

КАТИОННЫЕ

Д.А. ТОПЧИЕВ

Ю.А. МАЛКАНДУЕВ

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ:

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ



МОСКВА
ИРЦ «АКАДЕМБУК»
2004

КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. Х.М. БЕРБЕКОВА

Д.А. ТОПЧИЕВ, Ю.А. МАЛКАНДУЕВ

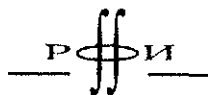
КАТИОННЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ:

ПОЛУЧЕНИЕ,
СВОЙСТВА
И ПРИМЕНЕНИЕ



МОСКВА
ИКЦ «АКАДЕМКНИГА»
2004

УДК 541.64
ББК 24.731
Т 58



Издание осуществлено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 02-03-46022 РФФИ

Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А.

Катионные полиэлектролиты: получение, свойства и применение.
– М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 232 с: ил.

ISBN 5-94628-142-9

Рассмотрены результаты систематических исследований кинетики и механизмов процессов образования катионных полиэлектролитов на основе мономеров ряда N,N-диалкил-N,N-диаллиламинов. Обсуждаются возможности синтеза новых мономеров и результаты исследования их физико-химических свойств. Описаны способы получения соответствующих катионных полиэлектролитов, их физико-химические и прикладные свойства. Показаны возможности макромолекулярного дизайна исследуемых катионных полиэлектролитов – гомо- и сополимеров. Рассмотрены вопросы промышленного синтеза, а также некоторые примеры практического применения разработанных полимерных продуктов.

Для специалистов в области химии высокомолекулярных соединений, сотрудников и аспирантов научно-исследовательских институтов. Может быть рекомендована студентам, аспирантам и преподавателям химических вузов.

ISBN 5-94628-142-9

© Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А., 2004
© ИКЦ «Академкнига», 2004

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. РАННИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	10
Глава 2. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N,N-ДИМЕТИЛ- N,N-ДИАЛ- ЛИЛАММОНИЙГАЛОГЕНИДОВ	21
2.1. Кинетика полимеризации в разбавленных растворах мономера	21
2.2. Полимеризация в концентрированных растворах	32
Глава 3. КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N,N-ДИМЕТИЛ -N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙХЛОРИДА ПРИ ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ	38
3.1. Основные кинетические закономерности	38
3.2. О природе автоускорения в исследуемой реакции ...	45
Глава 4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЛУБОКОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИ- ЛАММОНИЙХЛОРИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ .	51
Глава 5. РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙ- ХЛОРИДА С ДРУГИМИ МОНОМЕРАМИ	66
5.1. Сополимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмо- нийхлорида с N-винилпирролидоном	66
5.2. Сополимеризация ДАДМАХ с метакриловой и акриловой кислотами	85
5.3. Получение привитых сополимеров целлюлозы и N,N-диметил- N,N- диаллиламмонийхлорида	89

Глава 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ, ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, А ТАКЖЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙХЛОРИДА	93
Глава 7. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙХЛОРИДА	100
Глава 8. ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ДИАЛЛИЛЬНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ	108
8.1. Радикальная полимеризация N,N-диаллильных четвертичных солей в присутствии уранил-ионов	108
8.2. Магнитный эффект при фотополимеризации, инициированной диацетатуранилом	111
Глава 9. СИНТЕЗ НОВЫХ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ	118
9.1. Синтез мономеров и макромеров	118
9.2. О полимеризации и сополимеризации синтезированных мономеров и макромеров	124
Глава 10. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙХЛОРИДА	131
10.1. Синтез мономерной четвертичной соли – N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида	132
10.2. Разработка технологичных способов синтеза ПДАДМАХ	135
10.3. Оптимизация полимеризационного процесса	139
10.4. Исследование влияния ионов трехвалентного железа на полимеризацию ДАДМАХ	141
10.5. Изучение коррозионной стойкости некоторых марок сталей в водных растворах ПДАДМАХ	143
10.6. Организация опытного производства катионного полиэлектролита	144
10.7. Организация промышленного производства катионного полиэлектролита	151
10.8. Техничко-экономическая эффективность производства и применения полиэлектролита ВПК-402	155
Глава 11. ПРАКТИЧЕСКИ ПОЛЕЗНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ДАДААГ	159

11.1. Применение полиэлектролита для очистки сточных вод от производства древесно-волоконистых плит	159
11.2. Применение ДАДМАХ для очистки растительных масел	165
11.3. Селективное удаление из масел и жиров свободных жирных кислот	171
11.4. Очистка гидрированных жиров от следов катализаторных металлов — никеля и меди	174
11.5. Биокаталитические системы растворов на основе катионных полиэлектролитов ряда ДАДААГ	176
11.6. Извлечение урана из океанской воды	182
11.7. Использование ПДАДМАХ для получения монослоя эритроцитов на стекле при количественном определении клеток, обуславливающих антителозависимую и естественную цитотоксичность	187
11.8. Влияние катионных полиэлектролитов ряда ПДМДААГ на каталитические свойства родиевых катализаторов	191
11.9. Получение гидрогеля, характеризующегося высокой анионообменной емкостью	194
11.10. Повышение эффективности антибиотиков за счет использования полиэлектролитов	198
Глава 12. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ	208
12.1. Получение новых биоцидных полимеров	208
12.2. О возможности увеличения молекулярной массы катионных полиэлектролитов	223
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	227

В настоящее время синтетические полиэлектролиты приобретают все большее значение в науке, технике, медицине и сельском хозяйстве. Они используются в качестве флокулянтов в химической и нефтехимической промышленности и в ряде других производств, для очистки промышленных оборотных и сточных вод, сахара, ультрафильтрации ферментов, для осаждения полимерных латексов, стабилизации взвесей и пищевых жидкостей и для многих других целей. Естественен, поэтому, интерес исследователей к проблеме регулируемого синтеза подобных полимерных катионных полиэлектролитов. Актуальным является разработка путей направленного синтеза полиэлектролитов (гомополимеров и сополимеров) ряда ДАДААГ заданного химического состава, строения и молекулярных масс. Это, в свою очередь, стимулирует исследования в области синтеза катионных полимеров как традиционными способами, так и новыми [1, 2].

