	Время, мин	Превращ. %	№ опыта	[М], моль/л	Время, мин	Превращ. %
512	0,3	3	0,36	516	0,6	3	0,40
		6	0,62			6	0,72
		9	0,92			9	1,12
		12	1,22			12	1,50
518	0,8	3	0,60	520	2,0	1	0,30
		6	1,10			3	0,72
		9	1,69			6	1,32
		12	2,10			9	1,88
522	2,0	1	0,52				
		2	1,00				
		3	1,50				
		4	1,96				
Полимеризация ДАДМАБ в водно-диоксановых растворах (1:9) в присутствии фотоинициатора [ДДУ]= $2,5 \times 10^{-3}$ моль/л, T=20 ⁰ С, $\lambda \geq 360$ нм							
534	0,3	5	0,22	536	0,6	5	0,30
		20	0,56			20	0,82
		35	0,92			35	1,30
		40	1,04			40	1,62
		55	1,42			50	1,98
		75	1,88	540	2,0	5	0,60
538	1,0	5	0,48			10	1,16
		10	0,68			15	1,70
		15	0,96			20	2,30
		20	1,20				
		25	1,44				
		30	1,70				
Полимеризация ДААУК в водных растворах в присутствии инициатора [ПСА]= $2,5 \times 10^{-3}$ моль/л, T=75 ⁰ С							
608	1,0	5	0,08	615	3,0	5	0,18
		15	0,18			15	0,32
		30	0,38			30	0,64
		45	0,58			45	0,92
		60	0,82			60	1,18
610	2,0	5	0,12	614	3,5	5	0,25
		15	0,22			15	0,42
		30	0,54			30	0,78
		45	0,75			45	1,14
		60	1,09			60	1,38

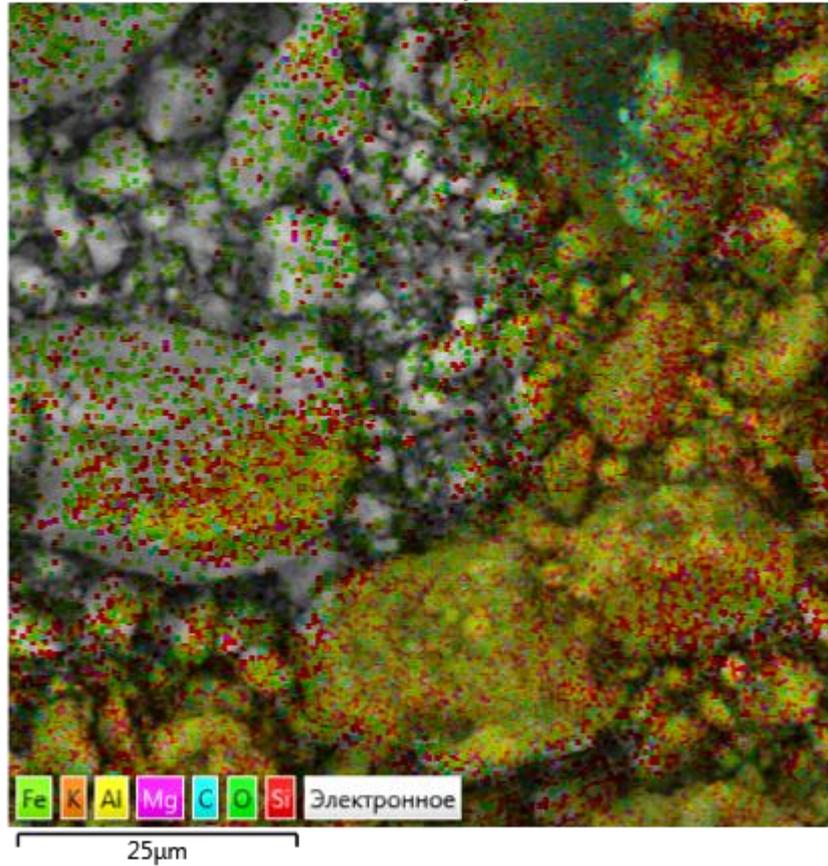
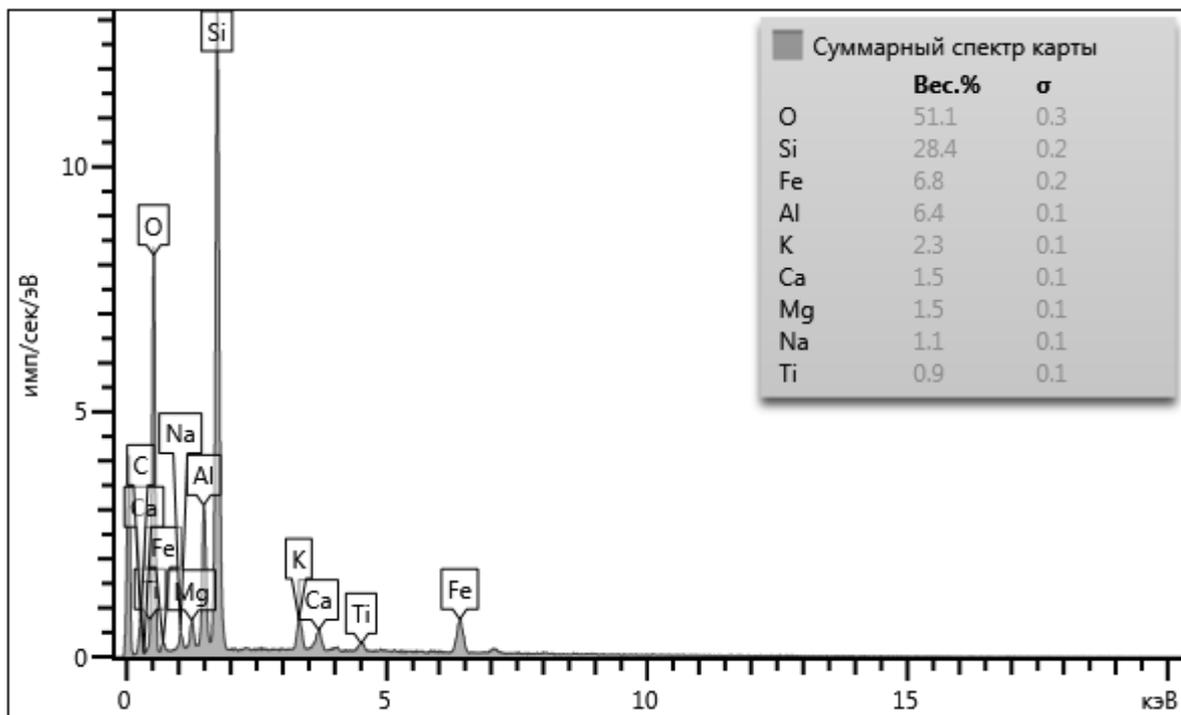
Таблица 43

Полимеризация ДААУК в водных растворах в присутствии инициатора $[ПСА]=5,0 \times 10^{-3}$ моль/л, $T=75^{\circ}C$							
616	1,0	5	0,07	618	3,0	5	0,26
		15	0,28			15	0,52
		30	0,58			30	0,84
		45	0,82			45	1,32
		60	1,12			60	1,62
617	2,0	5	0,17	619	3,5	5	0,38
		15	0,40			15	0,62
		30	0,74			30	1,18
		45	1,15			45	1,46
		60	1,39			60	1,81
Полимеризация ДААУК в водных растворах в присутствии инициатора $[ПСА]=7,5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T=75^{\circ}C$							
625	1,0	5	0,15	628	3,0	5	0,33
		15	0,34			15	0,64
		30	0,64			30	1,00
		45	1,10			45	1,48
		60	1,40			60	1,92
627	2,0	5	0,25	629	3,5	5	0,47
		15	0,48			15	0,82
		30	0,86			30	1,25
		45	1,35			45	1,75
		60	1,75			60	2,18
Полимеризация ДААУК в водных растворах в присутствии инициатора $[ПСА]=1,0 \times 10^{-3}$ моль/л, $T=75^{\circ}C$							
716	1,0	5	0,07	718	3,0	5	0,18
		15	0,18			15	0,32
		30	0,34			30	0,64
		45	0,57			45	0,92
		60	0,88			60	1,18
717	2,0	5	0,11	719	3,5	5	0,18
		15	0,24			15	0,44
		30	0,54			30	0,78
		45	0,77			45	1,16
		60	1,09			60	1,38

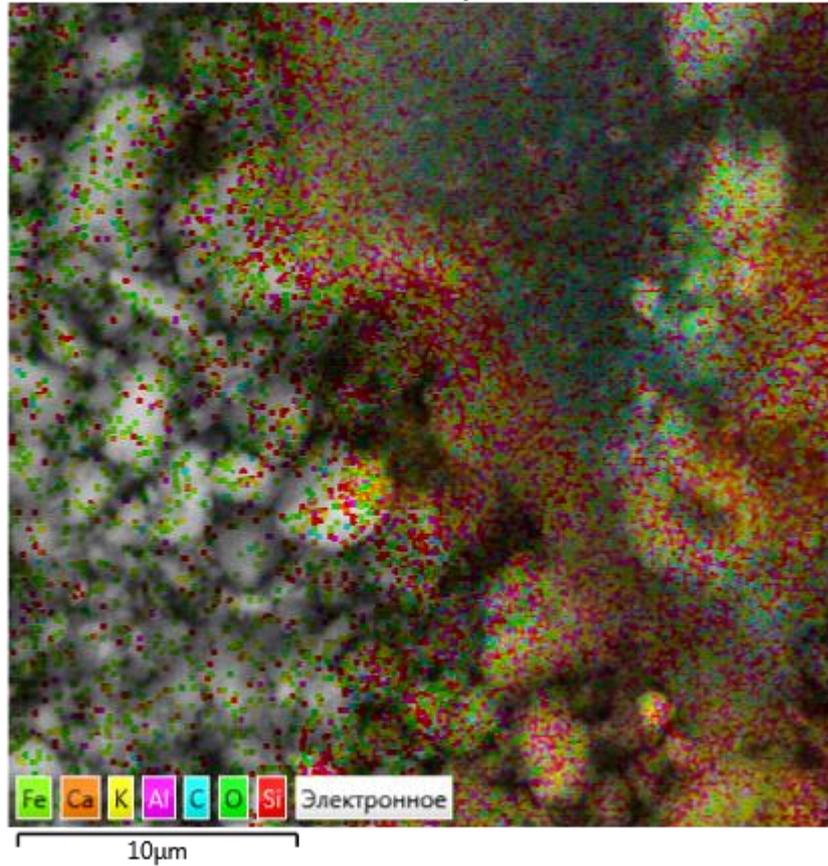
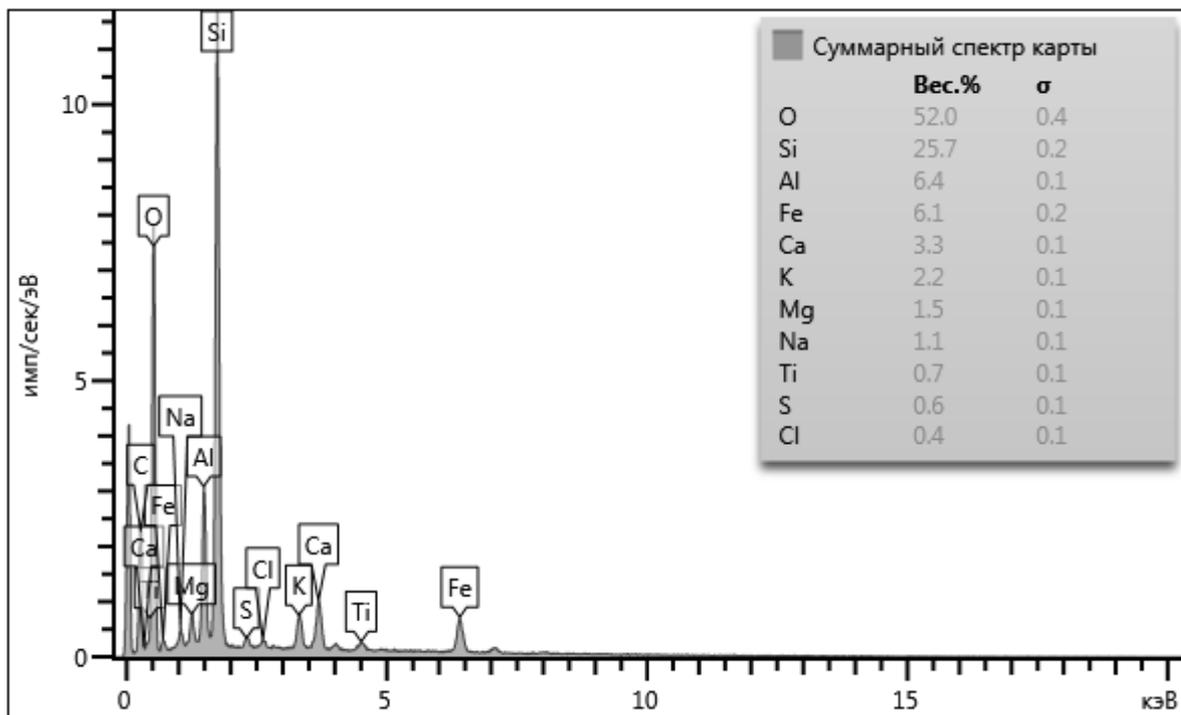
Многослойное изображение EDS 1

Na⁺-MMTРис.122. СЭМ: Na⁺-MMT с элементным анализом

Многослойное изображение EDS 2

Na⁺-ММТ+ДААУКРис.123. СЭМ: Na⁺-ММТ+ДААУК с элементным анализом

Многослойное изображение EDS 3

Na⁺-ММТ+ДААККРис.124. СЭМ: Na⁺-ММТ+ДААКК с элементным анализом

Данные PCA для Na⁺-ММТ

DIF (glna.brml)

Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Angle	d Value	Intensity
No			1	Stick #1	DIF (glna.brml)		11.213	7.88477	167
No			2	Stick #2	DIF (glna.brml)		13.058	6.77465	86.1
No			3	Stick #3	DIF (glna.brml)		16.904	5.24078	120
No			4	Stick #4	DIF (glna.brml)		17.857	4.96332	108
No			5	Stick #5	DIF (glna.brml)		19.156	4.62949	81.3
No			6	Stick #6	DIF (glna.brml)		19.828	4.47402	479
No			7	Stick #7	DIF (glna.brml)		20.885	4.24990	687
No			8	Stick #8	DIF (glna.brml)		22.460	3.95530	282
No			9	Stick #9	DIF (glna.brml)		22.810	3.89553	151
No			10	Stick #10	DIF (glna.brml)		25.321	3.51459	124
No			11	Stick #11	DIF (glna.brml)		26.672	3.33953	3725
No			12	Stick #12	DIF (glna.brml)		30.329	2.94465	121
No			13	Stick #13	DIF (glna.brml)		30.099	2.96662	147
No			14	Stick #14	DIF (glna.brml)		32.049	2.79047	145
No			15	Stick #15	DIF (glna.brml)		34.679	2.58459	200
No			16	Stick #16	DIF (glna.brml)		35.311	2.53975	144
No			17	Stick #17	DIF (glna.brml)		34.886	2.56972	224
No			18	Stick #18	DIF (glna.brml)		36.559	2.45591	271
No			19	Stick #19	DIF (glna.brml)		39.492	2.27998	205
No			20	Stick #20	DIF (glna.brml)		40.303	2.23595	81.1
No			21	Stick #21	DIF (glna.brml)		42.466	2.12693	150
No			22	Stick #22	DIF (glna.brml)		45.827	1.97847	93.6
No			23	Stick #23	DIF (glna.brml)		50.158	1.81731	304
No			24	Stick #24	DIF (glna.brml)		54.923	1.67039	84.2
No			25	Stick #25	DIF (glna.brml)		59.985	1.54094	225
No			26	Stick #26	DIF (glna.brml)		61.746	1.50116	116
No			27	Stick #27	DIF (glna.brml)		67.756	1.38188	110

Данные РСА для чистого ППС

DIF (PPS-chistii.brml)

Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Angle	d Value
No			1	Stick #1	DIF chistii.brml) (PPS-		11.397	7.75805
No			2	Stick #2	DIF chistii.brml) (PPS-		12.570	7.03620
No			3	Stick #3	DIF chistii.brml) (PPS-		14.104	6.27428
No			4	Stick #4	DIF chistii.brml) (PPS-		16.043	5.51994
No			5	Stick #5	DIF chistii.brml) (PPS-		16.965	5.22197
No			6	Stick #6	DIF chistii.brml) (PPS-		18.533	4.78365
No			7	Stick #7	DIF chistii.brml) (PPS-		21.211	4.18535
No			8	Stick #8	DIF chistii.brml) (PPS-		21.847	4.06496
No			9	Stick #9	DIF chistii.brml) (PPS-		25.513	3.48849
No			10	Stick #10	DIF chistii.brml) (PPS-		28.434	3.13651
No			11	Stick #11	DIF chistii.brml) (PPS-		41.161	2.19134
No			12	Stick #12	DIF chistii.brml) (PPS-		41.117	2.19358
No			13	Stick #13	DIF chistii.brml) (PPS-		42.417	2.12929
No			14	Stick #14	DIF chistii.brml) (PPS-		42.674	2.11706
No			15	Stick #15	DIF chistii.brml) (PPS-		43.063	2.09882

Intensity	Rel. Intensity	h,k,l	Remark
141	0.8 %	n.a.	
532	2.9 %	n.a.	
18069	100.0 %	n.a.	
2368	13.1 %	n.a.	
13282	73.5 %	n.a.	
9174	50.8 %	n.a.	
6826	37.8 %	n.a.	
7672	42.5 %	n.a.	
1058	5.9 %	n.a.	
967	5.4 %	n.a.	
140	0.8 %	n.a.	
148	0.8 %	n.a.	
795	4.4 %	n.a.	
795	4.4 %	n.a.	
643	3.6 %	n.a.	

Данные РСА органоглины Na⁺-ММТ+ДААУК

DIF (n1.brml)

Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Angle	d Value	Intensity
No			1	Stick #1	DIF (n1.brml)		13.979	6.33024	10942
No			2	Stick #2	DIF (n1.brml)		16.070	5.51103	1654
No			3	Stick #3	DIF (n1.brml)		16.787	5.27705	14618
No			4	Stick #4	DIF (n1.brml)		18.387	4.82145	5980
No			5	Stick #5	DIF (n1.brml)		21.096	4.20787	3253
No			6	Stick #6	DIF (n1.brml)		21.682	4.09558	4189
No			7	Stick #7	DIF (n1.brml)		25.318	3.51501	1282
No			8	Stick #8	DIF (n1.brml)		26.592	3.34944	787
No			9	Stick #9	DIF (n1.brml)		28.258	3.15561	457
No			10	Stick #10	DIF (n1.brml)		42.353	2.13234	449
No			11	Stick #11	DIF (n1.brml)		42.490	2.12582	454
No			12	Stick #12	DIF (n1.brml)		42.770	2.11252	346
No			13	Stick #13	DIF (n1.brml)		45.285	2.00089	151

Rel. Intensity	h,k,l	Remark
74.9 %	n.a.	
11.3 %	n.a.	
100.0 %	n.a.	
40.9 %	n.a.	
22.3 %	n.a.	
28.7 %	n.a.	
8.8 %	n.a.	
5.4 %	n.a.	
3.1 %	n.a.	
3.1 %	n.a.	
3.1 %	n.a.	
2.4 %	n.a.	
1.0 %	n.a.	

Данные РСА органоглины Na⁺-ММТ+ДААКК

DIF (n2-organaglina.brml)

Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Angle	d Value
No			1	Stick #1	DIF organaglina.brml) (n2-		11.192	7.89972
No			2	Stick #2	DIF organaglina.brml) (n2-		16.926	5.23392
No			3	Stick #3	DIF organaglina.brml) (n2-		17.333	5.11192
No			4	Stick #4	DIF organaglina.brml) (n2-		19.140	4.63337
No			5	Stick #5	DIF organaglina.brml) (n2-		19.821	4.47569
No			6	Stick #6	DIF organaglina.brml) (n2-		20.884	4.25019
No			7	Stick #7	DIF organaglina.brml) (n2-		22.428	3.96102
No			8	Stick #8	DIF organaglina.brml) (n2-		22.797	3.89770
No			9	Stick #9	DIF organaglina.brml) (n2-		25.314	3.51554
No			10	Stick #10	DIF organaglina.brml) (n2-		26.068	3.41555
No			11	Stick #11	DIF organaglina.brml) (n2-		26.658	3.34122
No			12	Stick #12	DIF organaglina.brml) (n2-		27.516	3.23900
No			13	Stick #13	DIF organaglina.brml) (n2-		28.086	3.17455
No			14	Stick #14	DIF organaglina.brml) (n2-		29.445	3.03107
No			15	Stick #15	DIF organaglina.brml) (n2-		30.109	2.96567
No			16	Stick #16	DIF organaglina.brml) (n2-		31.995	2.79500
No			17	Stick #17	DIF organaglina.brml) (n2-		34.943	2.56568
No			18	Stick #18	DIF organaglina.brml) (n2-		36.570	2.45516
No			19	Stick #19	DIF organaglina.brml) (n2-		38.589	2.33125
No			20	Stick #20	DIF organaglina.brml) (n2-		39.485	2.28039
No			21	Stick #21	DIF organaglina.brml) (n2-		40.316	2.23528
No			22	Stick #22	DIF organaglina.brml) (n2-		42.462	2.12713
No			23	Stick #23	DIF organaglina.brml) (n2-		45.799	1.97963
No			24	Stick #24	DIF organaglina.brml) (n2-		47.468	1.91382
No			25	Stick #25	DIF organaglina.brml) (n2-		50.158	1.81731
No			26	Stick #26	DIF organaglina.brml) (n2-		54.918	1.67052
No			27	Stick #27	DIF organaglina.brml) (n2-		59.961	1.54152

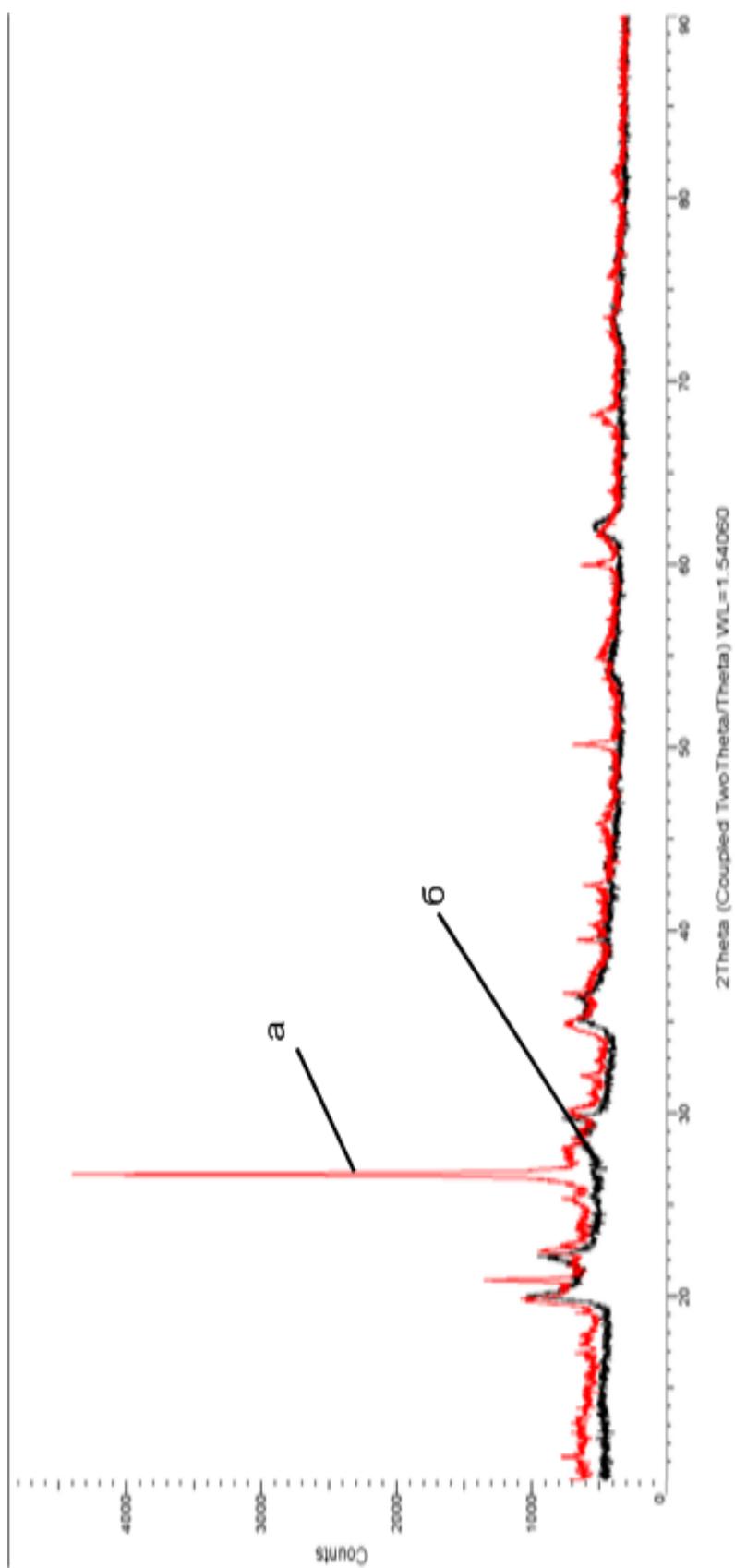


Рис.125. РСА органоглины Na⁺-ММТ+ДААКК

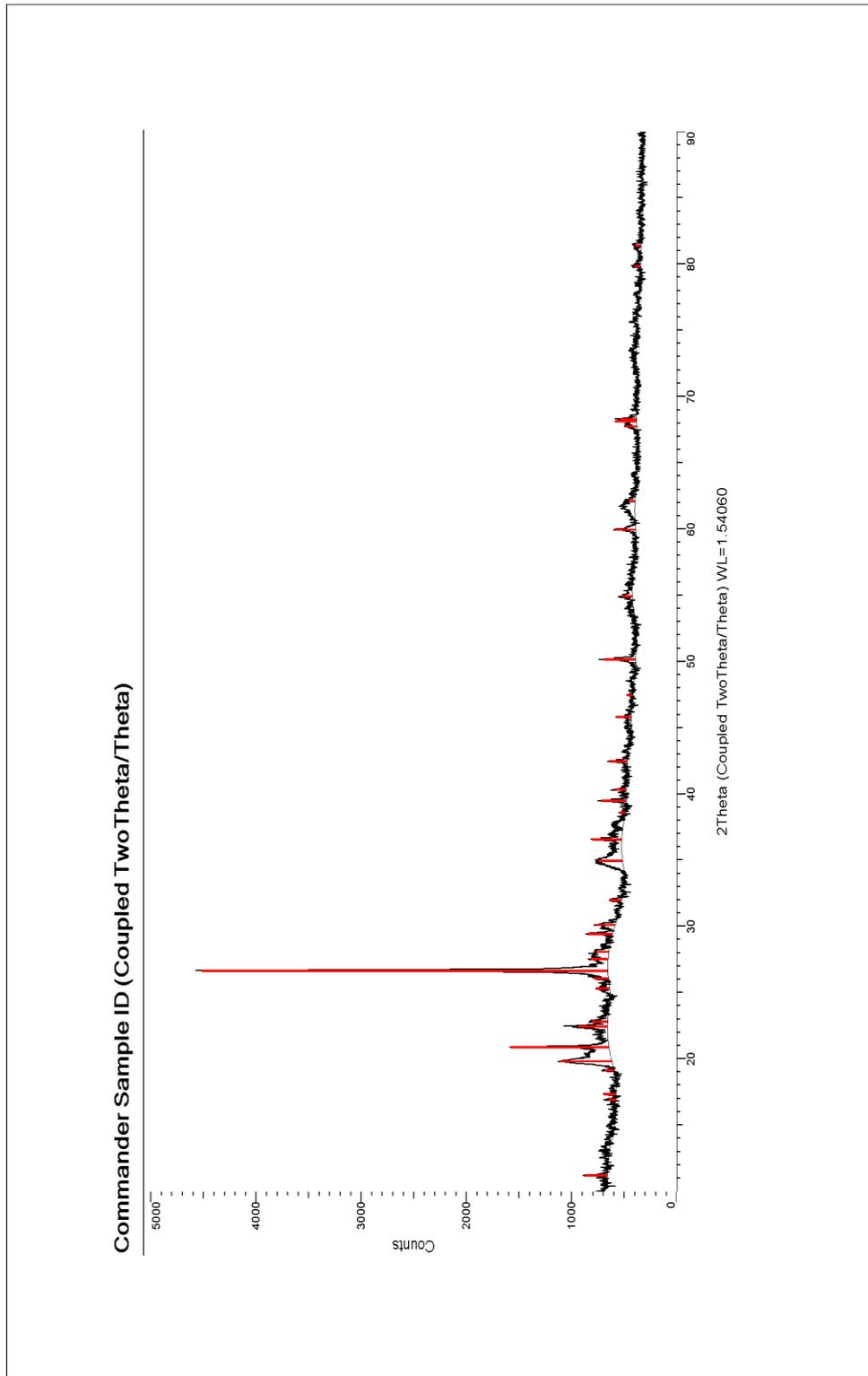


Рис.126. РСА органоглины Na^+ -ММТ+ДААУК

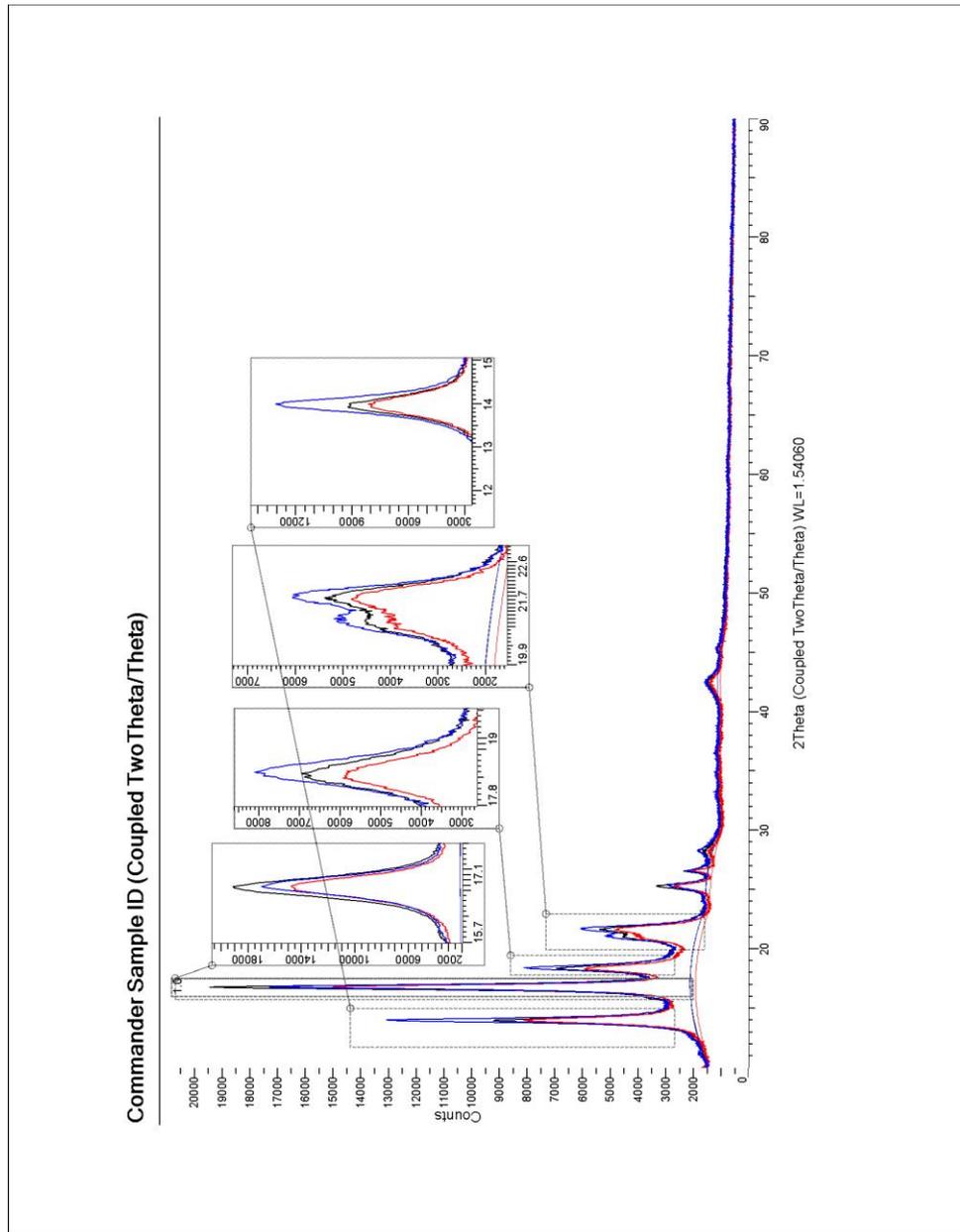


Рис. 127. Сравнение РСА: красный – Na⁺-ММТ; черный – органоглина Na⁺-ММТ+ДААУК; синий – органоглина Na⁺-ММТ+ДААКК.

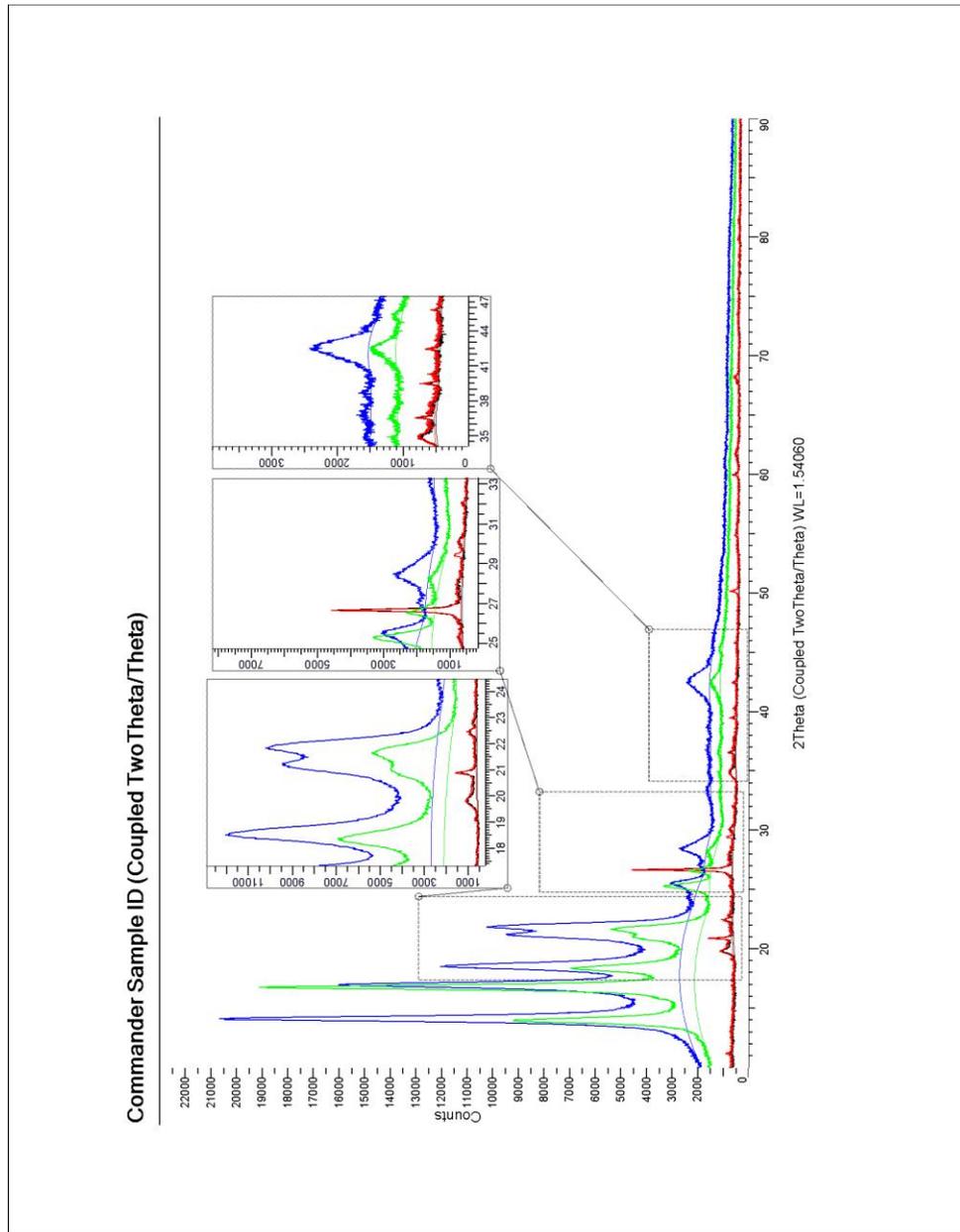


Рис.128. Сравнение РСА: красный– Na^+ -ММТ; черный –органоглина Na^+ -ММТ+ДААУК; синий– чистый ППС; зеленый– композит с содержанием 5 мас.% органоглины, модифицированная ДААУК.

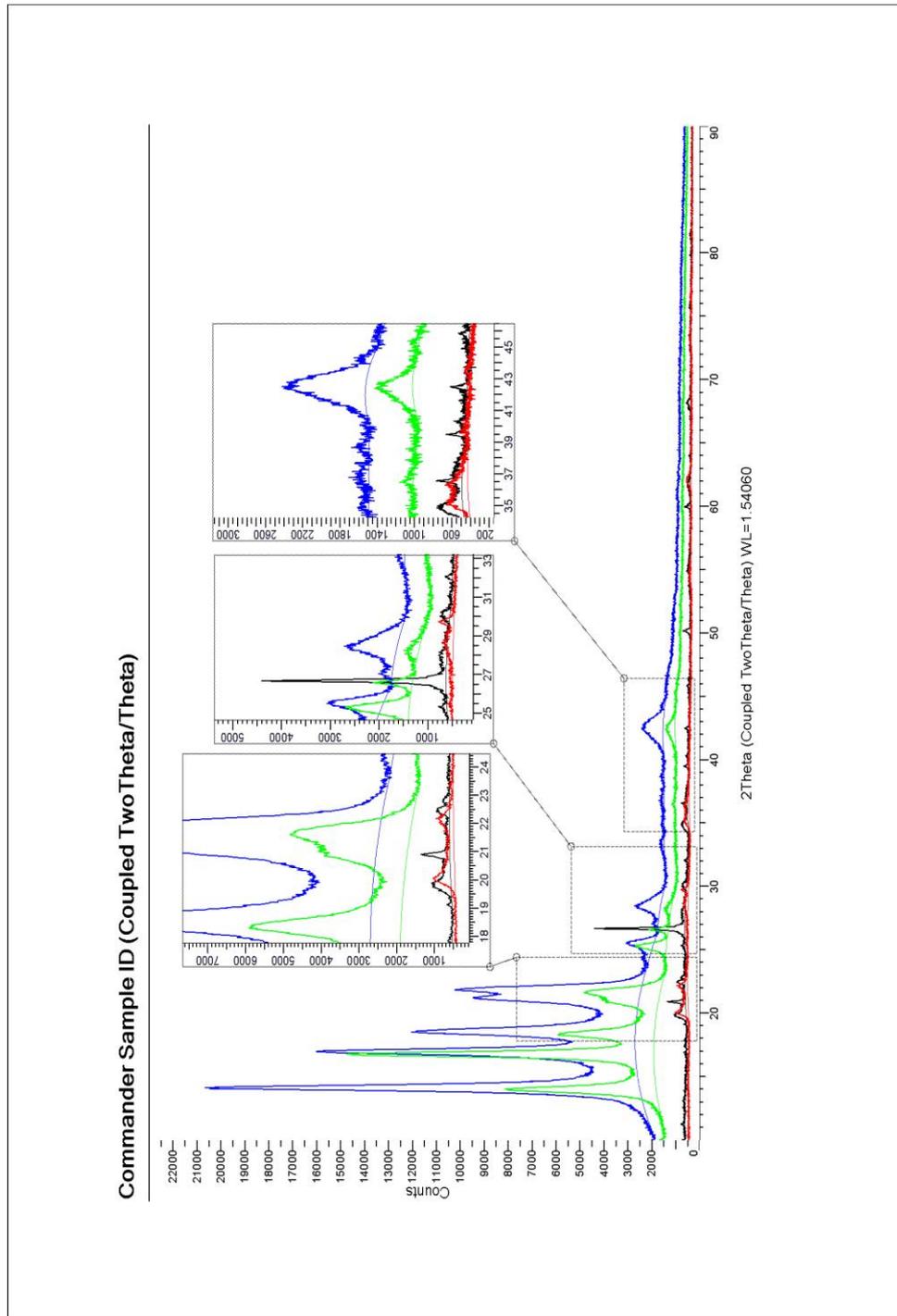


Рис.129. Сравнение РСА: красный– Na⁺-ММТ; черный – органоглина Na⁺-ММТ+ДААКК; синий– чистый ППС; зеленый– композит с содержанием 5 мас.% органоглины, модифицированная ДААКК.