Один из традиционных способов получения полиэлектролитов – радикальная полимеризация и сополимеризация ионогенных мономеров, в частности, диаллиловых мономеров. В результате систематических количественных исследований радикальной полимеризации широкого круга ионогенных виниловых мономеров было показано, что особенности этих процессов часто не укладываются в рамки классического описания «обычных» радикальных реакций [3]. Обнаружен целый ряд специфических особенностей этих процессов. Учет и целенаправленное использование обнаруженных особенностей открывает дополнительные возможности для управления синтезом соответствующих полиэлектролитов.

Как известно, основной особенностью реакций радикальной полимеризации ионогенных мономеров аллилового ряда является

протекание актов ДЦП, что обусловлено химической природой аллиловых мономеров, содержащих в своем составе подвижный «аллильный» атом водорода. Следствием этого является целый комплекс кинетических особенностей при полимеризации указанных мономеров, а также существенные ограничения на пути получения высокомолекулярных продуктов в результате соответствующих полимеризационных процессов. Преодоление этих ограничений отчасти возможно путем использования комплексообразователей [4], но при этом, естественно, неизбежны препаративные, а в случае больших объемов производства – технологические затруднения.

В отличие от мономеров, содержащих одну аллильную группу в молекуле, некоторые диаллиловые мономеры способны полимеризоваться по радикальному механизму с образованием циклолинейных полимеров относительно высокой молекулярной массы [5–7].

К числу таковых принадлежат мономеры ряда ДАДААГ. При их радикальной полимеризации образуются поликатионы циклолинейного строения с молекулярными массами, значительно более высокими по сравнению с продуктами полимеризации аналогичных моноаллиловых мономеров [8–10].

В настоящем труде суммированы результаты исследований последних лет по кинетике и механизму процессов радикальной полимеризации указанных мономеров, которые послужили основой для разработки научных (в том числе кинетических) основ этих реакций.

Научное издание

**Топчиев Дмитрий Александрович
Малкандуев Юсуф Ахматович**

**КАТИОННЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ: ПОЛУЧЕНИЕ,
СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ**

Редактор *А.А. Картошкин*
Художник *А.С. Скороход*
Дизайнер обложки *О.Ю. Ильина*
Дизайнер-верстальщик *Л.А. Кашурникова*
Компьютерный набор *Н.Е. Кизилова*

ИД № 04284 от 15.03.2001.

Подписано в печать 22.04.04. Формат 60×90/16

Гарнитура NewtonС. Печать офсетная. Печ. л. 14,5

Тираж 400 экз. Тип. зак.2899.

Международная академическая издательская
компания «Наука/Интерпериодика»

Издательско-книготорговый центр «Академкнига»

117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

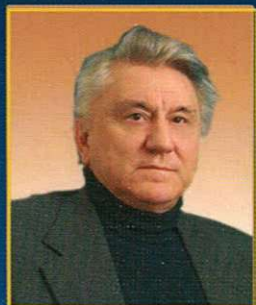
По вопросам поставок обращаться

в отдел реализации ИКЦ «Академкнига»

Тел./факс: (095) 334-73-18

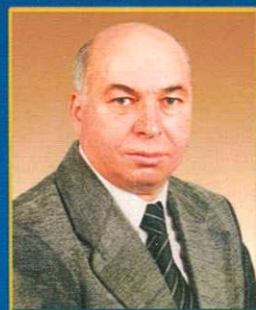
e-mail: bookreal@maik.ru, web-site: <http://www.maik.ru>

Отпечатано с готовых диапозитивов в
ОАО «Ивановская областная типография»
153008, г. Иваново, ул. Типографская, 6.
E.mail. 091018@adminet.ivanovo.ru



Топчиев Дмитрий Александрович,

доктор химических наук, профессор, в течение многих лет заведующий лабораторией «Химии полиэлектролитов» в ИНХС РАН. Область научных интересов: химия высокомолекулярных соединений, экология, кинетика и катализ. Научная деятельность связана с исследованием кинетики и механизмов реакций радикальной полимеризации; синтезом, изучением физико-химических и прикладных свойств водорастворимых полимеров; исследованием процессов поликонденсации, приводящих к образованию биоцидных полимеров, синтезом фотохромных полимеров. Автор и соавтор трех монографий, более четырехсот научных публикаций и патентов. Президиумом РАН СССР удостоен премии имени С.В.Лебедева за 1984 год в области химии высокомолекулярных соединений, а также Государственной премии РФ за 1991 год в области науки и техники.



Малкандуев Юсуф Ахматович,

доктор химических наук, профессор, работает в Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова. Научная деятельность связана с разработкой методов получения катионных полиэлектролитов, исследованием свойств. Область научных интересов: химия высоких молекулярных соединений, водорастворимые полиэлектролиты, промышленная экология. Автор 2 монографий, 80 научных публикаций.

I SBN 5-94628-142-9



9 785946 281423