Опыты по определению твердости по Шору

Образец	№ опыта	Шкала D 1/15с	Образец	№ опыта	Шкала D 1/15с
ППС (дважды экстр.)	1	72/66,5	ППС (экструз. дважды) + 3% органоглины с ДААУК	1	71/66
	2	71/65		2	69/64
	3	70/64		3	67/63
	4	65/60		4	67/62
	5	71/66		5	75/69
	среднее	69/64		среднее	69/64

Образец	№ опыта	Шкала D 1/15с	Образец	№ опыта	Шкала D 1/15с
ППС (экструз. дважды) + 5% органоглины с ДААУК	1	50/64	ППС (экструз. дважды) + 7% органоглины с ДААУК	1	60/55
	2	74/69		2	63/58
	3	66/61		3	57/53
	4	68/64		4	53/49
	5	71/62		5	59/51
	среднее	66/64		среднее	58/53

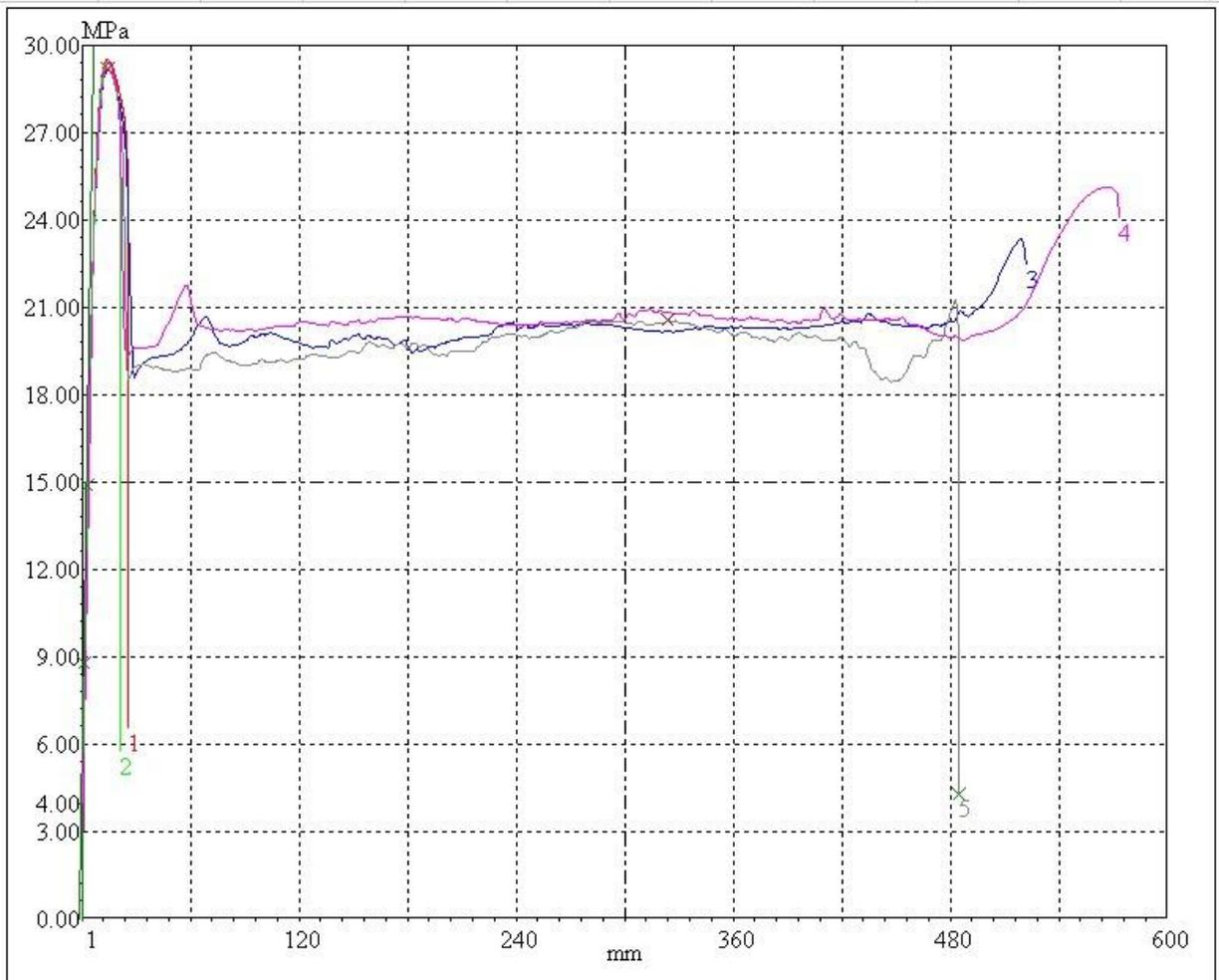
Образец	№ опыта	Шкала D 1/15с	Образец	№ опыта	Шкала D 1/15с
ППС (экструз. дважды) + 3% органоглины с ДААКК	1	66/61	ППС (экструз. дважды) + 5% органоглины с ДААКК	1	67/62
	2	65/61		2	69/65
	3	70/64		3	70/65,5
	4	69/64		4	65/61
	5	70/65		5	71/66
	среднее	68/64		среднее	68/64

Образец	№ опыта	Шкала D 1/15с	Образец	№ опыта	Шкала D 1/15с
ППС (экструз. дважды) + 7% органоглины с ДААКК	1	65/61		1	
	2	64/59		2	
	3	64/55		3	
	4	67/67		4	
	5	66/61		5	
	среднее	65/60		среднее	

Tension extrenal
 Material: PPS 2p ext
 Ttsted: Molokanov

Date: 29-01-2014
 Speed: 10.000 mm/min
 Time: 12:18:18

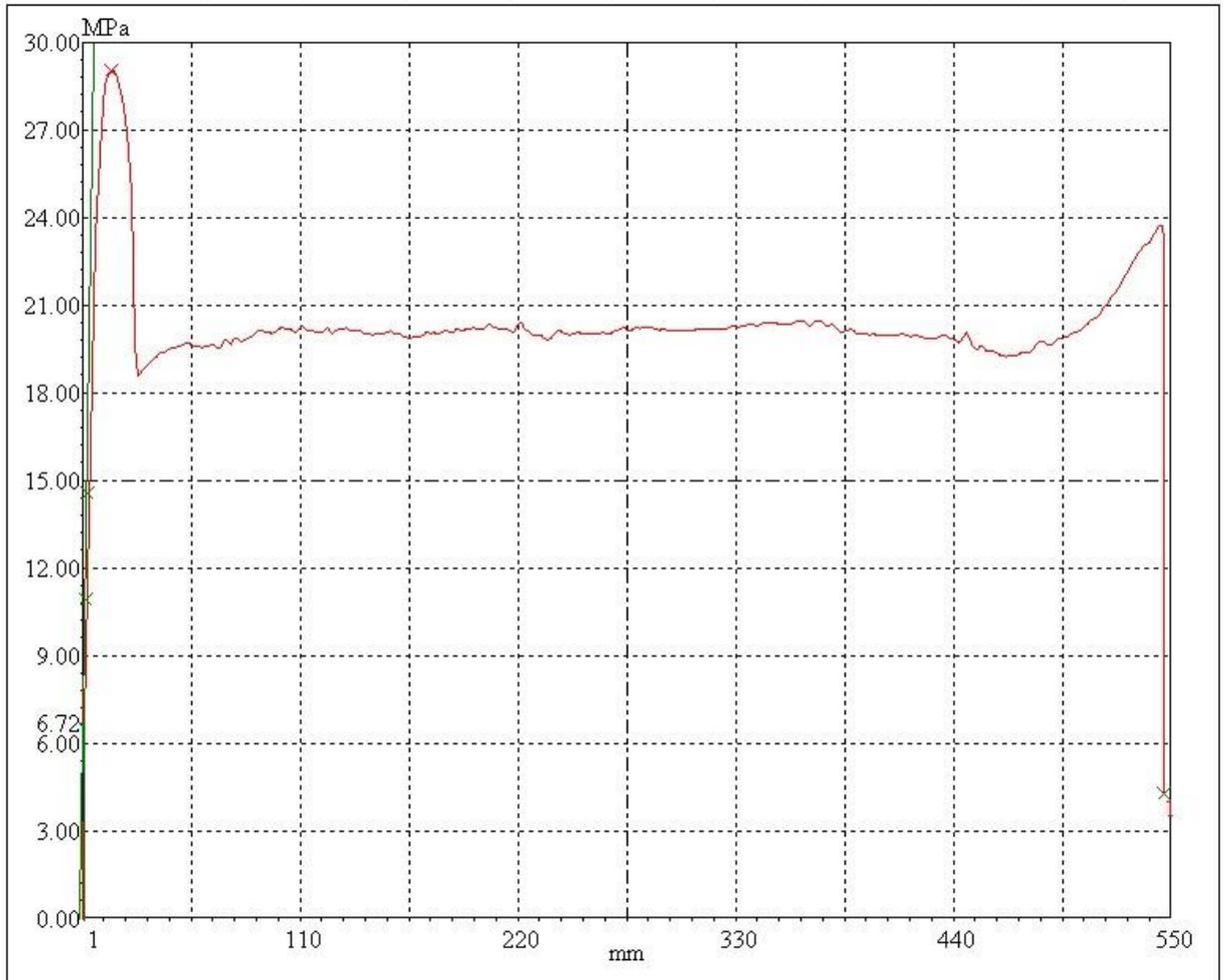
Test No.	Max. Load MPa	Max. Load mm	SPL mm	Max. Load kgf	Yield point MPa	Yield point mm	Y. strength MPa	Y. strength mm	Sec. mod. MPa	Sec. mod. mm	Break mm
1	29.5	14.3	-	120.38	29.5	14.1	14.7	3.2	-	-	25.9
2	29.4	14.3	-	120.09	29.1	11.8	14.7	3.3	-	-	21.5
3	29.2	14.6	-	119.09	29.2	14.6	14.2	3.1	-	-	522.2
4	29.4	14.6	57.9	120.04	29.4	14.6	13.8	3.1	-	-	573.8
5	29.2	14.2	324.2	119.10	29.2	14.2	18.0	4.1	-	-	484.6
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---



Tension extrenal
 Material: PPS 2p ext
 Ttsted: Molokanov

Date: 28-01-2014
 Speed: 10.000 mm/min
 Time: 10:57:54

Test No.	Max. Load MPa	Max. Load mm	SPL mm	Max. Load kgf	Yield point MPa	Yield point mm	Y. strength MPa	Y. strength mm	Sec. mod. MPa	Sec. mod. mm	Break mm
1	29.0	15.1	-	118.49	29.0	15.1	17.6	4.1	-	-	546.8
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---



Tension elastic modulus 1mm/min

Material: PPS 2p ext

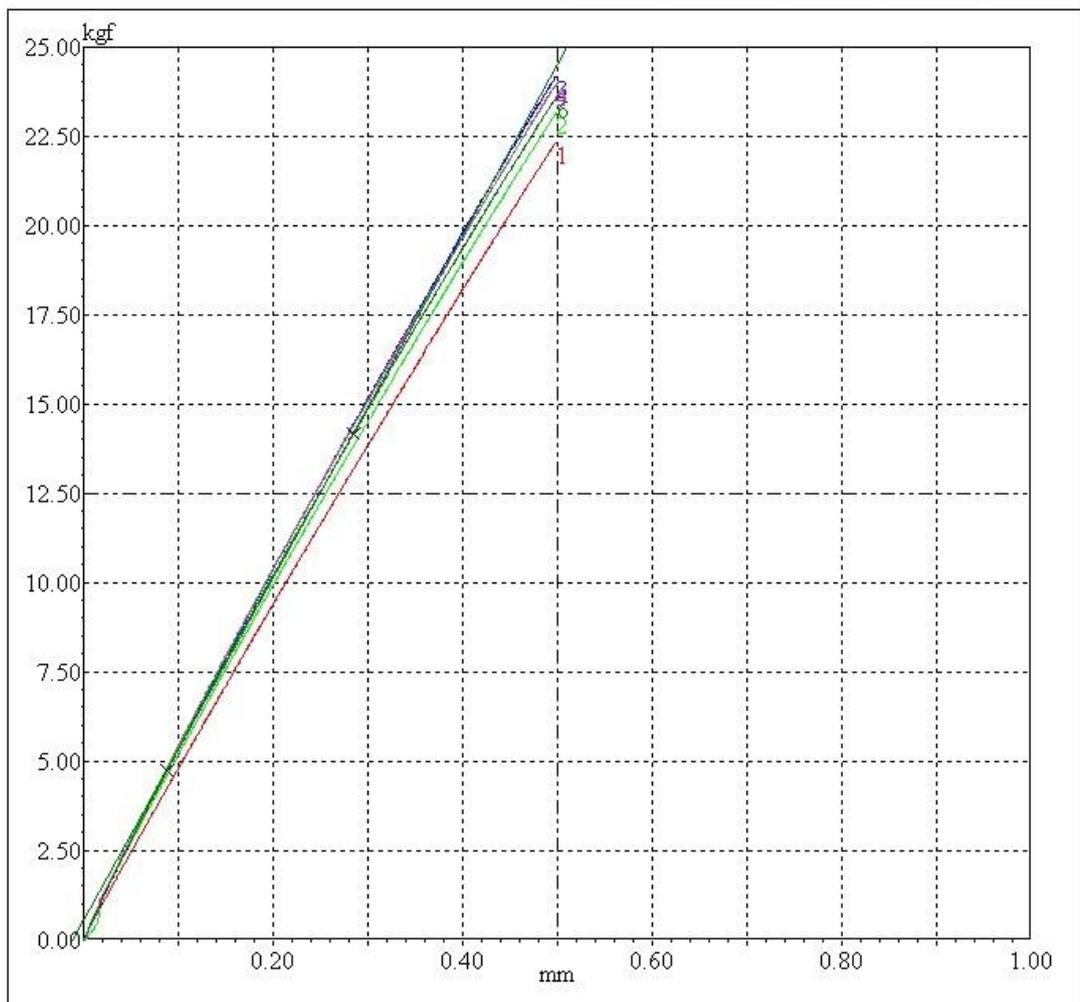
Tststed: Molokanov

Date: 27-01-2014

Time: 13:59:52

Speed: 1.000 mm/min

Test No.	T.E.M., MPa	Width	Thickness	Length
1	1002	10.000	4.000	90.000
2	1034	10.000	4.000	90.000
3	1084	10.000	4.000	90.000
4	1073	10.000	4.000	90.000
5	1075	10.000	4.000	90.000
6	1058	10.000	4.000	90.000
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---



Bending elastic modulus

Material: 3%

Detension: 2.6%

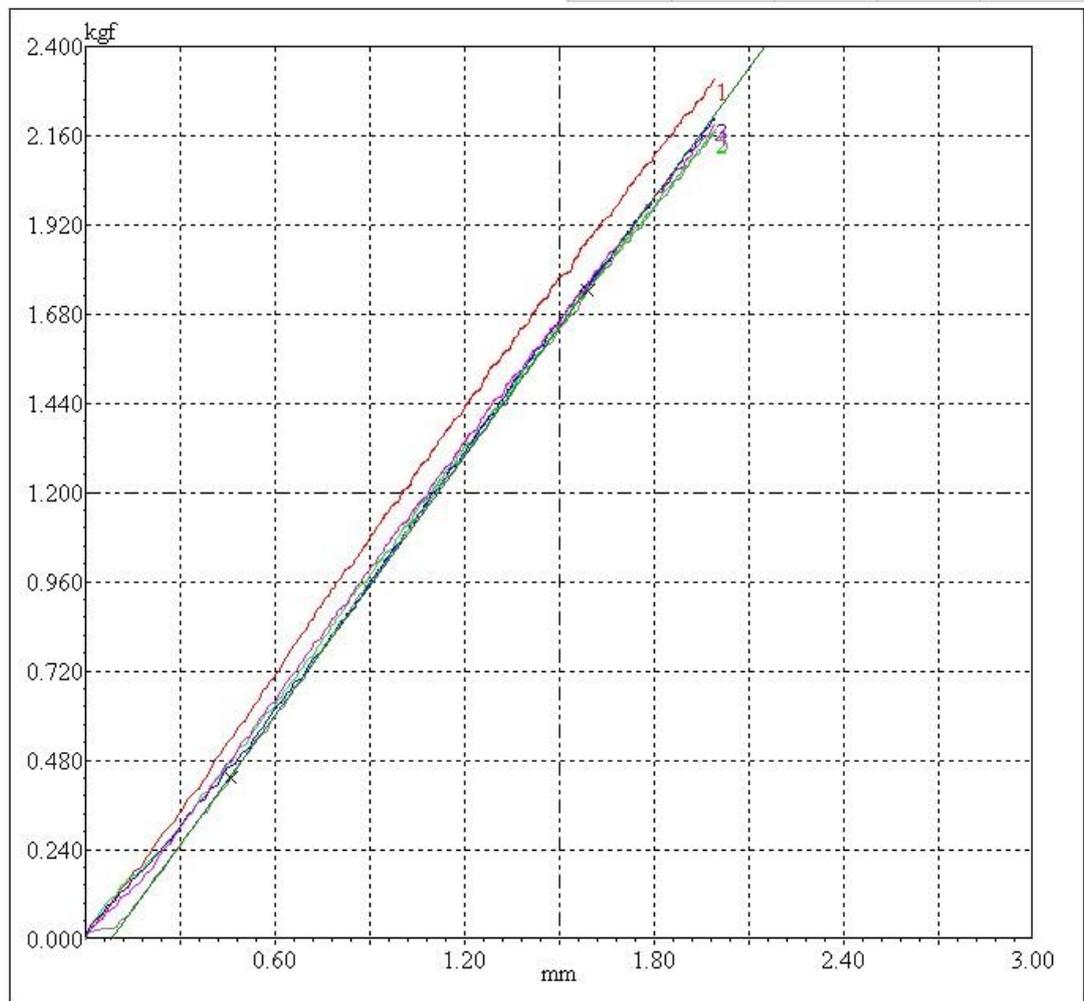
Date: 29-01-2014

Time: 12:34:31

Speed: 1.000 mm/min

Ttsted: Rzevszkaya

Test No.	B.E.M., MPa	Width	Thickness	Length
1	1198	10.000	4.000	64.000
2	1134	10.000	4.000	64.000
3	1138	10.000	4.000	64.000
4	1133	10.000	4.000	64.000
5	1163	10.000	4.000	64.000
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---

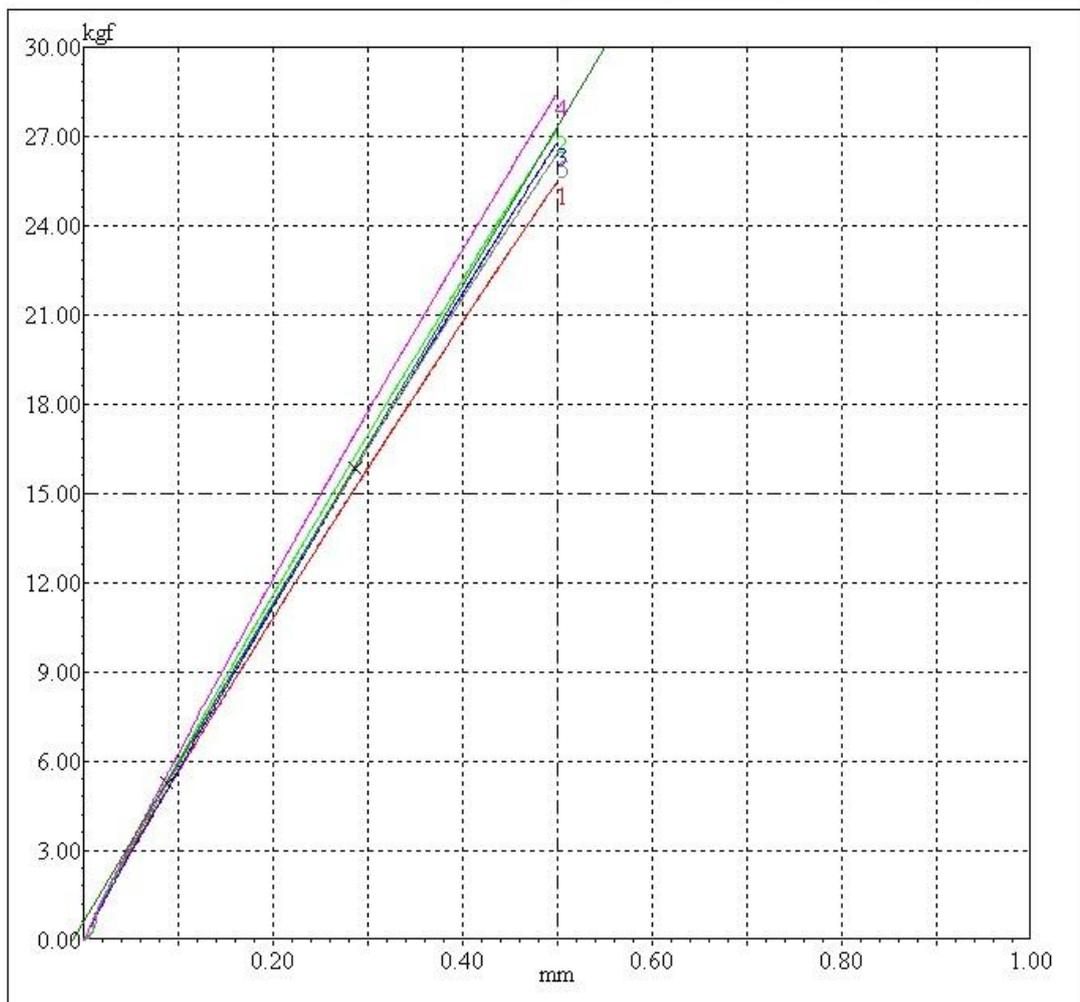


Tension elastic modulus 1mm/min

Material: 3%
 Tststed: Molokanov

Date: 29-01-2014
 Time: 14:11:46
 Speed: 1.000 mm/min

Test No.	T.E.M., MPa	Width	Thickness	Length
1	1127	10.000	4.000	90.000
2	1213	10.000	4.000	90.000
3	1197	10.000	4.000	90.000
4	1275	10.000	4.000	90.000
5	1176	10.000	4.000	90.000
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---



Bending elastic modulus

Material: 5%

Detension: 2.5%

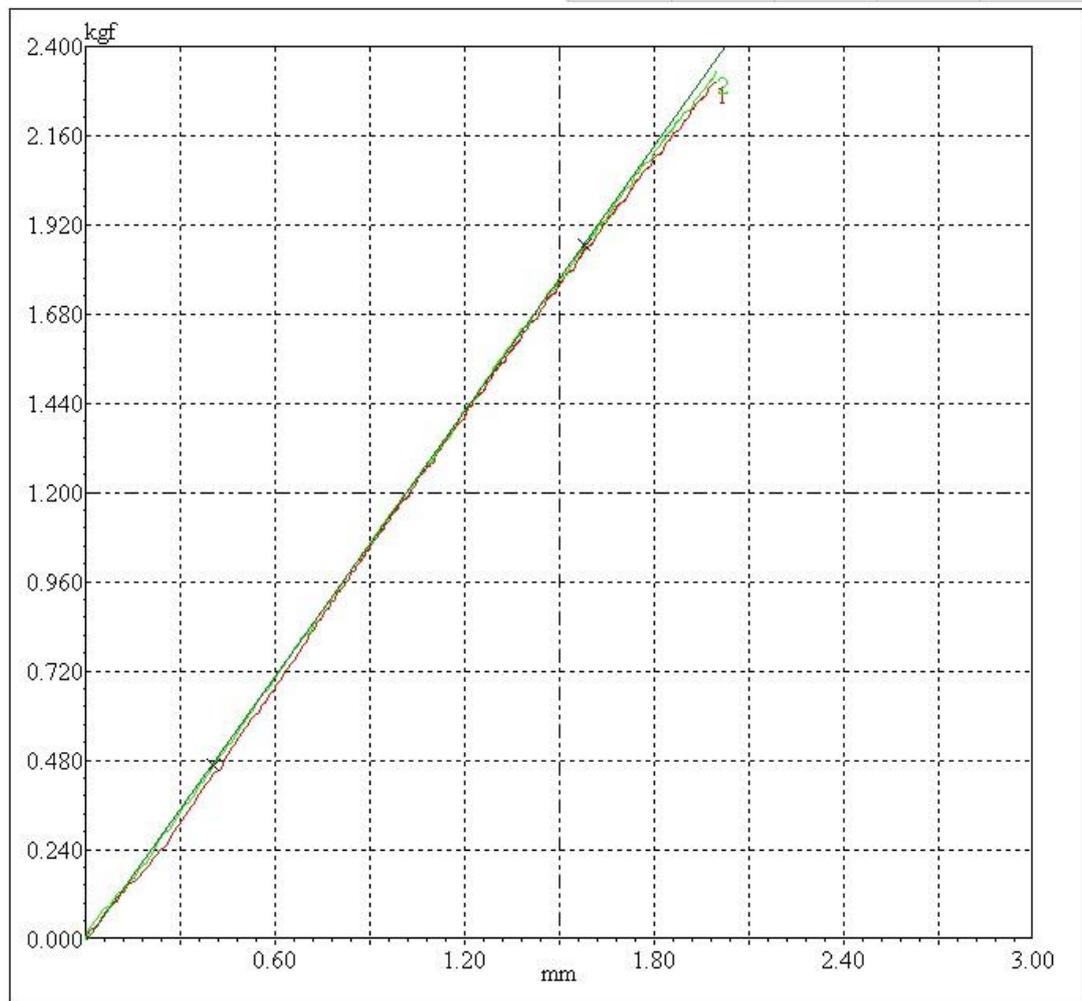
Date: 29-01-2014

Time: 12:41:12

Speed: 1.000 mm/min

Ttsted: Rzevskaya

Test No.	B.E.M., MPa	Width	Thickness	Length
1	1215	10.000	4.000	64.000
2	1196	10.000	4.000	64.000
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---

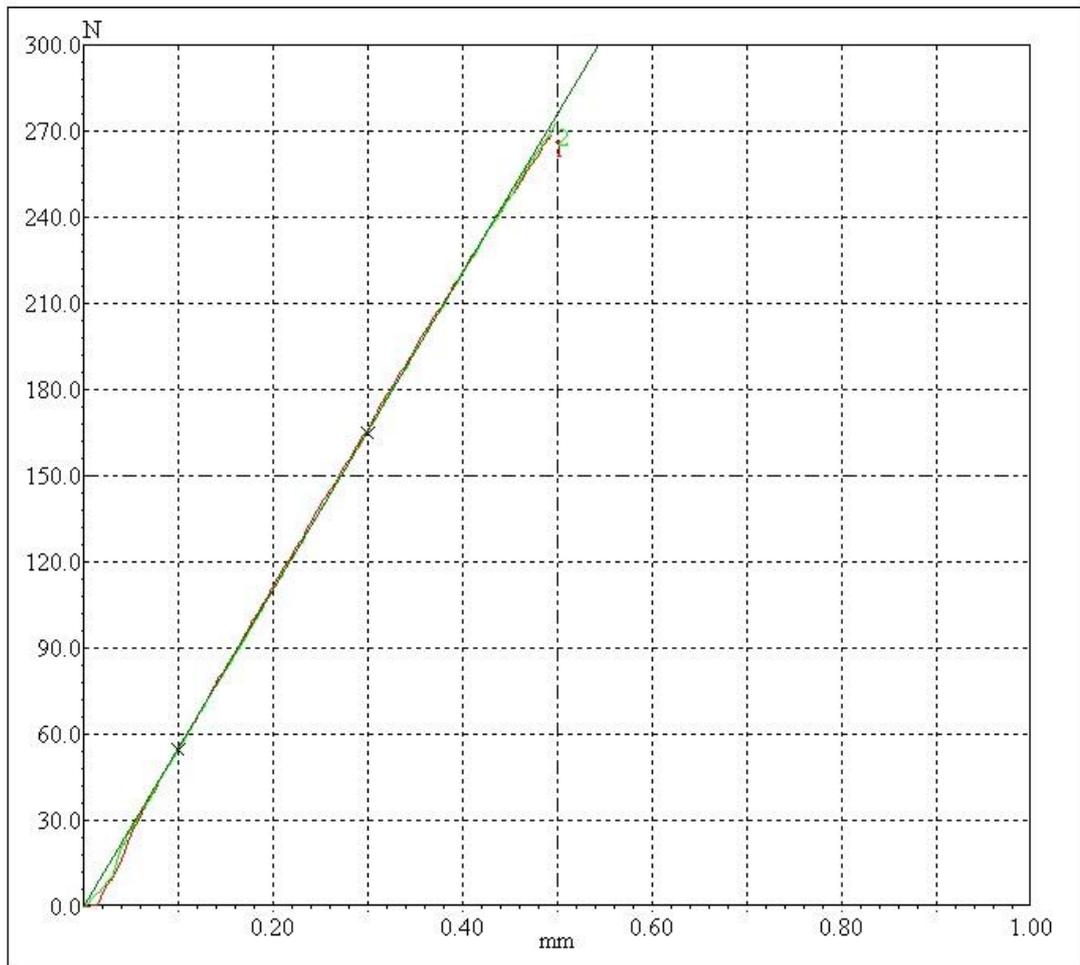


Tension elastic modulus 10mm/min

Material: 5%
 Tststed: Rzewskaya

Date: 29-01-2014
 Time: 14:18:05
 Test speed: 10.000 mm/min

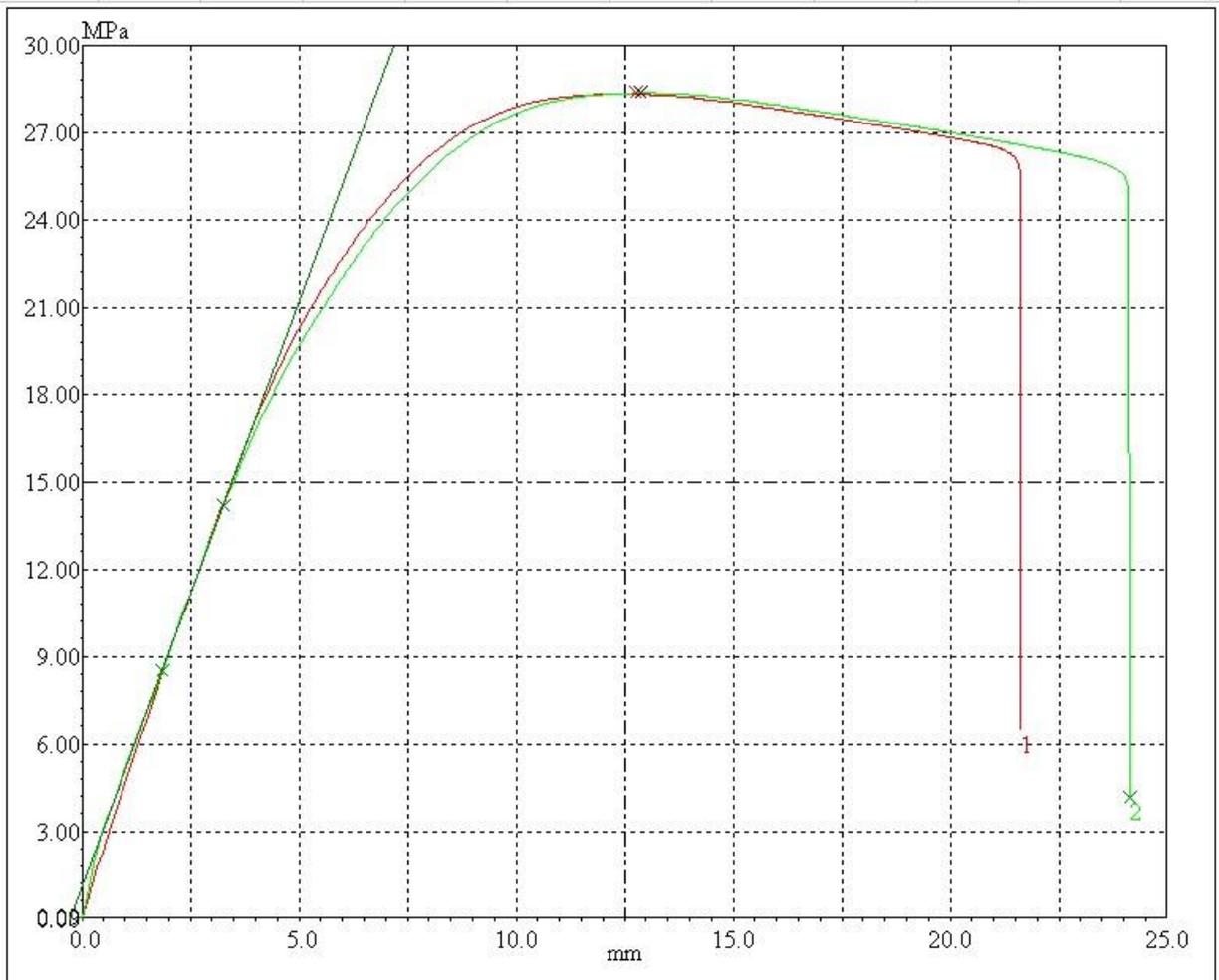
Test No.	E. m. MPa	Width	Thickness	Length
1	1263	10.000	4.000	90.000
2	1235	10.000	4.000	90.000
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---



Tension extremal
 Material: 5%
 Tststed: Molokanov

Date: 29-01-2014
 Speed: 10.000 mm/min
 Time: 14:40:37

Test No.	Max. Load MPa	Max. Load mm	SPL mm	Max. Load kgf	Yield point MPa	Yield point mm	Y. strength MPa	Y. strength mm	Sec. mod. MPa	Sec. mod. mm	Break mm
1	28.4	12.5	-	115.64	28.3	12.2	14.1	3.2	-	-	21.6
2	28.4	12.9	-	115.75	28.4	12.8	14.5	3.3	-	-	24.1
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---



Tension elastic modulus 1mm/min

Material: Obr. # 2 (3%)

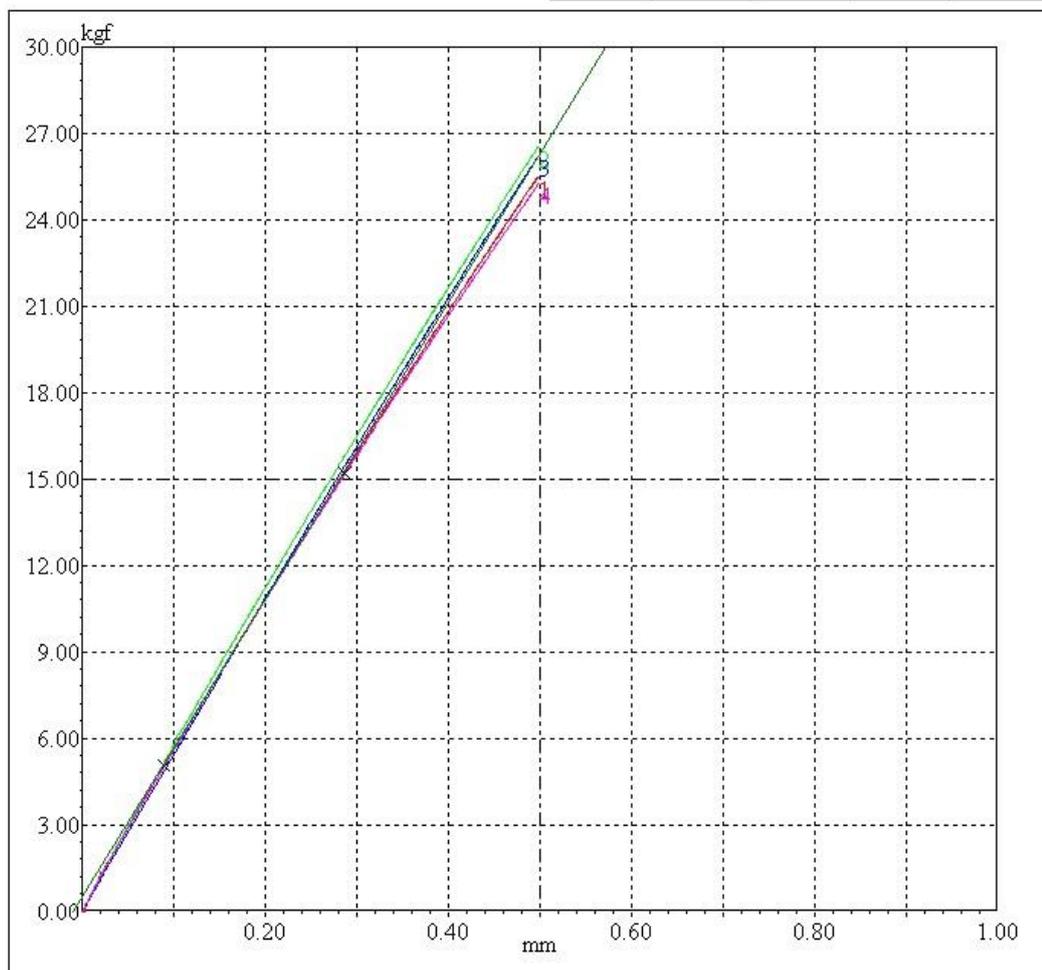
Ttsted: Molokanov

Date: 27-01-2014

Time: 12:00:01

Speed: 1.000 mm/min

Test No.	T.E.M., MPa	Width	Thickness	Length
1	1141	10.000	4.000	90.000
2	1192	10.000	4.000	90.000
3	1184	10.000	4.000	90.000
4	1133	10.000	4.000	90.000
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---



Tension elastic modulus 1mm/min

Material: Obr. # 2 (3%)

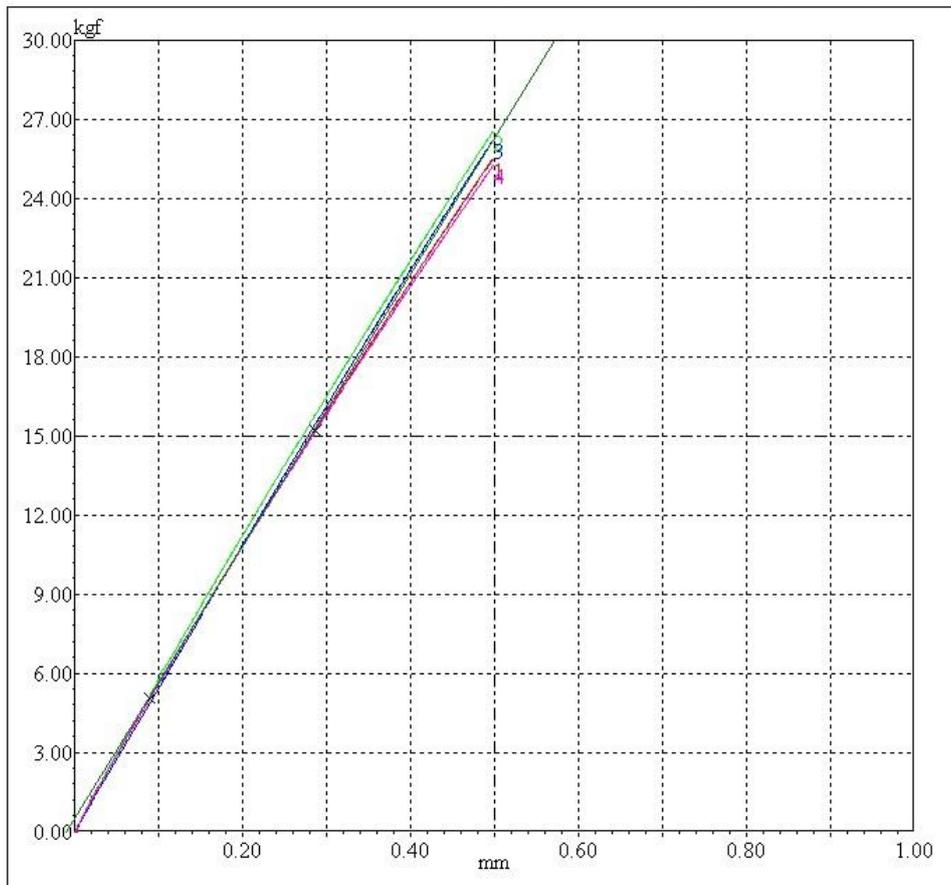
Tststed: Molokanov

Date: 27-01-2014

Time: 12:00:01

Speed: 1.000 mm/min

Test No.	T.E.M., MPa	Width	Thickness	Length
1	1141	10.000	4.000	90.000
2	1192	10.000	4.000	90.000
3	1184	10.000	4.000	90.000
4	1133	10.000	4.000	90.000
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---



Bending elastic modulus

Material: Obr. # 2 (5%)

Detension: 2.4%

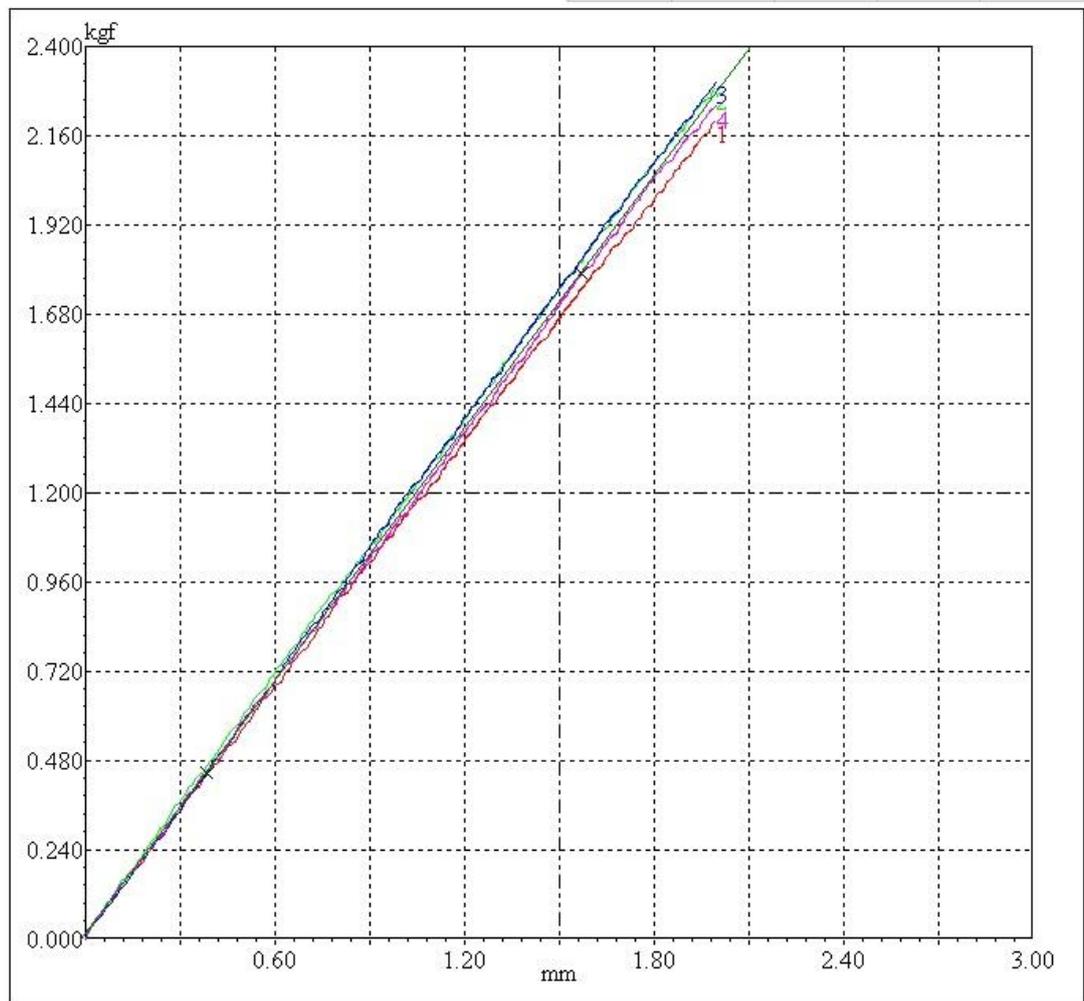
Date: 27-01-2014

Time: 11:22:10

Speed: 1.000 mm/min

Ttsted: Rzevskaya

Test No.	B.E.M., MPa	Width	Thickness	Length
1	1107	10.000	4.000	64.000
2	1152	10.000	4.000	64.000
3	1168	10.000	4.000	64.000
4	1138	10.000	4.000	64.000
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---



Tension elastic modulus 1mm/min

Material: Obr. # 2 (5%)

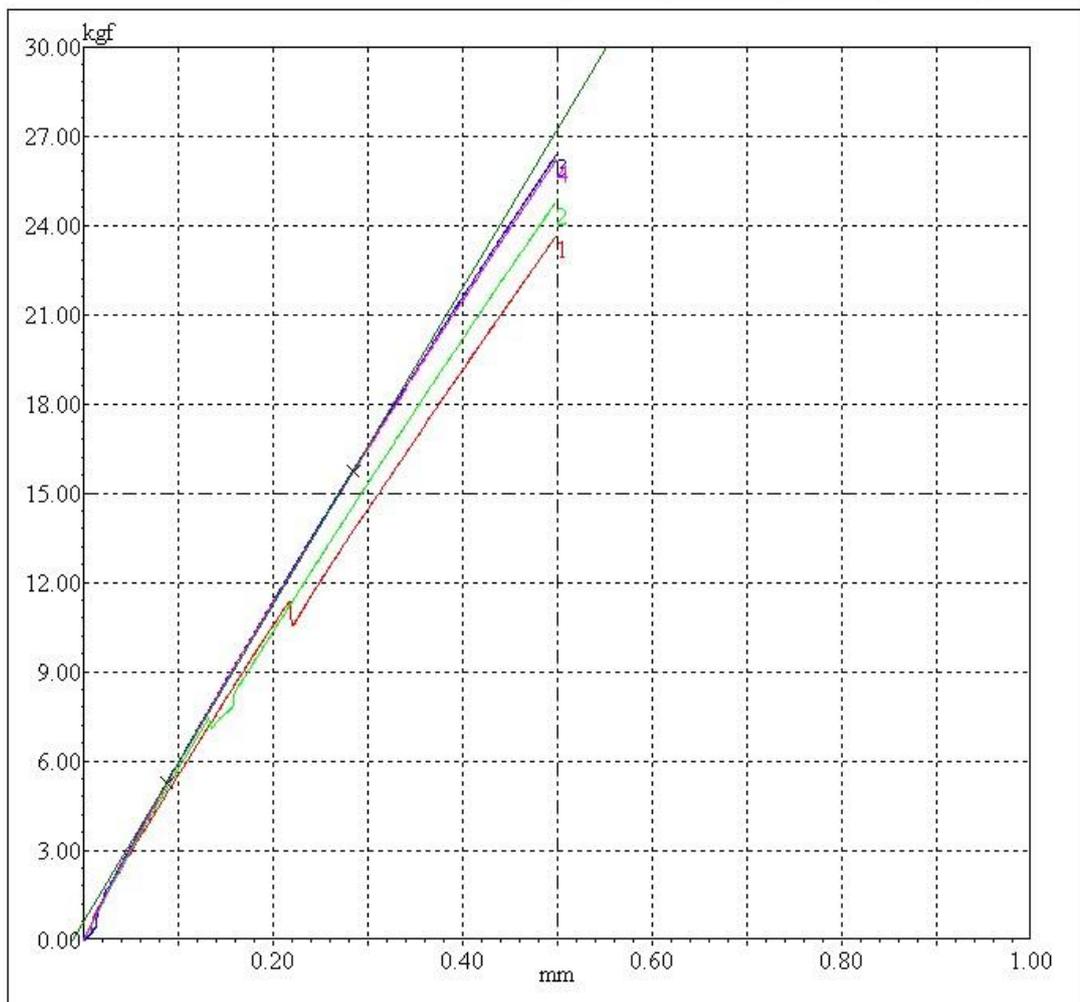
Tststed: Molokanov

Date: 27-01-2014

Time: 12:33:09

Speed: 1.000 mm/min

Test No.	T.E.M., MPa	Width	Thickness	Length
1	994	10.000	4.000	90.000
2	1067	10.000	4.000	90.000
3	1178	10.000	4.000	90.000
4	1174	10.000	4.000	90.000
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---
---	---	---	---	---

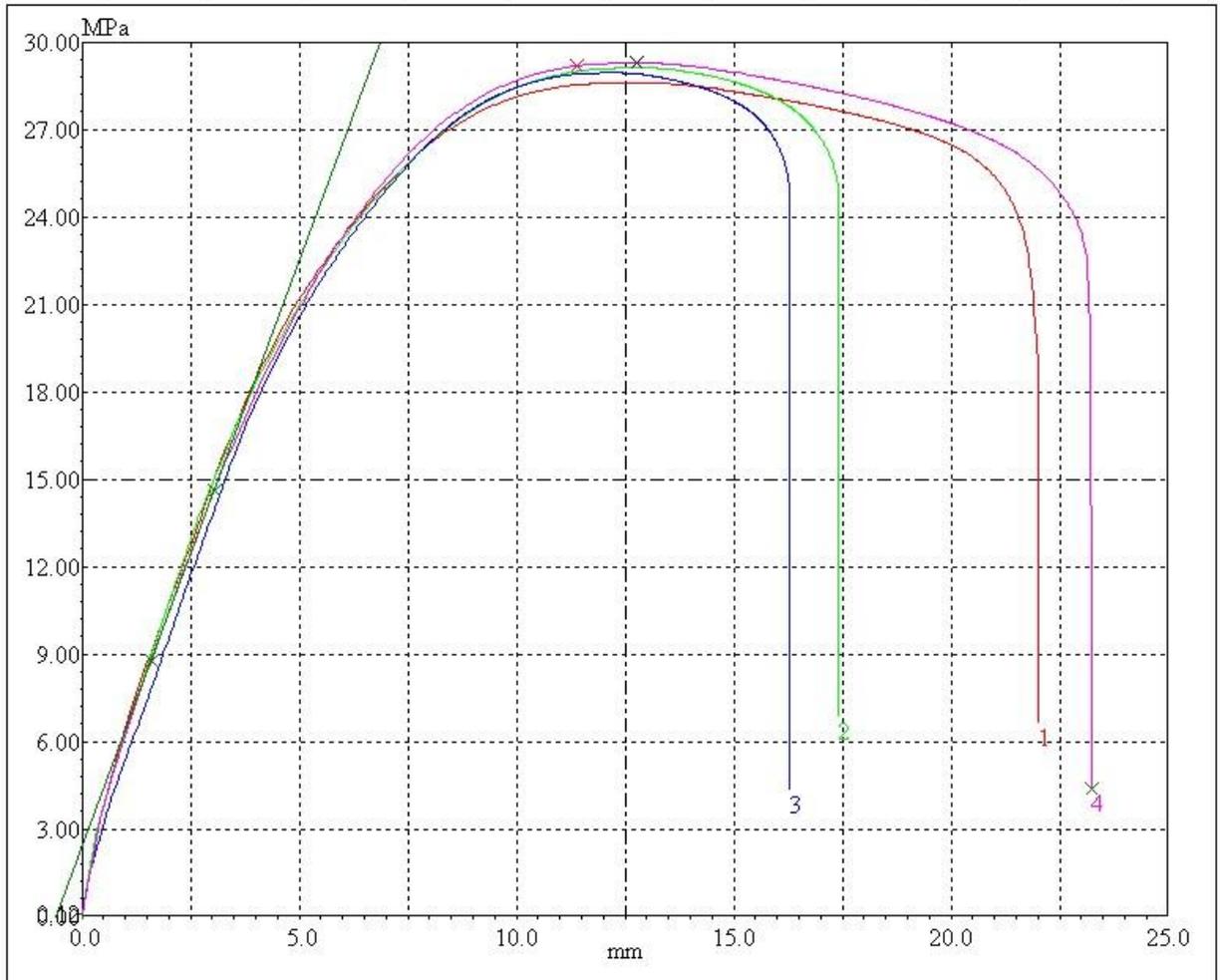


Tension extermal

Material: Obr. # 2 (5%)
 Ttsted:

Date: 27-01-2014
 Speed: 10.000 mm/min
 Time: 14:13:36

Test No.	Max. Load MPa	Max. Load mm	SPL mm	Max. Load kgf	Yield point MPa	Yield point mm	Y. strength MPa	Y. strength mm	Sec. mod. MPa	Sec. mod. mm	Break mm
1	28.6	12.6	-	116.81	28.5	11.3	14.3	2.9	-	-	22.0
2	29.1	12.7	-	118.88	28.9	10.8	14.6	2.9	-	-	17.4
3	29.0	12.1	-	118.17	28.7	10.6	14.6	3.2	-	-	16.3
4	29.3	12.8	-	119.56	29.2	11.4	14.8	3.1	-	-	23.2
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---



Tension extremal
 Material: Obr. # 2 (7%)
 Ttsted:

Date: 27-01-2014
 Speed: 10.000 mm/min
 Time: 12:28:13

Test No.	Max. Load MPa	Max. Load mm	SPL mm	Max. Load kgf	Yield point MPa	Yield point mm	Y. strength MPa	Y. strength mm	Sec. mod. MPa	Sec. mod. mm	Break mm
1	29.3	11.8	-	119.43	28.9	10.0	14.9	3.1	-	-	14.7
2	28.9	11.4	-	118.06	28.6	9.8	14.5	2.8	-	-	14.6
3	29.3	11.3	-	119.46	28.9	9.5	14.7	2.7	-	-	14.7
4	29.3	12.3	-	119.44	29.0	10.5	14.6	3.1	-	-	15.8
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

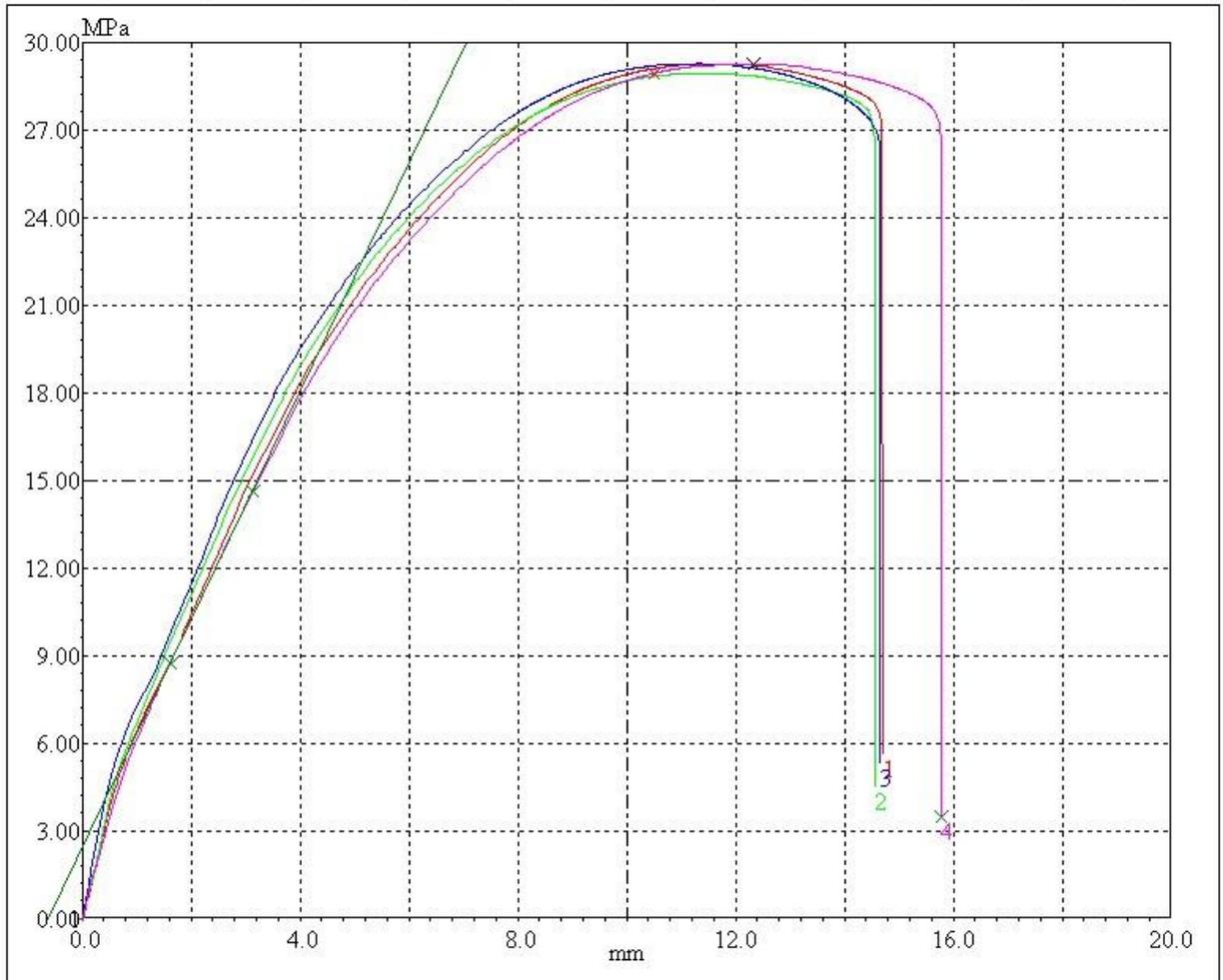


Таблица 45

Расчет значения гидрофильно-липофобного баланса методом Дэвиса

Мономер	Формула	$\text{ГЛБ}_{\text{ПАВ}} = 7 + \Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{г}} + \Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{л}}$, где $\Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{г}}$ – сумма чисел ГЛБ всех гидрофильных групп; $\Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{л}}$ – сумма чисел ГЛБ всех липофильных групп
МГФ	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NPO}_4$	$7 + 7 \times (-0,475) + 9,4 = 13,075$
БГФ	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NPO}_4$	$7 + 10 \times (-0,475) + 9,4 = 11,650$
ГГФ	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{NPO}_4$	$7 + 13 \times (-0,475) + 9,4 = 10,225$
ДГФ	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{NPO}_4$	$7 + 18 \times (-0,475) + 9,4 = 7,850$
ДААУК	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$	$7 + 8 \times (-0,475) + 9,4 + 2,1 = 14,700$
ДААПК	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$	$7 + 9 \times (-0,475) + 9,4 + 2,1 = 14,225$
ДААВК	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	$7 + 11 \times (-0,475) + 9,4 + 2,1 = 13,275$
ДААКК	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_2$	$7 + 12 \times (-0,475) + 9,4 + 2,1 = 12,800$
ДААсК	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_4$	$7 + 10 \times (-0,475) + 9,4 + 2,1 = 13,750$

Групповые числа ГЛБ по Дэвису

Гидрофильные группы	ГЛБ	Липофильные группы	ГЛБ
-COOH	2,1	-CH ₂ -	-0,475
-N(четвертичный амин)	9,4	CH ₃ -	-0,475
		-CH=	-0,475

ГЛБ 8–15 – образуют в воде прозрачные растворы, ДГФ – может образовать в воде раствор от опалесцирующего до прозрачного.

Область применения – эмульгатор прямых эмульсии, моющее средство



Утверждаю
 генеральный директор
 ООО «Кабардино-Балкарский
 селекционно-племенной центр»
 Р. Х. Шебзухов
 20 декабря 2011 г.

АКТ ИСПЫТАНИЯ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОКИСЛОТ

Место проведения

Испытание проводили в Кабардино-Балкарской республике, в селекционно-племенном центре (СПЦ), в лаборатории по искусственному осеменению и трансплантации эмбрионов.

Тест-объект испытаний

В качестве биологического тест-объекта экспресс-метода использовали замороженная в парах жидкого азота гранулированная сперма быка, весом 0,1 - 0,2 г. При низкотемпературной консервации обменные процессы в сперме полностью приостанавливаются. Половые клетки крупного рогатого скота, обработанные раствором различной концентрации поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислотой (п-ДАУ), поли-N,N-диаллиласпарагиновой (п-ДАК) кислотой и сополимеров на их основе с винилацетатом.

Цель испытаний

Оценка токсического действия поли-N,N-диаллиламинокислот на половые клетки быка (in vitro).

Принцип методики

Визуально под микроскопом наблюдают двигательную активность сперматозоидов быка, подвергавшихся воздействию водных экстрактов из полимерных материалов, до полного прекращения прямолинейно-поступательного движения.

Индекс токсичности испытуемого раствора определяется отношением величин времени подвижности сперматозоидов в опыте и контроле:

$$I_T = \frac{t_{\text{ср. опыт}}}{t_{\text{ср. контр}}} \cdot 100 \%$$

где:

I_T - индекс токсичности;

$t_{\text{опыт}}$ - время подвижности сперматозоидов в испытуемом растворе;

$t_{\text{контр}}$ - время подвижности сперматозоидов в контрольном растворе.

Значения индекса токсичности могут быть от 0 до ∞ , если значение индекса токсичности испытуемой вытяжки входит в нормативный интервал 60%÷120%, то вытяжка признается нетоксичной:

$$60\% < I_T < 120\%$$

Таблица 1

Результаты испытания поли-ДАУ

Раствор	Концентрация раствора С, %	Общее время жизни $t_{\text{общ}}$, час.	$t_{\text{опыт}}$, мин.	$t_{\text{контр.}}$, мин.	I_T , %
п-ДАУ	0,01	1,49	14	15,7	89,2
	0,1	1,37	13,6	16,2	83,9
	1,0	1,30	11,5	15,4	74,7

Таблица 2

Результаты испытания для сополимера на основе поли-ДАУ и винилацетата(ВА) взятой в соотношении (1моль:1 моль)

Раствор сополимера	Концентрация раствора С, %	Общее время жизни $t_{\text{общ}}$, час.	$t_{\text{опыт}}$, мин.	$t_{\text{контр.}}$, мин.	I_T , %
ДАУ:ВА	0,01	1,42	12,4	16,0	77,5
	0,1	1,36	13,8	18,8	73,4

«Утверждаю»
 зам. директора по производству
 ООО Компания «Зикомбо»
 Х.А. Шугушхов



ноябрь 2010г.

АКТ

об оценке влияния водорастворимого полиэлектролита поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты на энергию всхожести семян кукурузы.

В испытании принимали участие:

Зав. лабораторией

Главный технолог

Место проведения

Испытание проводили в Кабардино-Балкарской республике, в лаборатории крахмало-паточного завода ООО Компания «Зикомбо».

Объект испытаний

Семена кукурузы голландского сорта, обработанные новым полимером поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислотой (п-ДАУК)

Цель испытаний

Оценка влияния новых водорастворимых полиэлектролитов на основе N,N-диаллиламиноэтановой кислоты на энергию всхожести семян кукурузы.

Таблица 1

Эффективность влияния поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислотой (п-ДАУК) на семена кукурузы.

вещество	Концентрация %	Всхожесть семян, %	Энергия прораста- ния за 7 сут. %	Посев- ная год- ность семян, %	Поражен- ные семена	Количес- тво семян, штук
вода	-	29	35	29	36	100
аммиачная селитра	0,05	70	27	70	3	
амино- этановая кислота	0,05	47	4	47	49	
N,N-диаллил аминоэтановая кислота	0,05	54	18	54	20	
поли-N,N- диаллил амино- этановая кислота	0,05	96	72	96	Отсутств.	



Проросшие семена кукурузы, обработанные 0,05%- раствором п-ДАУК.

Проросшие семена кукурузы, обработанные 0,05%- раствором аммиачной селитрой



Проросшие семена кукурузы, обработанные водой.

Методика испытаний

Семена кукурузы обрабатывали 0,05% растворами препаратов. Условия проращивания семян проводили согласно ГОСТ 12038-84 и приведены в таблице 2.

Таблица 2

Условия проращивания семян кукурузы.

культура	Условие проращивания		Срок определения, сут.		освещенность
кукуруза	ложе	Температура, °С	Энергия прорастания	всхожесть	
	Рулоны из фильтровальной бумаги	20-25	4	7	

Посевную годность семян (X) в процентах вычисляли по формуле

$$X = A * B / 100,$$

где А-количество зерен кукурузы, %

В- всхожесть семян, %.

Вывод

1. При обработке семян кукурузы 0,05 %- раствором п-ДАУК (ГОСТ 12038-84) наблюдалось прорастание большего количества семян, имеющие развитый главный зародышевый корешок, размером большей длины семени (5-6 см), и сформировавшийся росток, с просматривающимися в клеоптиле первичными листочками.
2. Обработка семян кукурузы 0,05 %- раствором п-ДАУК увеличивает посевную годность семян до 96% и энергию прорастания до 72 %.



Председатель комиссии

Х.А. Шугушхов Х.А. Шугушхов

Члены комиссии

Ж.Ч. Купова Ж.Ч. Купова

Д.Л. Артюхина Д.Л. Артюхина


 Утверждаю
 зам. директора
 ЦНИХБИ
 В.О. Симонян
 « » апрель 1997г.

АКТ

испытаний поли-N,N-диаллил-N-метиламмоний гидрофосфата (пМГФ) и сополимеров на основе N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и N,N-диаллил-N-метиламмоний гидрофосфата (СП-М**) в качестве бесформальдегидного закрепителя.

В испытаниях принимали участие :

Н. сотрудник
 Ст.н. сотрудник

пМГФ и СП-М** были испытаны в качестве бесформальдегидного закрепителя при закреплении хлопчатобумажной пряжи 30 текс х 2,2,5 текс х 2, окрашенной смесью красителей:

прямого алого - 2,14%
 прямого черного 2С - 0,32%
 сатурна фиолетого - 0,44%

Окрашенная пряжа после тщательной промывки обрабатывалась закрепляющим раствором , содержащим закрепитель У-2 (1-й вариант) или закрепитель пМГФ (СП-М**)

Обработка осуществлялось на аппарате фирмы "Хисака" при модуле 1:12
 Состав закрепляющего раствора,% от веса пряжи:

	1	II
Закрепитель У-2	3,0	-
пМГФ	-	3,0
СП-М**	-	3,0
Стеоракс 6	0,8	0,8
Уксусная кислота 60%,мл/л	1,0	1,0

Температура обработки пряжи составляла 50-60°C , продолжительность 20 мин. После обработки закрепителем пряжа отжималась и сушилась на сушильном аппарате фирме "Хисака" в течение 2-3 часов.

Пряжа, окрашенная и закрепленная закрепителем У-2 и пМГФ (СП-М**) испытывалась на прочность на устойчивость окраски к мылу с содой 40°C поту и сухому трению.

Результаты испытаний сведены в таблицу.

Закрепитель	Устойчивость окраски балл,к:		
	мыло с содой 40°C	Поту	Сухому трению
Устойчивый У-2	4/4	4/4-5	3
СП-М**	4/4	4/4-4,8	4
пМГФ	4/4	4/4-5	3

Результаты испытаний.

1. При работе с бесформальдегидным закрепителем пМГФ (СП-М**) затруднений не возникло. Препарат хорошо растворяется в воде.
2. Показатели устойчивости окраски пряжи к мылу 40°C, поту и сухому трению, обработанной закрепителями пМГФ (СП-М**) и У-2, одинаковые.
3. При применении закрепителя пМГФ (СП-М**) наблюдалось незначительное изменение в сторону желтизны по сравнению с пряжей, обработанной закрепителем У-2.
4. В процессе подготовки пряжи к ткачеству (перемотка, сновка) пряжа обработанная закрепителем пМГФ (СП-М**), ведет себя аналогично пряже, обработанной закрепителем У-2.

Вывод.

1. Закрепителем бесформальдегидный пМГФ (СП-М**) может быть использован для упрочнения окраски, полученной прямыми красителями на хлопчатобумажной пряже.
2. Бесформальдегидный закрепитель пМГФ (СП-М**) представляет интерес для повышения устойчивости красок прямыми красителями чулочносочных изделий.
3. Целесообразно провести испытание по более широкой гамме чулочносочных изделий.

Подписи:

Ст. научный сотрудник ЦНИХБЦ  / Л.И. Гаврикова /

Научный сотрудник ЦНИХБЦ  / Н.М. Думнова /